

06,11

Промежуточные фазы в [111]- и [001]-ориентированных монокристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-29\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2017 г.)

С помощью диэлектрических и оптических измерений исследованы фазовые преобразования в зависимости от температуры в [111]- и [001]-ориентированных монокристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-29\text{PbTiO}_3$ до и после приложения электрического поля. Показано, что с повышением температуры в неполяризованных образцах обеих ориентаций наблюдается последовательность фазовых переходов ромбоэдрическая (R)—тетрагональная (T)—кубическая фаза (C). После предварительной поляризации при комнатной температуре в [111]-ориентированном кристалле индуцируется дополнительная промежуточная моноклиновая (возможно, M_a) фаза и при нагреве наблюдаются переходы $R-M_a-T-C$. В [001]-ориентированном кристалле после поляризации уже при комнатной температуре вместо ромбоэдрической фазы возникает моноклиновая фаза и при нагреве происходят переходы M_a-T-C . Полученные результаты обсуждаются с точки зрения присутствия в стеклоподобной матрице полярных нанодоменов с разной локальной симметрией.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44846.070

1. Введение

Релаксоры представляют собой особый класс сегнетоэлектрических материалов. Считается, что полярные нанодомены (кластеры) (PNR), являющиеся важной микроскопической чертой релаксоров, играют важную роль в разных макроскопических свойствах. Эти кластеры, которые могут реагировать на внешнее электрическое поле, внедрены в матрицу дипольного стекла, не связанную с полем. Магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), являющийся типичным представителем релаксоров, интенсивно изучается с момента его открытия в 1957 г. В этом кристалле существование PNR подтверждено многочисленными экспериментами: температурной зависимостью показателя преломления, нейтронными измерениями, электронной микроскопией и многими другими исследованиями [1–3]. С практической точки зрения PMN является прекрасным материалом для многослойных керамических конденсаторов и актюаторов.

Особая важность исследований кристаллов PMN заключается в том, что эти кристаллы могут образовывать твердые растворы с нормальным сегнетоэлектриком PbTiO_3 (PT) ($\text{PMN}-x\text{PT}$). В этих монокристаллических твердых растворах с составами вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) наблюдаются ультравысокие значения пьезоэлектрических коэффициентов (1500–2500 pC/N) и коэффициентов электромеханической связи (> 0.9) [4–6]. МФГ в системе $\text{PMN}-x\text{PT}$ ($27 < x < 35\%$) разделяет две сегнетоэлектрические фазы: ромбоэдрическую (R), в которой спонтанная поляризация ориентирована вдоль направления [111], и тетрагональную (T) с направлением спонтанной поляризации вдоль [001]. Само существование МФГ указывает на то, что две разные фазы с составами вблизи МФГ имеют одинаковые или очень близкие энергии. Поэтому разные

фазы могут сосуществовать в кристалле, и электрическое поле легко переключает фазы из одной в другую.

Индуцируемый электрическим полем фазовый переход $R-T$ был предложен в [7] для объяснения происхождения ультравысоких электромеханических характеристик. Сосуществованием только двух фаз трудно объяснить тот факт, что наибольшие значения пьезокоэффициентов у кристаллов наблюдаются при поляризации вдоль направления [001], хотя полярная ось в них лежит вдоль направления [111] [7,8]. Возникновение в электрическом поле промежуточных сегнетоэлектрических моноклиновых фаз (одной или двух), являющихся „мостом“ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, может служить причиной огромных величин электромеханического отклика [9,10]. Чтобы определить возможные фазы и влияние на них разных условий (температуры, механического напряжения, электрического поля и др.), было проведено большое количество исследований.

Рентгеновские и нейтронные исследования фаз, возникающих в электрическом поле, показали, что их число и симметрия зависят как от способа приложения электрического поля, так и от его направления, особенно в области МФГ [11–14]. Так, разные моноклиновые фазы (M_a и M_c) возникали при приложении электрического поля вдоль направления [001] в соединениях с разной величиной x , а при приложении поля вдоль направления [011] промежуточной являлась орторомбическая фаза. В литературе наибольшее число работ по соединениям $\text{PMN}-x\text{PT}$ посвящено изучению симметрии и числа фаз, возникающих в электрическом поле, приложенном вдоль направлений [001] и [011], так как именно в этих направлениях наблюдаются наилучшие электромеханические свойства [15]. Например, для [001]- и [011]-ориентированных кристаллов $\text{PMN}-32\text{PT}$ пьезо-

электрический коэффициент при комнатной температуре равнялся 2000 и 1100 pC/N соответственно. Авторы этих работ единодушны в оценке симметрии и числа фаз.

