

Ферроидные свойства второго порядка одноосного сегнетоэлектрика $Pb_5Ge_3O_{11}$

© Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: elf@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2001 г.)

Экспериментально подтверждено теоретически обоснованное ранее наличие ферробиеластических свойств (ферроидных свойств второго порядка) в кристаллах "чистого" одноосного сегнетоэлектрика германата свинца. Монодоменизация образцов осуществлялась при охлаждении через точку Кюри приложением одноосных механических напряжений, соответствующих комбинации механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ или $\sigma_{22}\sigma_{23}$. Рассматривается макроскопический механизм этого явления.

Как известно, ферроик второго порядка можно определить как кристалл, который может пребывать в двух или более ориентированных состояниях и переходить из одного состояния в другое под действием комбинации двух сил (полей), приложенных в определенных кристаллографических направлениях [1,2]. С точки зрения симметрии возможно проявление ферроидных свойств второго порядка в кристаллах-ферроиках первого порядка. В работах [3–7] нами были рассмотрены ферроэластоэлектрические (сегнетоэластоэлектрические) свойства сегнетоэлектриков. Симметричный анализ показывает, что большинство сегнетоэлектрических фазовых переходов должны быть одновременно и ферробиеластическими (сегнетобиеластическими) фазовыми переходами, а, следовательно, домены в таких сегнетоэлектриках-ферробиеластиках должны переключаться не только электрическим полем, но и под действием комбинации двух приложенных одновременно механических напряжений. Объектом исследований ферробиеластических свойств сегнетоэлектрических кристаллов очевидно могут служить "чистые" одноосные сегнетоэлектрики, не обладающие сегнетоэластическими свойствами. Одними из наиболее подходящих в этом плане являются кристаллы германата свинца ($Pb_5Ge_3O_{11}$), в которых в отличие от других одноосных сегнетоэлектриков существует возможность непосредственного наблюдения доменной структуры с помощью поляризационного микроскопа.

В результате сегнетоэлектрического фазового перехода $\bar{6} \rightarrow 3$ в кристалле германата свинца могут возникнуть два ориентационных состояния $S1$ и $S2$, представляющие собой 180° , отличающиеся знаками оптической активности домены. С точки зрения симметрии такой переход должен быть одновременно ферроэластоэлектрическим и ферробиеластическим, поскольку при переходе спонтанно возникают новые компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов d и тензора коэффициентов упругой податливости s . Тензоры спонтанных пьезоэлектрических и упругих постоянных для ориентацион-

ного состояния $S1$ имеют вид

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & s_{14} & -s_{25} & 0 \\ 0 & 0 & -s_{14} & s_{25} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2s_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2s_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Соответствующие тензоры для ориентационного состояния $S2$ можно получить, умножив (1) и (2) на -1 .

Используя эти тензоры и записав разложение термодинамического потенциала Φ для каждого из доменов, можно найти разницу энергий $\Delta\Phi$, возникающую между ними при действии внешних электрических полей и механических напряжений.

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & -2P_3E_3 - 4d_{123}E_1\sigma_{23} - 4d_{113}E_1\sigma_{13} - 4d_{113}E_2\sigma_{23} \\ & + 4d_{123}E_2\sigma_{13} - 2d_{311}E_3\sigma_{11} - 2d_{311}E_3\sigma_{22} - 2d_{333}E_3\sigma_{33} \\ & - 4s_{1123}^E\sigma_{11}\sigma_{23} + 4s_{2213}^E\sigma_{11}\sigma_{13} + 4s_{1123}^E\sigma_{22}\sigma_{23} \\ & - 4s_{2213}^E\sigma_{22}\sigma_{13} - 8s_{2213}^E\sigma_{23}\sigma_{12} - 8s_{1123}^E\sigma_{13}\sigma_{12} \dots, \quad (3) \end{aligned}$$

где P_3 — компоненты вектора спонтанной поляризации, d_{ikl} — спонтанные пьезоэлектрические коэффициенты, s_{ijkl}^E — спонтанные коэффициенты упругой податливости, измеренные при постоянном электрическом поле E .

