

УДК 537.226.33+620.181

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

О. Е. ФЕСЕНКО

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦИРКОНАТЕ СВИНЦА, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IV 1976)

В ^(1, 2) сообщалось об аномальном диэлектрическом и оптическом гистерезисе в кристаллах цирконата свинца PbZrO_3 и было показано, что гистерезис связан с индуцированными сильным электрическим полем фазовыми переходами. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых переходов, индуцированных электрическим полем, в интервале температур 20—160°С, выясняется симметрия и природа фаз.

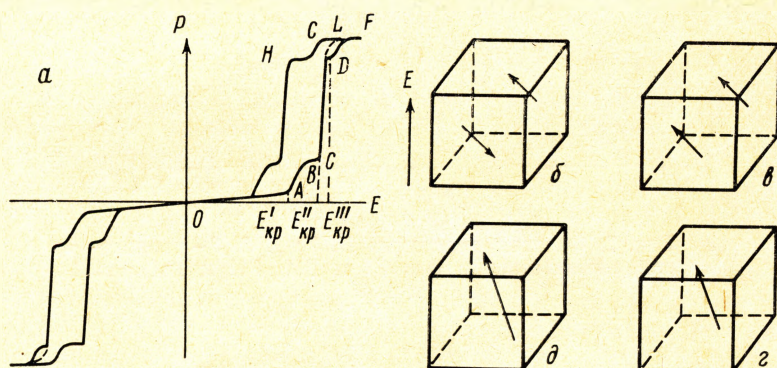


Рис. 1. а — зависимость диэлектрической поляризации от поля при $T=20^\circ\text{C}$; б — направления антиполяризации и поляризации в приведенной перовскитовой ячейке соответственно в фазах PI, PII, PαI и PαII

На основе оптических исследований и анализа зависимостей диэлектрической поляризации от поля, полученных на пятидесяти пластинчатых кристаллах цирконата свинца, нами установлено, что электрическое поле E , параллельное направлению $[210]$ в ромбической ячейке с параметрами $A=2a \sin \beta/2$, $B=4a \cos \beta/2$ и $C=2c$, где a , c и β — параметры приведенной ячейки, индуцирует при температуре 20°C не две фазы, как сообщалось в ^(1, 2), а, как видно из рис. 1а, три фазы: при $E=E_{\text{кр}}'$, $E=E_{\text{кр}}''$, и $E=E_{\text{кр}}'''$.

До первого фазового перехода, т. е. до $E_{\text{кр}}'$, смещения ионов свинца в направлении оси A той же ромбической ячейки антипараллельны. Схематически эта фаза, назовем ее PI, показана одной приведенной перовскитовой псевдокубической ячейкой на рис. 1б. На зависимости $P(E)$, показанной на рис. 1а, ей соответствует участок OA , где наблюдается линейный безгистерезисный рост поляризации.

При $E=E_{кр}'$ начинается фазовый переход, и подрешетка ионов, поляризованная под углом 135° к внешнему полю, переориентируется в противоположное направление, как показано на рис. 1в. Этот вывод следует из ^(1, 2) и рентгеноструктурных исследований Г. Е. Шаталовой и др., где наблюдалось исчезновение сверхструктурных линий при $E=E_{кр}'$. По данным этих исследований фаза, стабильная в интервале $(E_{кр}', E_{кр}'')$, характеризуется приведенной ячейкой с параметрами $a=c=4,1570 \pm 0,0002$ Å, $b=4,117 \pm 0,0002$ Å, $\beta=90^\circ 10' \pm 01'$, откуда следует, что истинная симметрия есть $mm2$, как это и предполагалось нами ранее ⁽³⁾. Назовем эту фазу PII.

В указанном интервале на зависимости $P(E)$ выделяются два участка: крутой, имеющий точку перегиба участок AB — нелинейный и необратимый и участок насыщения BC , напротив, обратимый и линейный. При помощи поляризационного микроскопа мы установили, что при $E=E_{кр}'$ появляются зародыши фазы PII с границами, параллельными плоскостям $\{100\}$ псевдокубической ячейки. При дальнейшем увеличении поля зародыши разрастаются, и кристалл под электродом претерпевает фазовый переход. В фазе PII наблюдаются 90° -ные домены с границами по плоскостям $\{100\}$, и 60° -ные домены с границами по $\{110\}$ псевдокубической ячейки.

