

## ЭКРАНИРОВАНИЕ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА СВИНЦА

© В.Г.Гавриляченко, А.Ф.Семенчев, Е.Г.Фесенко

Научно-исследовательский институт физики,  
при Ростовском-на-Дону государственном университете  
344702 Ростов-на-Дону, Россия  
(Поступила в Редакцию 16 августа 1995 г.)

Сообщаются результаты экспериментальных исследований электропроводности кристаллов титаната свинца с различной доменной структурой, в том числе и однодоменных, из которых следует, что в них не образуются слои экранирования с металлической проводимостью. Полученные данные дают основание считать, что экранирование спонтанной поляризации в кристаллах титаната свинца осуществляется как зарядом поверхностных уровней, так и объемным зарядом свободных носителей и ионизированной примеси.

Один из основных выводов теории экранирования спонтанной поляризации  $P_s$  сегнетоэлектрических кристаллов состоит в том, что на торцах доменов должны возникать тонкие ( $\sim 10^{-7}$  см) двойные заряженные слои, образованные поверхностным зарядом  $P_s$  и локализованным в приповерхностном слое объемным зарядом ионизированных доноров (или акцепторов) либо свободных носителей, обеспечивающим экранирование  $P_s$ . Двойной заряженный слой, в котором присутствуют свободные носители, может иметь металлическую проводимость  $^{[1,2]}$  и даже сверхпроводимость  $^{[3]}$  из-за огромной концентрации свободных носителей заряда ( $n \sim 10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Повышенной проводимостью также должны обладать все «заряженные» доменные стенки, у которых не выполняется условие нуль-зарядности ( $\text{div} P \neq 0$ ).

Хорошую возможность для экспериментальной проверки выводов упомянутой теории дают кристаллы титаната свинца, в которых формируются разнообразные доменные конфигурации, а также может реализоваться монокристаллическое состояние без воздействия внешнего электрического поля  $^{[4-6]}$ .

Цель нашего исследования — выявить особенности электропроводности кристаллов титаната свинца с определенными типами доменной структуры и сделать заключение о механизме экранирования  $P_s$  в этих кристаллах.

# 1. Экспериментальные исследования и результаты

Для опытов использовались кристаллы титаната свинца, выращенные методом массовой кристаллизации в системе  $PbO-TiO_2-B_2O_3$  пластинчатого габитуса без видимых дефектов. Из этих кристаллов с помощью поляризационного микроскопа были отобраны такие, в которых изначально содержались доменные конфигурации, перспективные для целей исследования. Электроды из золота наносились на развитые грани методом катодного распыления, а сопротивление образцов измерялось методом вольтметра-амперметра с использованием электрометра В7-30 по двухэлектродной схеме в слабом поле, не превышающем  $10 V \cdot cm^{-1}$ .

На рис. 1 схематично изображены элементарные доменные конфигурации исследованных кристаллов. В первом ряду показаны  $180^\circ$  конфигурации: антипараллельная слоистая структура (1), конусообразный обратный домен (2), домен в виде усеченного конуса (3), встречные домены, разделенные сплошной зубчатой границей (4); во втором ряду  $90^\circ$  конфигурации без  $180^\circ$ , доменных стенок:  $a$ - $c$ -доменная слоистая структура (5),  $90^\circ$  клинья в  $c$ -домене (6),  $90^\circ$  клинья в  $a$ -домене (7),