Выражение (3) показывает, что при наложении на кристалл электрического поля E_3 , одной из комбинаций электрического поля и механического напряжения $E_1\sigma_{23}$, $E_1\sigma_{13}$, $E_2\sigma_{23}$, $E_2\sigma_{13}$, $E_3\sigma_{11}$, $E_3\sigma_{22}$, $E_3\sigma_{33}$, или комбинаций двух механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{23}$, $\sigma_{11}\sigma_{13}$, $\sigma_{22}\sigma_{23}$, $\sigma_{22}\sigma_{13}$, $\sigma_{23}\sigma_{12}$, $\sigma_{13}\sigma_{12}$ возникает разница в энергиях между двумя ориентационными состояниями $S1$ и $S2$. При этом, переходя в состояние с наименьшей энергией, макроскопически кристалл должен монодоменизироваться.

В настоящей работе экспериментально исследовались возможности монодоменизации кристаллов германата свинца за счет его ферробизэластических свойств комбинациями механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $\sigma_{22}\sigma_{23}$.

1. Методика эксперимента

Осуществляя ферробизэластическое переключение в кристаллах кварца, Айзу [1] использовал одноосные механические напряжения, приложенные вдоль направления [011] под углом 45° к оси Z , поскольку в этом случае тензор напряжений кристалла содержит ненулевые компоненты σ_{22} , σ_{23} , σ_{32} , σ_{33} и именно комбинация напряжений σ_{22} и σ_{23} осуществляет переключение доменов.

Такой же принцип получения комбинаций двух механических напряжений использовался и в настоящей работе при исследовании ферробизэластических свойств германата свинца. Рассмотрим его более детально.

Допустим, что на кристалл действует однородное механическое напряжение вдоль направления, которое определяется произвольным единичным вектором \mathbf{I} . Пусть σ — величина этого механического напряжения. Тогда компоненты тензора напряжений кристалла будут равны [8].

$$\sigma_{ij} = l_i l_j \sigma \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (4)$$

где l_i, l_j — компоненты вектора \mathbf{I} . Таким образом, тензор напряжений будет иметь вид

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} l_1^2 \sigma & l_1 l_2 \sigma & l_1 l_3 \sigma \\ l_2 l_1 \sigma & l_2^2 \sigma & l_2 l_3 \sigma \\ l_3 l_1 \sigma & l_3 l_2 \sigma & l_3^2 \sigma \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Изменяя направление приложения одноосного механического напряжения σ , можно изменять вид тензора напряжений кристалла, создавая таким образом различные комбинации напряжений.

В данной работе исследовались ферробизэластические свойства кристалла германата свинца при воздействии на него комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $\sigma_{22}\sigma_{23}$. В этом случае одноосные механические напряжения σ должны быть направлены под углом α к оси Z в плоскостях XZ или YZ соответственно, а их величины определяются следующими выражениями:

$$\sigma_{11}\sigma_{13} = (\cos^3 \alpha \sin \alpha) \sigma^2, \quad (6)$$

$$\sigma_{22}\sigma_{23} = (\cos^3 \alpha \sin \alpha) \sigma^2. \quad (7)$$

При этом максимальный эффект достигается при $\alpha = 60^\circ$, когда $\sigma_{11}\sigma_{13} = \sigma_{22}\sigma_{23} \approx 0.325\sigma^2$.