Гораздо меньше работ опубликовано для случая приложения поля вдоль направления [111]. И даже в этих немногочисленных работах авторы расходятся в интерпретации доменной структуры и аномалий на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ . Так, авторы работы [16], исследуя температурное поведение ϵ в отсутствие поля для предварительно поляризованных кристаллов PMN–30PT, трактуют наблюдаемые аномалии как переход из ромбоэдрических макродоменов сначала в ромбоэдрические микродомены, а затем в тетрагональные микродомены. Авторы считают, что промежуточная моноклинная (или орторомбическая) фаза между ромбоэдрической и тетрагональной фазами не возникает в случае приложения поля вдоль [111], что отличает это направление приложения поля от направлений [001] и [011]. Совсем другого мнения придерживаются авторы работ [17,18], которые наблюдаемые аномалии на температурной зависимости ϵ в поляризованных образцах трактуют как возникновение промежуточной моноклинной фазы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами.

Все эти результаты указывают на то, что интерпретация экспериментальных данных, полученных в случае приложения электрического поля вдоль направления [111] в кристаллах PMN–хPT, лежащих вблизи МФГ, очень сложна и требуются дальнейшие систематические исследования как с целью получения новых результатов, так и для интерпретации уже имеющихся. Случай приложения поля вдоль направления [111] представляется интересным, так как вектор спонтанной поляризации PNR ориентирован именно вдоль этого направления. Для полного понимания превращений, наблюдаемых в электрическом поле, а также для получения сведений о возникающих промежуточных фазах и их эволюции необходимо использовать различные методики исследования, в том числе и оптические. Об оптических свойствах рассматриваемых соединений в случае приложения электрического поля вдоль направления [111] практически нет сведений, за исключением отдельных публикаций, посвященных изучению доменной структуры [19,20]. В то же время оптические исследования, а именно измерения оптического пропускания, помогут получить дополнительную информацию о физических свойствах этих веществ, так как являются более чувствительными методами по сравнению, например, с диэлектрическими. В настоящей работе исследованы диэлектрические и оптические свойства кристаллов PMN–29PT в электрическом поле, приложенном вдоль направления [111], и проведено сравнение полученных зависимостей, со случаем приложения поля вдоль направления [001].

2. Образцы и методика измерений

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы PMN–29PT, лежащие в непосредственной

близости от МФГ. Кристаллы выращивались прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена [21]. Были получены высококачественные монокристаллы, которые ориентировались и затем разрезались перпендикулярно плоскостям (111) и (001). Электрическое поле прикладывалось как в направлении [111], так и в направлении [001]. Пропускание света измерялось в перпендикулярном направлении. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ nm). Для того чтобы устранить эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля, образцы перед каждым измерением нагревались без поля до температур, превышающих температуру $T_{\max \epsilon}$ на ~ 100 K, и выдерживались при этой температуре 30 min. При измерениях использовались три режима. Первые два режима, в которых нагрев и охлаждение проводились без электрического поля, назывались ZFH и ZFC. В третьем случае образцы поляризовались при комнатной температуре в поле 2.5 kV/cm в течение 30 min и затем нагревались в отсутствие поля (предварительно поляризованные образцы (PP-ZFH)). Измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости и оптического пропускания.

3. Экспериментальные данные

При комнатной температуре кристаллы находятся в стеклоподобной разупорядоченной матрице, в которую внедрены PNR (локальные пространственно ориентированные сегнетоэлектрические наноразмерные области). Наибольшее число этих PNR имеет локальную ромбоэдрическую симметрию, их вектор спонтанной поляризации ориентирован вдоль направления [111], поэтому в среднем симметрия образца ромбоэдрическая [22]. Заметим, что в отсутствие поля спонтанная поляризация PNR пространственно распределена вдоль восьми направлений [111], что приводит к нулевой поляризации всего образца при комнатной температуре. Помимо PNR ромбоэдрической симметрии в кристаллах, расположенных вблизи морфотропной фазовой границы, таких как PMN–29PT, могут существовать нанодомены другой локальной симметрии, которые могут переключаться в направлениях [001], [011] и [111] в зависимости от направления приложенного электрического поля. Это отличает исследуемые в работе кристаллы от кристаллов PMN, в которых PNR имеют только ромбоэдрическую симметрию и их трудно переключить в направлениях, отличных от [111].

