

- [1] Долгих В.А., Демина Л.А., Стефанович С.Ю. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 21, 3, 469 (1985).
- [2] Foldvari I., Scripsick M.P., Halliburton L.E., Peter A. J. Appl. Phys. 71, 11, 5465 (1992).
- [3] Долгих В.А., Поповкин Б.А. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 14, 4, 748 (1978).
- [4] Акимов С.В., Горбенко В.М., Гржегоржевский О.А. Сб. Активные диэлектрики. ДГУ (1984). С. 113–125.
- [5] Куча В.В., Хомич А.В., Кравченко В.Б. Изв. АН СССР. Неорган. материалы 20, 2, 314 (1984).
- [6] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. М. (1982). 630 с.

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ УПРОЧНЕНИИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КРИСТАЛЛАХ PbZrO_3 , УТОНЬШЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

© О.Е.Фесенко

Научно-исследовательский институт физики,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
(Поступило в Редакцию 14 августа 1995 г.)

Ранее [1,2] нами было показано, что фазовые переходы в PbZrO_3 , индуцированные сильным электрическим полем, возможны только в тонких кристаллах, так как только такие кристаллы обладают высокой электрической прочностью. Это обстоятельство, а также трудности извлечения тонких кристаллов из застывшего после выращивания расплава препятствуют исследованию фазовых переходов в очень сильных полях.

В связи с этим методически важно показать, что утоньшение химическим травлением придает кристаллу высокую электрическую прочность. Научной целью работы являются поиск размерных эффектов в кристаллах толщиной 1–2 μm и проверка возможности существования в PbZrO_3 сегнетоэлектрической (СЭ) тетрагональной фазы с пр. гр. $R4mm$, наблюдаемой в цирконате-титанате свинца (ЦТС).

Кристаллы PbZrO_3 были выращены из системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbZrO}_3$ методом спонтанной кристаллизации. Для травления подбирались образцы толщиной 40 μm , электрическая прочность которых не превышала 250 kV/cm, что недостаточно для индуцирования СЭ-фаз $R3m$ и $R3c$. Травление производилось в 50% растворе H_3PO_4 при 60 °С. Толщина травленных кристаллов определялась по оптической разности хода. Полученные образцы имели грани с зеркальным качеством поверхности и толщину 1–2 μm . Избирательного травления на гранях, перпендикулярных ромбической оси C (предполагаемого в [3] направления спонтанной поляризации) не наблюдалось, что подтверждает правильность выбора пр. гр. $Pbma$ для низкотемпературной фазы PbZrO_3 в согласии с [4], а не $Pba2$, как это считалось ранее [3].

Электрическая прочность образцов, утоньшенных до $1 \mu\text{m}$, достигала 2000 kV/cm , что означает ее восьмикратное увеличение в результате травления. Эта величина также превосходит максимальную электрическую прочность в 1300 kV/cm , измеренную на кристаллах толщиной $3 \mu\text{m}$, не подвергавшихся травлению. С другой стороны, значение в 2000 kV/cm примерно на 25% ниже в сравнении с рассчитанным путем экстраполяции эмпирической формулы электрической прочности [2]

$$E_{br} = E_0 d^\alpha, \quad (1)$$

где E_{br} — поле электрического пробоя (в kV/cm), $E_0 = 2706.4 \text{ kV/cm}$, d — толщина в диапазоне от 3 до $80 \mu\text{m}$, $\alpha = -0.58$.

Формула (1) справедлива для кристаллов, не подвергавшихся травлению. Качество травленной поверхности несколько ухудшается по сравнению с естественными гранями, образовавшимися в результате роста. Об этом свидетельствуют недавно опубликованные данные эллипсометрических измерений [5] о наличии неоднородных поверхностных слоев толщиной $100\text{--}200 \text{ \AA}$ в травленных кристаллах титаната бария и керамике на основе ЦТС. Вышеотмеченное двадцатипятипроцентное расхождение с формулой (1), вероятнее всего, объясняется образованием этих слоев.