В настоящей работе использовались выращенные методом Чохральского монокристаллы германата свинца, из которых вырезались пластинки толщиной ~ 3 mm перпендикулярно сегнетоэлектрической оси Z . Для обеспечения возможности поляризационно-оптических наблюдений 180° доменов полученные пластинки полировались, а затем разрезались на прямоугольные бруски

с гранями, перпендикулярными кристаллофизическим X - и Y -направлениям (X - и Y -срезы). Для получения граней, перпендикулярных одноосному механическому сжатию, создававшему комбинации механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ или $\sigma_{22}\sigma_{23}$, делались "косые" X - и Y -срезы, нормали к которым составляли угол 60° с осью Z , как это было определено выше. Эксперименты по ферробизэластическому переключению доменов в кристаллах кварца свидетельствуют, что при комнатной температуре одноосные механические напряжения сжатия, которые необходимо приложить для переключения доменов достаточно велики ($\sim 5 \cdot 10^8$ Pa [1,9]). С учетом этого факта в настоящей работе изучение ферробизэластических свойств кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ проводилось при их охлаждении через точку Кюри (450 К).

Специально сконструированный держатель позволял прикладывать к образцу одноосные механические напряжения сжатия, электрические поля, а также обеспечивать нагрев образцов до нужной температуры и их охлаждение с заданной скоростью. Перед проведением каждого эксперимента в кристаллодержателе проводилась термическая обработка образцов путем их отжига при $T \sim 600$ К. Затем к образцам прикладывалось электрическое поле либо одноосные механические напряжения сжатия ($\sim 5 \cdot 10^7$ Pa), и кристалл охлаждался, проходя через точку Кюри. После охлаждения до комнатной температуры внешние воздействия снимались, образец извлекался из кристаллодержателя и его доменная структура изучалась с помощью поляризационного микроскопа.

В качестве электродов использовалась тонкая свинцовая фольга, плотно прикатанная к граням образца при помощи трансформаторного масла. При необходимости фольга легко могла быть удалена без повреждения полированной поверхности кристалла.

2. Результаты и их обсуждение

При охлаждении образцов кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ через точку Кюри без наложения каких-либо внешних воздействий в них возникает полидоменная структура, что характерно для большинства сегнетоэлектриков. Эта структура состоит из большого числа очень мелких антипараллельных доменов, ширина которых, по данным [10], для кристаллов германата свинца составляет $\sim 2-3 \cdot 10^{-6}$ m. Такие мелкие домены неразличимы оптически в поляризационном микроскопе. Приложение к кристаллу электрического поля E_3 при охлаждении и наблюдение Z -среза при комнатной температуре показывают монодоменизацию образца за счет его сегнетоэлектрических свойств. В зависимости от направления электрического поля без изменения ориентации образца кристалл германата свинца может выглядеть светлым или темным, если угол между плоскостями поляризации анализатора и поляризатора составляет $\gamma = 90^\circ \pm \rho d$, где d — толщина образца, ρ — удельное вращение плоскости поляризации светового пучка. Такое поведение обусло-

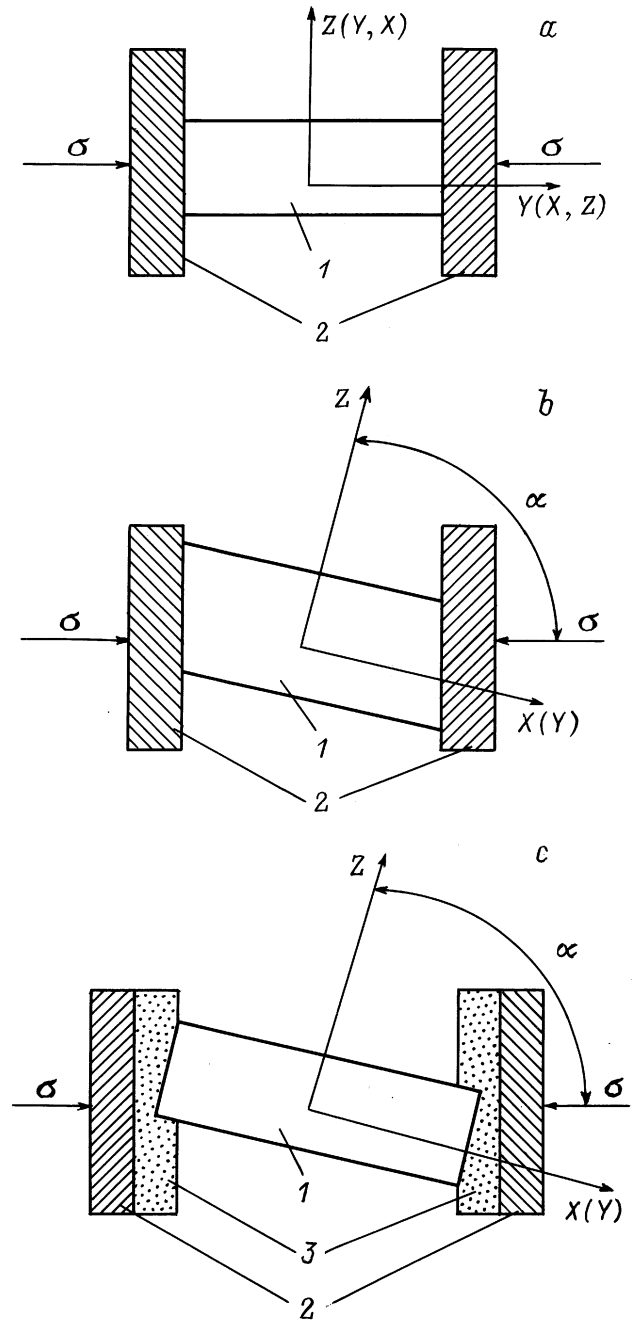
влено различными знаками ρ для доменов с различной ориентацией вектора \mathbf{P}_s .