На рис. 1 *a, b* представлены температурные зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ для [111]- и [001]-ориентированных кристаллов PMN–29PT, измеренные в режиме ZFH. Видно, что в отсутствие поля эти зависимости похожи. На кривых ϵ кроме основного максимума при температуре $\sim 408-410$ K, соответствующего переходу в кубическую (C) фазу, видна небольшая аномалия в районе 360–370 K, связанная с морфотропным фазовым переходом (МФП) из ромбоэдрической в тетрагональную фазу.

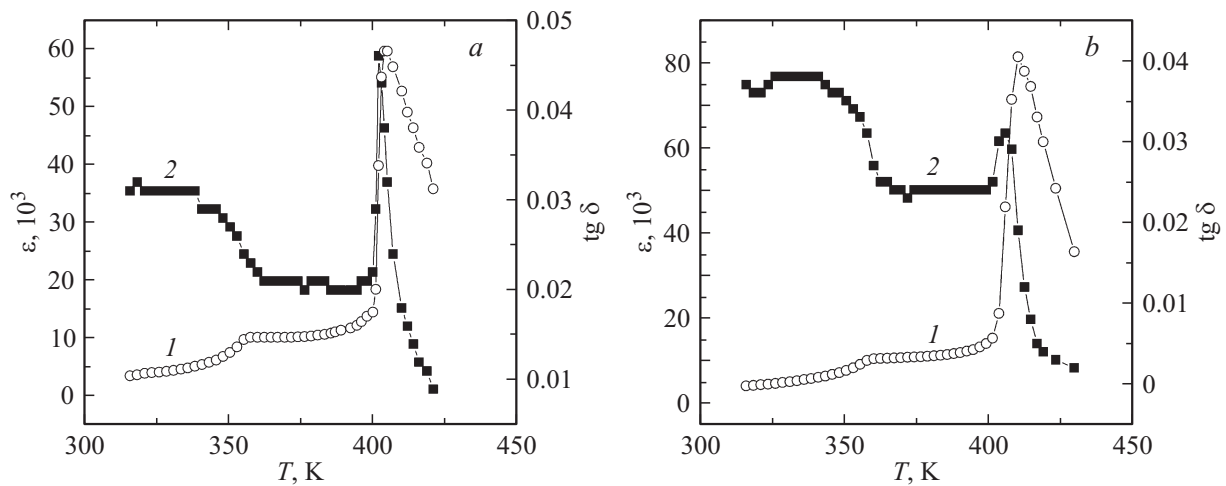


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (1) и $\text{tg } \delta$ (2) в неполяризованных образцах. *a* — [111]-ориентированный кристалл, *b* — [001]-ориентированный кристалл.

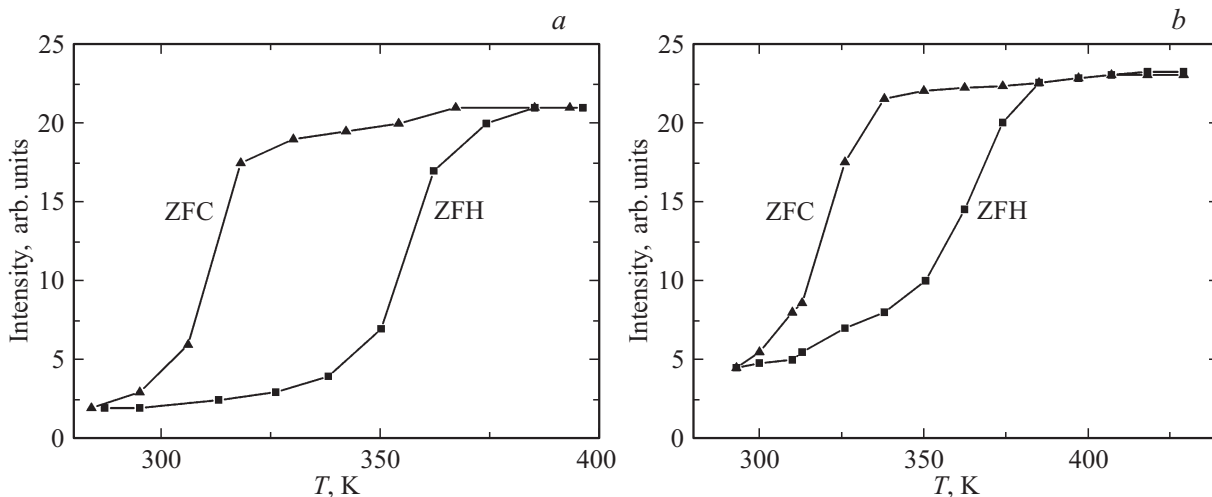


Рис. 2. Зависимость оптического пропускания от температуры в неполяризованных образцах. *a* — [111]-ориентированный кристалл, *b* — [001]-ориентированный кристалл.