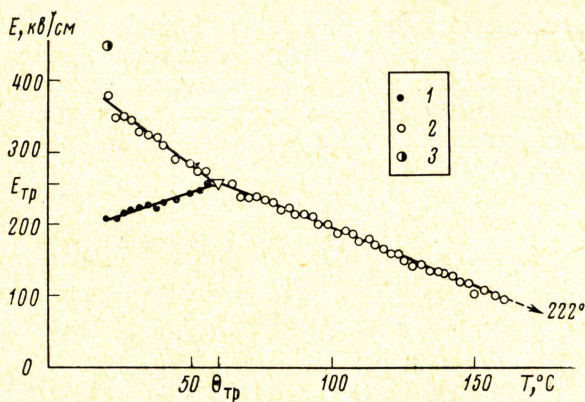


Рис. 2. Фазовая диаграмма E, T ; 1, 2, 3 — равновесия соответственно фаз PI и PII, PII и PэI, PэI и PэII

При $E=E_{кр}''$, как видно из рис. 1а, возникает новая фаза, которая, как было показано ^(2, 3), имеет тригональную симметрию $3m$. Обозначим ее PэI. Она показана на рис. 1г.

В поведении поляризации в интервале $(E_{кр}'', E_{кр}''')$ прослеживаются те же этапы, что и в интервале $(E_{кр}', E_{кр}'')$ с тем различием, что фазовый переход в PэI несколько резче, чем в PII. Оптически при $E_{кр}''$ наблюдается появление и последующее разрастание зародышей фазы PэI с плоскими межфазными границами. В фазе PэI наблюдаются домены с полярными осями, пересекающимися под углом около 70° , и доменными границами, параллельными плоскостям $\{100\}$ псевдокубических ячеек.

Третий фазовый переход при $E=E_{кр}'''$ (участок DF) на прямом ходе $P(E)$ наблюдается чрезвычайно редко. Вследствие этого он не был нами зафиксирован в ^(2, 3). Как правило, вместо участка DF наблюдается участок DLF , однако на обратном ходе $P(E)$ фазовый переход всегда отмечен аномальным участком GH ⁽²⁾. Измерения показали, что в этой фазе, обозначим ее PэII, величины двупреломления в плоскости $\{100\}$ и поляризации больше, чем в фазе PэI, соответственно на 0,002 и 5 мкм/см². Фаза

РэII обнаруживает симметричное погасание в скрещенных николях, как и фаза РэI. Доменная структура при фазовом переходе из РэI в РэII не изменяется. Это говорит о том, что точечная симметрия при этом фазовом переходе не изменяется и, следовательно, точечная симметрия фазы РэII также 3m. Итак, при $E = E_{кр}'''$ имеет место фазовый переход без изменения точечной симметрии, при котором, очевидно, происходит дополнительное смещение ионов вдоль телесной диагонали псевдокубической ячейки, что и показано на рис. 1d.

Учитывая результаты определения пространственных групп различных фаз $PbZrO_3$ (⁴, ⁵), а также результаты исследования твердых растворов $PbZrO_3-PbTiO_3$, согласно которым с ростом концентрации $PbTiO_3$ происходят те же структурные изменения, что и в $PbZrO_3$ в сильных электрических полях, представим последовательность индуцированных фазовых переходов в $PbZrO_3$ следующей схемой:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{PI} & E_{кр}' & \text{PII} & E_{кр}'' & \text{РэI} & E_{кр}''' & \text{РэII} \\ \hline \underbrace{Pba2} & & \underbrace{C2mm} & & \underbrace{R3c} & & \underbrace{R3m} \\ Z = 8 & & Z = 2 & & Z = 2 & & Z = 1 \end{array}$$