Исследование образцов X -, Y - или Z -срезов, к которым прикладывались одноосные механические напряжения сжатия σ_{11} , σ_{22} или σ_{33} (геометрия эксперимента показана на рисунке, часть *a*), показало, что после охлаждения через точку Кюри такие образцы при комнатной температуре, согласно данным оптического наблюдения, являются полидоменными. Это указывает на отсутствие влияния соответствующих механических напряжений на доменную структуру германата свинца.

Совершенно иначе ведут себя "косые" срезы (получение которых описано выше). При геометрии эксперимента, показанной на рисунке, часть *b*, после охлаждения ниже точки фазового перехода образцы при $t = 20^\circ\text{C}$ показывали в поляризационном микроскопе монодоменное состояние, свидетельствуя о том, что действие комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $\sigma_{22}\sigma_{23}$ действительно эквивалентно действию электрического поля вдоль сегнетоэлектрической оси Z , что также следует и из феноменологического рассмотрения и доказывает наличие ферробизластических свойств у кристаллов германата свинца.

Недостатком описанной выше геометрии эксперимента является невозможность изменения знака комбинаций механических напряжений без использования механических напряжений растяжения. В связи с этим в экспериментах использовались также образцы X - и Y -срезов. Для создания в них комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ или $\sigma_{22}\sigma_{23}$ образцы устанавливались в кристаллодержателе так, чтобы ось Z составляла угол 60° с направлением приложения одноосного механического напряжения (геометрия эксперимента показана на рисунке, часть *c*). При этом, чтобы уменьшить возникающие неоднородные механические напряжения, между давящими поверхностями кристаллодержателя устанавливались прокладки из фторопласта IV толщиной 2 мм. При использовании такой методики, меняя угол установки α на $-\alpha$ можно было осуществлять изменение знака комбинаций механических напряжений на $-\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $-\sigma_{22}\sigma_{23}$ без приложения к образцу механических напряжений растяжения. Эксперименты показали, что несмотря на несколько упрощенную методику, изменение угла α на $-\alpha$ при охлаждении кристалла через точку Кюри, действительно приводит к возникновению монодоменного состояния, но уже с противоположным направлением \mathbf{P}_s (наблюдения производились при неизменной ориентации кристалла относительно микроскопа).