Фазовые переходы в утоньшенных кристаллах наблюдались при помощи поляризационного микроскопа при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Напряжение, индуцирующее фазовый переход, составляло от 25 до 80 V . В образцах толщиной более $1.5 \mu\text{m}$ наблюдалась следующая последовательность индуцированных фазовых переходов: $Pbma \rightarrow Cm2m \rightarrow R3m \rightarrow R3c$. В кристаллах тоньше $1.5 \mu\text{m}$ переходы происходили по схеме: $Pbma \rightarrow R3m \rightarrow R3c$, в которой отсутствовал переход $Pbma \rightarrow Cm2m$. Этот размерный эффект может быть истолкован как существование трехфазной точки ($Pbma, Cm2m, R3m$) на фазовой диаграмме поле фазового перехода–толщина кристалла при 20°C и $d = 1.5 \mu\text{m}$. На фазовой T,E-диаграмме, полученной с использованием кристаллов толщиной $3\text{--}10 \mu\text{m}$, фазы $Pbma, Cm2m$ и $R3m$ сосуществуют при 60°C [2]. Так что обнаруженный эффект соответствует сдвигу трехфазной точки на 40°C .

Мы склонны связать этот эффект с процессами минимизации упругих напряжений, возникающих при состыковке кристаллических решеток сосуществующих фаз. В момент появления зародыша индуцированной СЭ-фазы $R3m$ наблюдается перестраивание 60° двойников. В тонких кристаллах таких изменений меньше, а при толщинах, близких к $1.5 \mu\text{m}$, двойниковая структура не претерпевает изменений при начале фазового перехода. Это свидетельствует о том, что при толщине менее $1.5 \mu\text{m}$ механические напряжения становятся меньше величины 50 kg/cm [6], вызывающей реориентацию 60° двойника. Прекращение движения двойников влечет за собой уменьшение диэлектрических потерь и снижение поля фазового перехода в фазу $R3m$ и в конечном итоге его совпадение с полем фазового перехода в фазу $Cm2m$.

Нам не удалось индуцировать тетрагональную фазу в PbZrO_3 полем 2000 kV/cm . Однако вышеописанное смягчение механических условий состыковки решеток на границе фаз повышает шансы индуцировать новые фазы при использовании еще более тонких и электрически проч-

ных кристаллов. Ослабление механических напряжений особенно важно для индуцирования тетрагональной фазы $P4mm$, так как ожидаемая величина ее спонтанной деформации выше, чем в других индуцированных фазах $PbZrO_3$.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № NRS000).

Список литературы

- [1] Фесенко О.Е. ДАН СССР **229**, 5, 1109 (1976).
- [2] Фесенко О.Е., Колесова Р.В., Синдеев Ю.Г. ФТТ **21**, 4, 1152 (1979).
- [3] Iona F., Shirane G., Mazzi F. and Pepinsky R. Phys. Rev. **105**, 3, 849 (1957).
- [4] Fujishta H., Shiozaki Y., Ashiwa N., Sawagushi E. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 11, 3583 (1982).
- [5] Trolier-McKinstry S. Thinned ferroelectric crystals and ceramics. Abstracts of the ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF). USA. Pennsylvania. University Park. the Pennsylvania State University (Aug. 7-10 1994). P. 50.
- [6] Fesenko O.E., Smotrakov V.G. Ferroelectrics **12**, 1-4, 211 (1976).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, Д.К.Нельсон,
Ю.С.Грушко,* С.Н.Колесник,* В.Н.Згонник,**
Л.В.Виноградова,** Л.А.Федорова**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
Российской академии наук,
188350 Гатчина, Россия

** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 22 августа 1995 г.)

В работе [1] мы сообщили о наблюдении тонкой структуры оптического спектра молекул фуллерена C_{70} , помещенных в кристаллические матрицы некоторых органических кристаллов. Было показано, что узколинейчатые спектры в этих системах возникают вследствие эффекта Шпольского [2]. Однако отличием системы фуллерен-кристаллическая матрица от традиционных систем Шпольского является то обстоятельство, что молекула фуллерена в силу своих сравнительно больших размеров замещает, по-видимому, не отдельную молекулу растворителя [2], а целый фрагмент кристаллической решетки-матрицы, например элементарную ячейку, состоящую из нескольких молекул. Такой вывод можно сделать из сопоставления размеров молекулы фуллерена C_{70} (сфероида с осями $6.9 \times 7.8 \text{ \AA}$) [3] с размером элементарной ячейки кристалла-матрицы толуола, имеющего ромбическую