

## Размерный эффект в изометрических кристаллах $\text{PbTiO}_3$

© В.Г. Гавриляченко, В.Д. Комаров\*, А.В. Лейдерман\*\*, Е.Г. Фесенко\*

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\*Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

\*\*Physics Department, University of Puerto Rico at Mayaguez,  
00680, US

(Поступила в Редакцию 19 февраля 1998 г.)

Исследованы фазовые переходы  $Pm\bar{3}m \rightleftharpoons P4mm$  и формирование доменной структуры в изометрических кристаллах  $\text{PbTiO}_3$  с размерами 5–50  $\mu\text{m}$ . Фазовый переход характеризуется высокой скоростью и образованием единственной плоской межфазной границы  $\{023\}$ . Обнаружен размерный эффект: в кристаллах с размерами ниже критического (около 20  $\mu\text{m}$ ) прекращается формирование  $90^\circ$  доменов и в согласии с выводами феноменологической теории вдвое увеличивается температурный гистерезис фазового перехода.

Особенности фазовых переходов первого рода и формирующейся при них доменной структуры в значительной мере определяют характерные физические свойства сегнетоэлектрических кристаллов, и поэтому их исследования приобрели первостепенное значение в физике фазовых переходов и в сегнетоэлектрическом материаловедении. Эти особенности, как показано [1–3], при исследовании протяженных пластинчатых кристаллов  $\text{PbTiO}_3$  определяются величинами ряда факторов при температуре фазового перехода: 1) внутренними факторами (скачком спонтанной поляризации  $\Delta P_s$  и сопровождающими его скачками электрического поля (поля деполяризации), спонтанной деформации, скрытой теплотой перехода, а также концентрацией свободных носителей заряда); 2) внешними факторами (скоростью изменения температуры и ее градиентом в окрестности фазового перехода).

Цель работы — исследование влияния на фазовые переходы и доменную структуру изометрических кристаллов  $\text{PbTiO}_3$  еще одного внутреннего фактора — размера кристалла — и внешнего фактора — безградиентного нагрева и охлаждения кристалла в области фазового перехода.

### 1. Получение и исследование кристаллов

Объектами исследований были изометрические кристаллы  $\text{PbTiO}_3$  с ребром от 5 до 50  $\mu\text{m}$ , полученные бестигельным методом. Однородная смесь  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbO}$  спрессовывалась в диск диаметром 25 mm и высотой 5 mm и при  $850^\circ\text{C}$  выдерживалась 24 h. После охлаждения спек дробился и  $\text{PbO}$  растворялся в 5% водном растворе уксусной кислоты при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Полученные таким образом кристаллы изображены на рисунке. Они прозрачны, имеют бледно-желтую окраску, параметры элементарной ячейки  $z = 3.896 \text{ m}^{-10}$ ,  $c = 4.136 \text{ m}^{-1}$ ,  $c/a = 1.062$  и температуру фазового перехода  $P4mm \rightarrow Pm\bar{3}m$ ,  $T_c = 492\text{--}494^\circ\text{C}$  в согласии

с известными данными. При исследовании фазовых переходов и процесса формирования доменной структуры использовались поляризационный микроскоп, термокамера с оптическим каналом и видеокамера. Температурный интервал термокамеры составлял  $18\text{--}600^\circ\text{C}$ , скорость нагрева и охлаждения  $0.01\text{--}0.5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  регулировалась автоматически. Для исследования 10–15 хорошо ограненных кристаллов помещались в термокамеру, нагревались выше температуры  $T_c$ , а затем охлаждались. Фазовый переход фиксировался с помощью видеокамеры.

Непосредственные наблюдения фазовых переходов и формирования доменной структуры в изотермических условиях и покадровый просмотр видеопленки показали, что фазовые переходы в кристаллах происходят с образованием одной плоской межфазной границы  $\{023\}$ . Такой переход исследован нами в пластинчатых кристаллах [1–3], где было установлено, что доменная структура формируется на межфазной границе как суперпозиция слоистых регулярных  $90^\circ$  доменов с чередованием слоев толщиной  $d_1$  и  $d_2$ , причем  $d_1 + d_2 = 4\text{--}7 \mu\text{m}$ . Гистерезис фазового перехода в таких кристаллах не превышал  $7^\circ\text{C}$ . В настоящей работе установлено, что эти особенности фазового перехода характерны для кристаллов, размер которых выше критической величины, составляющей 15–20  $\mu\text{m}$ . При уменьшении размера кристалла и приближении его к критическому (около



Изометрические кристаллы  $\text{PbTiO}_3$  ( $\times 400$ ).