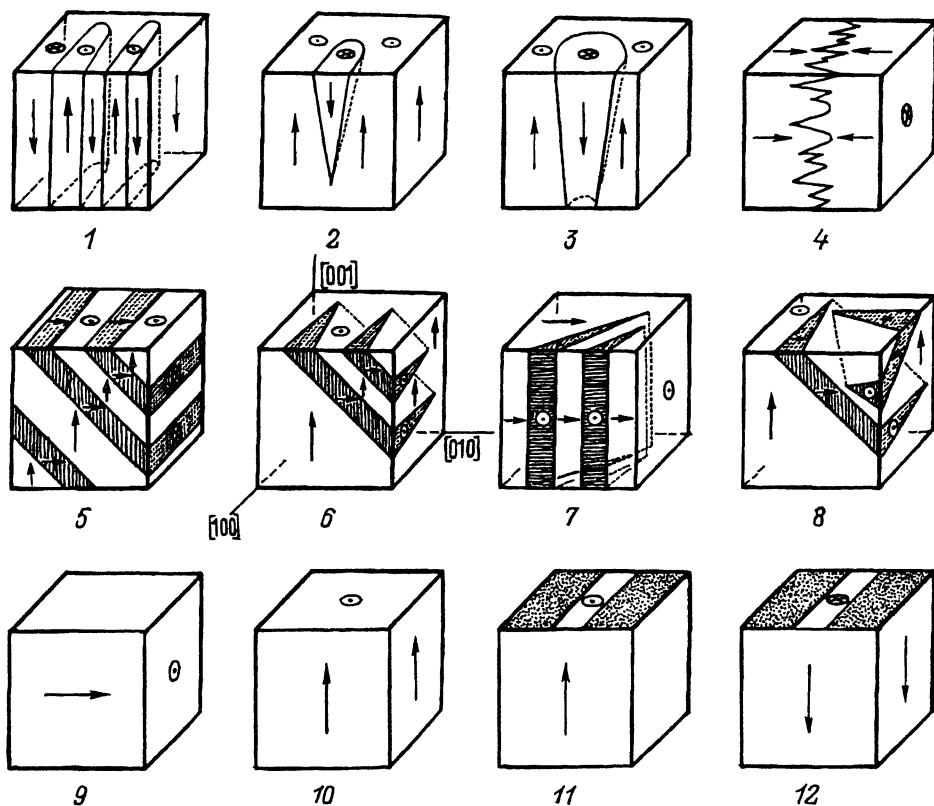


Рис. 1. Схематическое изображение элементарных доменных конфигураций исследования  $180^\circ$  (1-4),  $90^\circ$  (5-8) и монодомениных (9-12) кристаллов титаната свинца.

Стрелками указано направление  $P_z$ . На схемах 11,12 показаны планарные электроды на гранях (001).

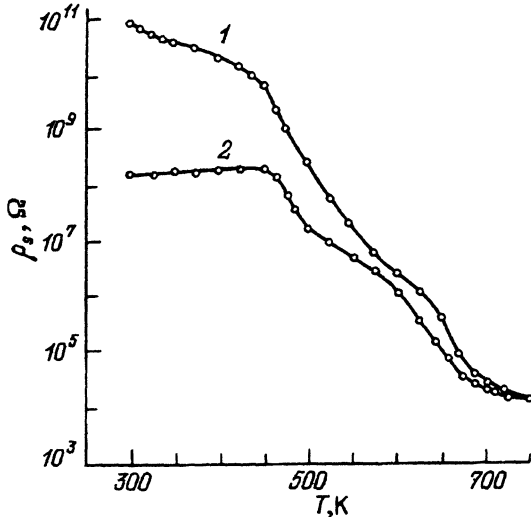


Рис. 2. Температурные зависимости удельного поверхностного сопротивления  $\rho_s$ .

1 — для грани, несущей положительный заряд  $P_s$ , 2 — для грани, несущей отрицательный заряд  $P_s$ .

пересечение  $90^\circ$  доменов в  $c$ -домене (8); в третьем ряду монодоменные конфигурации:  $a$ -доменная (9),  $c$ -доменная (10),  $c$ -доменный кристалл с планарными электродами на грани, несущей положительный заряд ( $+P_s$ ) (11), то же на грани ( $-P_s$ ) (12).

Монодоменные кристаллы были приготовлены по специальной методике. На первом этапе кристалл охлаждался из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую так, что в нем перемещалась одна плоская межфазная граница (023). Далее образовавшийся после фазового перехода полисинтетический двойник подвергался механическому воздействию так, чтобы нежелательная компонента двойника исчезала.  $180^\circ$  домены не возникали, если удельная объемная электропроводимость  $\sigma_v$  кристалла при температуре фазового перехода была не ниже  $10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , а скорость перемещения межфазной границы  $V_{ph}$  не превышала  $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  [5,6]. Electrodes наносились на кристаллы после процедуры монодоменизации, зазор между планарными электродами составлял  $(2-5) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ .

Измерения при комнатной температуре показали, что кристаллы с доменными конфигурациями типа 1,2 и 5-8 (рис. 1) имеют  $\sigma_v \approx 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , типа 3,4 —  $\sigma_v \approx (1-5) \cdot 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , типа 9, 10 —  $\sigma_v \approx 10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Поверхностная проводимость  $c$ -доменных кристаллов (11,12 на рис. 1) измерялась в интервале температур 350–770 К. На рис. 2 приведены типичные температурные зависимости удельного поверхностного сопротивления  $\rho_s$  граней кристалла с зарядом  $+P_s$  и  $-P_s$ . Видно, что  $\rho_s$  грани с зарядом  $-P_s$  при комнатной температуре примерно на три порядка меньше, чем грани с зарядом  $+P_s$  и не зависит от температуры в интервале 300–450 К. При более высокой температуре  $\rho_s$  уменьшается и вблизи точки Кюри ( $T_C = 765 \text{ K}$ ) практически не отличается от  $\rho_s$  грани с зарядом  $+P_s$ .