Поскольку, исходя из наших данных, невозможно однозначно определить симметрию фаз, будем придерживаться обозначений фаз, полученных из рентгеновских и доменных исследований в [10]. Согласно литературным данным, в отсутствие поля при комнатной температуре эти кристаллы находятся в ромбоэдрической фазе, и при нагреве наблюдается последовательность фаз $R-T-C$.

Более отчетливо МФП проявляется на температурной зависимости оптического пропускания. На рис. 2, *a, b* показано изменение оптического пропускания в режимах ZFH и ZFC в обоих кристаллах. Наблюдаемый гистерезис является одной из основных черт фазового перехода первого рода.

Характер температурных зависимостей диэлектрических свойств и оптического пропускания меняется в предварительно поляризованных образцах, особенно для случая приложения поля вдоль направления [111]. На рис. 3 представлены температурные зависимости ε

и $\text{tg } \delta$, измеренные в режиме ZFH после предварительной поляризации образцов в поле 2.5 kV/cm при комнатной температуре (образцы PP-ZFH) для случаев приложения поля вдоль [111] (*a*) и [001] (*b*). Поведение температурных зависимостей ε , измеренных в отсутствие поля (рис. 1, *b*) и в образцах PP-ZFH (рис. 3, *b*) в случае приложения поля вдоль направления [001], практически одинаково, за исключением того, что аномалия при МФП в образцах PP-ZFH выражена сильнее. Приложение поля вдоль направления [001] увеличивает ε при комнатной температуре. Это может быть связано с тем, что при приложении поля вдоль направления [001] происходит вращение плоскости поляризации от направления [111] к [001] через промежуточную моноклинную фазу, которая имеет более высокую величину ε , чем в ромбоэдрической многодоменной фазе, которая существует в отсутствие поля.

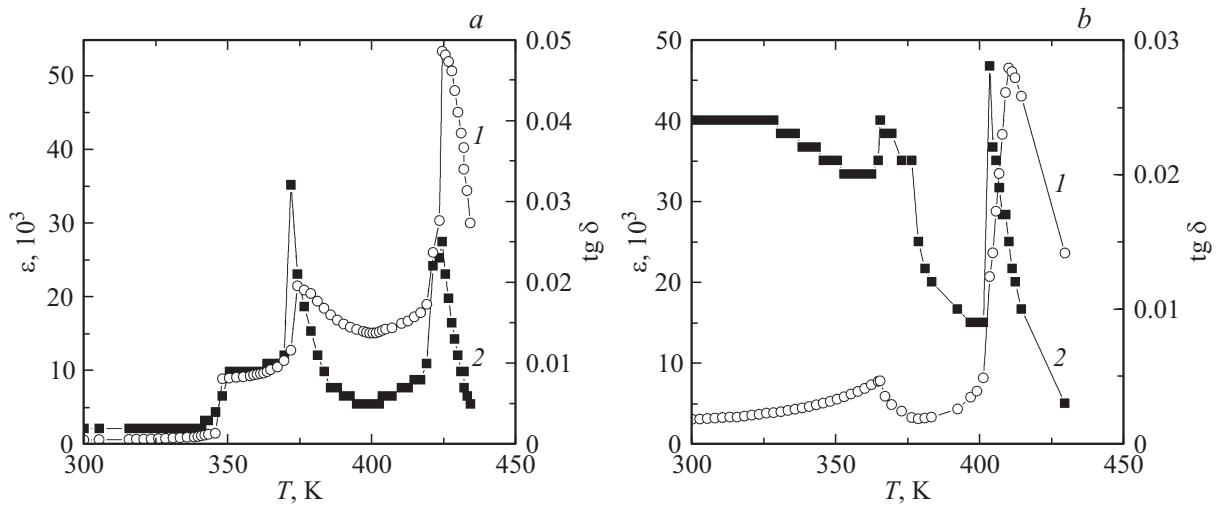


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1) и $\text{tg } \delta$ (2) в предварительно поляризованных в электрическом поле 2.5 kV/cm образцах. *a* — поле в направлении [111], *b* — поле в направлении [001].