$20 \mu\text{m}$ )  $90^\circ$  домены, образующиеся при фазовом переходе, исчезают по его окончании. Это свидетельствует о потере ими устойчивости вследствие того, что ребро кристалла становится одного порядка с величиной  $d_1 + d_2$ . В кристаллах с размерами меньше критических  $90^\circ$  домены не возникают вовсе. Размер кристалла не оказывает влияния на формирование  $180^\circ$  доменной структуры. Существенно, что в кристаллах, размеры которых ниже критических (менее  $15 \mu\text{m}$ ), гистерезис фазового перехода достигает  $14\text{--}17^\circ\text{C}$ .

## 2. Обсуждение результатов

Полученные нами результаты находятся в согласии с термодинамической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов, учитывающей влияние релаксации внутренних механических напряжений на фазовый переход [4,5]. Учет внутренних механических напряжений, которые неизбежно сопровождают образование зародышей новой фазы, производится путем введения эффективного электрострикционного параметра  $\delta$ . Релаксация внутренних механических напряжений будет наиболее полной в случае, если фазовый переход протекает путем возникновения и развития единственного зародыша новой фазы, а межфазная граница является (в среднем по  $90^\circ$  доменам) плоскостью нулевой деформации (так называемое оптимальное двойникование).

В  $\text{PbTiO}_3$  плоскостью нулевой деформации при фазовом переходе является плоскость  $\{023\}$ . При оптимальном двойниковании в  $\text{PbTiO}_3$  всякий раз образуются  $90^\circ$  домены, а параметр  $\delta$  минимален. При отсутствии  $90^\circ$  доменов на межфазной границе с индексами  $\{023\}$  внутренние механические напряжения нарастают, что приводит к увеличению параметра  $\delta$  на 3–4 порядка по сравнению с минимумом [3–5]. При этом величина гистерезиса фазового перехода определяется выражением [4]

$$\Delta T = -3\delta(\beta_1 + \delta)/4\alpha_0\gamma_1, \quad (1)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta_1$  и  $\gamma_1$  — коэффициенты в разложении термодинамического потенциала в ряд по поляризации. Для  $\text{PbTiO}_3$  при отсутствии  $90^\circ$  двойникования  $\delta = 32.2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-4}$  (взято из табл. 1.3 работы [3]). Вблизи температуры фазового перехода  $\alpha_0 = 3.33 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_1 = -5 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-4}$ ,  $\gamma_1 = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ J} \cdot \text{m}^9 \cdot \text{C}^{-6}$  (данные табл. 1.1 из [3]). Расчет по (1) с использованием этих данных дает  $\Delta T \approx 19^\circ\text{C}$ , что близко к экспериментальным значениям ( $14\text{--}17^\circ\text{C}$ ).

С ростом  $\Delta T$  возрастает скорость фазового перехода, вследствие чего минимизация поля деполяризации осуществляется  $180^\circ$  доменообразованием без экранирования  $P_s$ , так как, несмотря на высокую концентрацию свободных носителей заряда при температуре фазового перехода, в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  полное экранирование  $P_s$  не успевает осуществиться. Что касается исчезновения  $90^\circ$  доменов после окончания фазового перехода в кристаллах с размерами больше критического, то это

может объясняться малой площадью стенок  $90^\circ$  доменов, недостаточной для стабилизации последних на дислокациях [6].

## Список литературы

- [1] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев, С.М. Юфатова. ФТТ **27**, 4, 1194 (1985).
- [2] E.G. Fesenko, U.G. Gavrilyachenko, A.F. Semenchov. Ferroelectrics **100**, 195 (1989).
- [3] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. Доменная структура многоосных сегнетоэлектриков. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1990).
- [4] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, В.Ю. Тополов. ФТТ **25**, 9, 2839 (1983).
- [5] А.В. Турик, А.И. Чернобабов, В.Ю. Тополов. ФТТ **26**, 12, 3618 (1984).
- [6] В.С. Бойко, Р.И. Гарбер, А.М. Косевич. Обратимая пластичность кристаллов. Наук. думка, Киев (1990). 280 с.