Изложенные выше результаты по монодоменизации подтверждаются также измерениями пьезоэлектрического отклика кристаллов германата свинца в направлении полярной оси, который исследовался путем наложения механического напряжения сжатия σ_{33} и последующего резкого снятия нагрузки с измерением возникающего при этом заряда (статический метод измерения пьезомодуля). Для кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, которые охлаждались ниже точки Кюри без внешних воздействий или под



Различные геометрии экспериментов с образцами монокристаллов германата свинца. (a) — приложение одноосных сжимающих напряжений σ_{22} (σ_{11} или σ_{33}), (b) — "косые" срезы для получения эквивалентных комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ ($\sigma_{22}\sigma_{23}$), (c) — X -(Y)-срезы под углом α к направлению давления. 1 — кристалл, 2 — давящие поверхности, 3 — фторопластовые прокладки.

действием механических напряжений σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} , этот отклик незначителен, что указывает на некоторую униполярность кристаллов, по-видимому, обусловленную ростовыми дефектами. В то же время образцы, охлажденные в поле E_3 или под действием комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $\sigma_{22}\sigma_{23}$, демонстриру-

ют наличие существенного пьезоэлектрического отклика (более чем на порядок превосходящего отклик в предыдущем случае), знак которого изменяется при изменении знака внешнего воздействия, приложенного выше точки Кюри.

Эксперименты показывают, что если температура образца значительно ниже температуры Кюри, то приложение к образцам $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ комбинаций механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13}$ и $\sigma_{22}\sigma_{23}$ величиной до $8 \cdot 10^{14} \text{ Pa}^2$ не вызывает ферробизластического переключения доменов. Лишь при температуре 448 К (на 2° ниже T_c) длительное ($\sim 60 \text{ min}$) действие комбинации механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{13} = 18 \cdot 10^{14} \text{ Pa}$, равно как и $\sigma_{22}\sigma_{23}$, приводит к возникновению в образцах крупных монодоменных областей, которые имеют вид полос, что не характерно для формы обычных сегнетоэлектрических доменов в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$.

Макроскопический механизм ферробизластического переключения кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ можно в первом приближении представить следующим образом. Одно из механических напряжений, которое входит в комбинацию $\sigma_{11}\sigma_{13}$ или $\sigma_{22}\sigma_{23}$, приводит к возникновению в кристалле деформаций, имеющих в соответствии со знаками коэффициентов упругой податливости различные знаки для различных 180° доменов. Вторая компонента механического напряжения вызывает переключение таких доменов, подобно тому как это имеет место в сегнетоэластиках. Аналогичным образом, по-видимому, должно осуществляться и переключение комбинациями механических напряжений $\sigma_{11}\sigma_{23}$, $\sigma_{22}\sigma_{13}$, $\sigma_{23}\sigma_{12}$, $\sigma_{13}\sigma_{12}$.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что сегнетоэлектрический кристалл $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ действительно обладает ферробизластическими свойствами, которые могут быть использованы в частности для монодоменизации монокристаллических образцов германата свинца без наложения электрического поля.

Авторы выражают благодарность Линнику В.Г. за любезно предоставленные им для экспериментов высококачественные монокристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$.

Список литературы

- [1] K. Aizu. J. Phys. Soc. Jap. **34**, 1, 121 (1973).
- [2] R.E. Newnham, L.E. Cross. Mat. Res. Bull. **9**, 1021 (1974).
- [3] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. ФТТ **39**, 9, 1634 (1997).
- [4] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. Укр. физ. журн. **43**, 2, 243 (1998).
- [5] E.F. Dudnik, A.I. Kushnerov, V.M. Duda. Mat. Res. Innovat. **2**, 5, 309 (1999).
- [6] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. Укр. физ. журн. **44**, 10, 1277 (1999).

- [7] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. ФТТ **42**, 1, 133 (2000).
- [8] М.А. Акивис, В.В. Гольдберг. Тензорное исчисление. Наука, М. (1969). 351 с.
- [9] Г.Д. Мансфельд, Р. Бессон, П. Гуззо. ФТТ **39**, 2, 290 (1997).
- [10] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, V.V. Letuchev, E.L. Romyantsev, A.L. Subbotin. Ferroelectrics **98**, 341 (1989).