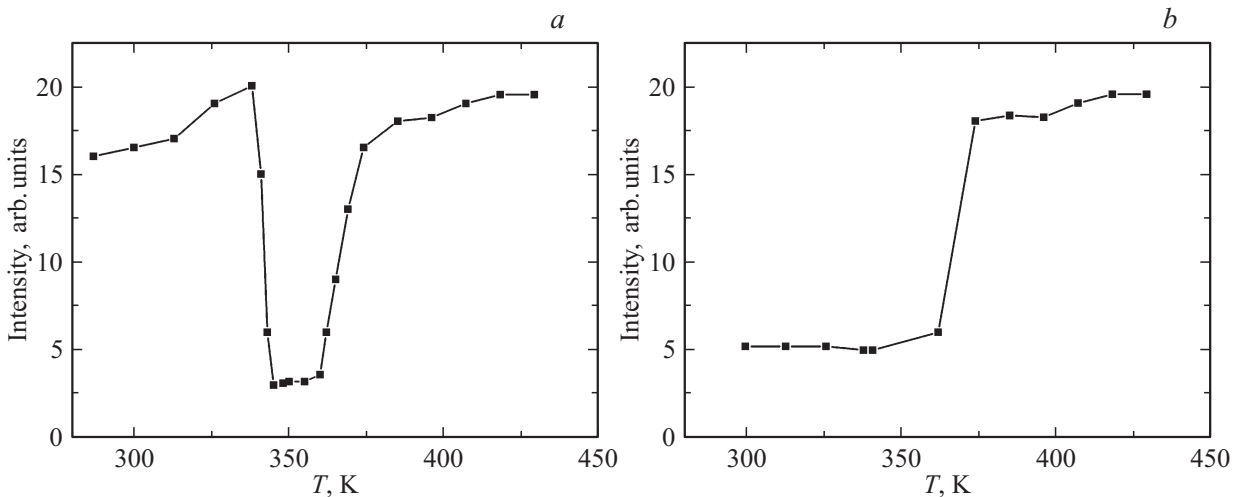


Рис. 4. Зависимость оптического пропускания от температуры в предварительно поляризованных образцах. *a* — поле в направлении [111], *b* — поле в направлении [001].

Иная картина фазовых переходов наблюдается в случае приложения электрического поля вдоль направления [111]. Кроме наиболее четко выраженного в поляризованных образцах МФП (360–370 К) на температурных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$ прослеживается появление еще одной аномалии при температуре $\sim 345 \text{ K}$ (рис. 3, *a*). Природа именно этой аномалии и вызвала интенсивные дискуссии в литературе. Как уже упоминалось во Введении, в работе [16] этот переход связывается с переходом из ромбоэдрического макродоменного состояния, возникшего при поляризации в электрическом поле, в ромбоэдрическое микродоменное состояние ($R_{\text{macro}}-R_{\text{micro}}-T-C$). Другие авторы [17,18] считают, что этот переход связан с возникновением промежуточного фазового перехода из ромбоэдрической макродоменной фазы в моноклинную M_a -фазу, которая затем с повышением температуры переходит

в тетрагональную фазу ($R-M_a-T-C$). Ответ на эти противоречивые высказывания может быть получен из температурной зависимости оптического пропускания предварительно поляризованных образцов, представленной на рис. 4, *a*. На рисунке четко видно наличие двух аномалий в области температур 340–380 К. При температуре $\sim 340-345 \text{ K}$ оптическое пропускание резко падает. В случае перехода из ромбоэдрического макродоменного состояния в микродоменное оптическое пропускание должно было бы увеличиться, так как домены становятся более мелкими (даже меньше λ) и не являются препятствием для прохождения света. В эксперименте наблюдается противоположная картина. Следовательно, наиболее вероятным является переход в моноклинную фазу. Эта моноклинная фаза существует в небольшом температурном интервале и при $\sim 360 \text{ K}$ переходит в тетрагональную фазу.

В случае приложения поля вдоль направления $[001]$ для образцов PP-ZFN на температурной зависимости оптического пропускания не обнаружено аномалий кроме аномалии при МФП (рис. 4, *b*).