Зависимость критических полей от температуры показана на рис. 2. Она изучалась при нагревании кристалла по изотермическим петлям $P(E)$ на частоте 0,05 гц при амплитуде поля $E < E_{кр}'''$, так как при $E > E_{кр}'''$ кристаллы разрушались после нескольких циклов переключения. Электроды наносились на развитые грани (120) кристалла. При $T < \Theta_{тр}$ после измерений $P(E)$ кристалл всякий раз возвращался в исходную ориентацию. При $T > \Theta_{тр}$ кристалл под действием поля переориентировался так, что грани (120) становились (001). В соответствии с этим зависимости $P(E)$ левее $\Theta_{тр}$ снимались в поле, параллельном направлению [210], а правее $\Theta_{тр}$ — направлению [001].

Как видно из рис. 2, линия фазового равновесия $E_{кр}'(T)$ хорошо аппроксимируется прямой с $dE_{кр}'/dT = 1,33$ кв/(см·град), а $E_{кр}''(T)$ при $20^\circ \text{C} < T < \Theta_{тр}$ — прямой с $dE_{кр}''/dT = 2,6 - 2,9$ кв/(см·град). В точке $(E_{тр}, \Theta_{тр})$ линия фазового равновесия $E_{кр}'(T)$ обрывается: фазовый переход в фазу РэI при $T > \Theta_{тр}$ происходит, минуя фазу PII. Зависимость $E_{кр}''(T)$ в точке $(E_{тр}, \Theta_{тр})$ изменяет наклон: $dE_{кр}''/dT = -1,7$ кв/(см·град) при $T > \Theta_{тр}$. Исследования при температурах выше 160°C провести не удалось из-за большой проводимости кристаллов.

Мы установили, что критические поля индуцированных фазовых переходов не одинаковы даже для одного и того же кристалла в разных циклах переключения. От кристалла к кристаллу разброс $E_{кр}'$ при $T = 20^\circ \text{C}$ лежит в пределах 180 — 280 кв/см, $E_{кр}''$ — в интервале 300 — 380 кв/см. В связи с этим не является фиксированной и $E_{тр}$. Для пяти исследованных кристаллов $240 < E_{тр} < 300$ кв/см и $48^\circ \text{C} < \Theta_{тр} < 60^\circ \text{C}$. Полученная нами фазовая диаграмма представляет самостоятельный интерес, так как трехфазные точки на диаграммах E, T , по-видимому, ранее не наблюдались. Из нее следует также возможность существования, кроме двух уже известных (⁶), еще двух фазовых переходов в отсутствие поля: гипотетический фазовый переход из PI в PII при температуре ниже -160°C (⁷) и весьма вероятный фазовый переход из РэI в РэII вблизи 222°C — температуры перехода из PI в РэI. Обнаружение фазы РэII, стабильной при $E > E_{кр}'''$, ставит вопрос о том, какая из фаз РэI или РэII наблюдалась, например, в цирконате свинца вблизи 230°C в работе (⁶). Вероятно, авторы (⁶) наблюдали смесь фаз РэI и РэII.

Автор выражает искреннюю благодарность В. Г. Смотракову за предоставленные кристаллы и В. П. Сахненко за участие в обсуждении результатов.

Ростовский государственный
университет

Поступило
2 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Е. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, Сб.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тез. докл. VIII Всесоюзн. конфер.), ч. 1, Ужгород, 1974, стр. 144.
² О. Е. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, В. Г. Смотраков, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 39, 5, 959 (1975). ³ О. Е. Fesenko, V. G. Gavrilyatchenko, V. G. Smotrakov, Abstracts of the Third European Meeting on Ferroelectricity, EMF-3, Zurich, Switzerland, 1975.
⁴ F. Jona, G. Shirane et al., Phys. Rev. v. 105, 3, 849 (1957). ⁵ H. M. Barnett, J. Appl. Phys., v. 33, 4, 1606 (1962); C. Michel, J.-M. Moreau et al., Solid State Commun., v. 5, 865 (1969). ⁶ V. Tennery, J. Am. Ceram. Soc., v. 49, 483 (1966). ⁷ G. Shirane, E. Sawaguchi, A. Takeda, Phys. Rev., v. 80, 485 (1950).