## 2. Обсуждение результатов

Результаты исследований показывают, что полидоменные кристаллы имеют несколько повышенную электропроводность по сравнению с монодоменными. В кристаллах с доменной структурой, изображенной схематически на рис. 1 (1, 2 и 5-8), повышенная электропроводность, по-видимому, обусловлена локальными искажениями зонной структуры кристалла в области доменных стенок, связанными со скоплением вблизи них дефектов кристаллической структуры. Дефекты могут служить ловушками для зарядов, экранирующих заряд  $P_s$  [2,5]. Ожидаемого существенного увеличения электропроводности вдоль «заряженных» доменных стенок [3], проходящих через весь кристалл от электрода к электроду (схемы 3 и 4 на рис. 1), не обнаружено, однако она выше на порядок по сравнению с предыдущим случаем. Вследствие малого наклона границ обратных доменов к полярной оси поверхностная плотность заряда, необходимая для экранирования отличного от нуля заряда  $P_s$  на «заряженных» стенках, очевидно, незначительна. Кроме того, в кристаллах титаната свинца по обе стороны от границы обратных доменов  $P_s$  ориентируется, как правило, по типу «голова к голове» [5,6]. Поскольку обратные домены формируются при фазовом переходе и при этой температуре кристаллы титаната свинца имеют проводимость  $p$ -типа, то граница между обратными доменами должна быть обеднена основными носителями заряда (дырками), и экранирование  $P_s$  осуществляется ионизированными акцепторами, предположительно вакансиями по свинцу [6]. Сильное поле в слое экранирования вызывает электрооптический эффект, благодаря которому «заряженные» доменные стенки в кристаллах титаната свинца хорошо видны в поляризованном свете. Эффективная толщина слоя экранирования при комнатной температуре, оцененная при помощи поляризационного микроскопа, лежит в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  см в зависимости от угла наклона доменной стенки к полярной оси ( $0.5$ – $4^\circ$ ).

Рассмотрим теперь результаты исследования монодоменных кристаллов, в которых экранирующие заряды располагаются у граней, перпендикулярных полярной оси, и их поверхностная плотность должна быть равной  $P_s$ . Измерения поверхностной проводимости  $c$ -доменных кристаллов показали, что на грани, несущей заряд  $-P_s$ , поверхностная проводимость примерно на семь порядков, а на грани, несущей заряд  $+P_s$ , на десять порядков ниже той, которую можно было бы ожидать при наличии слоев экранирования с металлической проводимостью с предполагаемой толщиной порядка  $10^{-7}$  см [1]. Исходя из этого, можно предположить, что у грани, несущей заряд  $+P_s$ , экранирующий заряд создается объемным зарядом ионизированных акцепторов, область которого обеднена основными носителями заряда. У противоположной грани экранирующий заряд дырок в основном локализован на поверхностных уровнях и частично дополняется приповерхностным объемным зарядом дырок. Последний и определяет более высокую проводимость вдоль грани, несущей заряд  $-P_s$ . Независимость поверхностной проводимости этой грани в интервале температур 300–450 К отражает тот факт, что концентрация носителей заряда в приповерхностном слое при этих температурах много больше, чем в объеме кристалла. При нагревании кристалла в данной схеме эксперимента поверхностная проводимость шунтируется объемной

проводимостью, вклад которой начинает проявляться в области температур выше 450 К. Температурная зависимость проводимости грани, несущей заряд  $+P_s$ , очевидно, обусловлена объемной проводимостью кристалла.

Результаты исследований электропроводности кристаллов титаната свинца подтверждают предположение о механизме экранирования  $P_s$  при фазовом переходе, предложенном на основании анализа формирования доменной структуры в этих кристаллах [5,6]. Суть его состоит в следующем. В параэлектрической фазе захваченные на поверхностные уровни основные носители заряда (дырки) создают у поверхности электрическое поле, направленное внутрь кристалла. При образовании плоской межфазной границы, ориентированной, например, по (023), у грани кристалла, составляющей острый угол с межфазной границей (в области сегнетофазы), этим полем индуцируется сегнетофаза с направлением  $P_s$  от грани кристалла к межфазной границе. Заряд  $-P_s$  экранируется дырками на поверхностных уровнях, а выходящий на межфазную границу заряд  $+P_s$  — ионизированными акцепторами. Такое положение сохраняется, и  $180^\circ$  домены не возникают, если  $V_{ph} \lesssim 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . При  $V_{ph} > 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  квазистационарный процесс экранирования нарушается, на что указывает появление обратных доменов. Снижение проводимости кристалла при фазовом переходе, например, легированием действует подобно росту  $V_{ph}$ .

Таким образом, полное внутреннее экранирование  $P_s$  в кристаллах титаната свинца осуществляется при определенных условиях фазового перехода, с одной стороны, свободными носителями заряда и, с другой стороны, зарядом ионизированных акцепторов, в результате чего формируется доменная структура без  $180^\circ$  доменных стенок. Это состояние устойчиво и сохраняется при охлаждении кристалла до комнатной температуры.

### Список литературы

- [1] Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк Н.Ф. ФТТ, **10**, 1, 135 (1968).
- [2] Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М. (1976). 408 с.
- [3] Головашкин А.И., Горелик В.С., Гуро Г.М. и др. Препринт ФИАН № 92, М. (1989).
- [4] Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф., Юфатова С.М. ФТТ **27**, 4, 1194 (1985).
- [5] Fesenko E.G., Gavrilyatchenko V.G., Semenchov A.F. Ferroelectrics **100**, 1, 195 (1989).
- [6] Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Семенчев А.Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону (1990). 192 с.