Следует обратить внимание на разный характер зависимостей величины ϵ , а также оптического пропускания при комнатной температуре для образцов, поляризованных вдоль $[111]$ (PP111) и $[001]$ (PP001). У образцов PP111 ϵ существенно понижается по сравнению с величиной ϵ в отсутствие поля (ϵ в отсутствие поля ~ 3000 , а после приложения поля ~ 600). Это может быть связано с увеличением объема и поляризации ромбоэдрической фазы в стеклоподобной матрице. Оптическое пропускание образцов PP111 существенно возрастает. Это значит, что поля 2.5 kV/cm достаточно, чтобы перевести образец практически в моноклинное ромбоэдрическое состояние. Напротив, в образцах PP001 пропускание резко уменьшается. Это может быть связано с возникновением моноклинной фазы.

В работе [23] мы исследовали в $[001]$ -ориентированном кристалле PMN–29PT кинетику зарождения в электрическом поле упорядоченных сегнетоэлектрических фаз из смешанного стеклоподобного релаксорного состояния. Было обнаружено, что уже в малом электрическом поле $\sim 0.75 \text{ kV/cm}$ при комнатной температуре наблюдается индуцированный фазовый переход из стеклоподобного состояния в сегнетоэлектрическую фазу, который зависит от времени и проходит в два этапа. Первый этап — инкубационный период, связанный с незначительным изменением поляризации в части образца, которая находится в стеклоподобной фазе. На этом этапе возникают новые области сегнетоэлектрической фазы с ближним порядком. В кристаллах PMN–29PT это области моноклинной фазы M_a . На первом этапе наблюдается практически логарифмическая зависимость оптического пропускания от времени. Второй этап реализуется спустя время τ (100–300 s) и связан с быстрым ростом поляризации и образованием дальнего порядка. Симметрия кристаллов PMN–29PT после перехода моноклинная (M_a). Нами было показано, что инкубационный период и время τ зависят не только от близости температуры измерения к температуре МФП, но и от величины электрического поля: чем больше поле, тем меньше τ [24]. В данной работе мы предварительно поляризовали кристалл в течение 30 min в электрическом поле 2.5 kV/cm . За это время в нем индуцировалась устойчивая моноклинная фаза. Следовательно, наблюдаемая аномалия на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ (рис. 3, *b*) в образцах PP001 связана с переходом из моноклинной в тетрагональную фазу.

Заключение

Таким образом, в работе проведены температурные измерения диэлектрических свойств и оптического про-

пускания в неполяризованных образцах PMN–29PT и образцах, поляризованных при комнатной температуре в электрическом поле. Показано, что в поляризованном образце симметрия возникающих фаз зависит от направления приложенного поля. В неполяризованных образцах симметрия при комнатной температуре ромбоэдрическая. После предварительной поляризации образца в поле, приложенном в направлении $[111]$, на температурных зависимостях ϵ и оптического пропускания возникает дополнительная аномалия. Эта аномалия связана с индуцированием промежуточной моноклинной фазы и наблюдается последовательность фазовых переходов $R-M_a-T-C$. В образце, предварительно поляризованном в направлении $[001]$, уже при комнатной температуре возникает моноклинная фаза, и при нагреве образца в отсутствие поля реализуется последовательность фаз M_a-T-C .

Список литературы

- [1] G. Burns, F.H. Dacol. Solid State Commun. **48**, 853 (1983).
- [2] G. Xu, G. Shirane, J.R.D. Copley, P.M. Gehring. Phys. Rev. B **69**, 064112 (2004).
- [3] G. Xu, J. Wen, C. Stack, P.M. Gehring. Nature Mater. **7**, 562 (2008).
- [4] S.J. Zhang, F. Li. J. Appl. Phys. **111**, 031301 (2012).
- [5] X. Li, H. Luo. J. Am. Ceram. Soc. **93**, 2915 (2010).
- [6] E.W. Sun, W.W. Cao. Prog. Mater. Sci. **65**, 124 (2014).
- [7] S.-E. Park, T.R. Shroud. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [8] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. Ferroelectrics **37**, 579 (1981).
- [9] D. Vieland, J. Powers. J. Appl. Phys. **89**, 1820 (2001).
- [10] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. Phys. Rev. B **73**, 014115 (2006).
- [11] Y. Lu, D.-Y. Jeong, Z.-Y. Cheng, T. Shroud, Q.M. Zhang. Appl. Phys. Lett. **80**, 1918 (2002).
- [12] C.S. Tu, L.-W. Hung, R.R. Chien, V.H. Schmidt. J. Appl. Phys. **96**, 4411 (2004).
- [13] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **66**, 054104 (2002).
- [14] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Vieland, P.M. Gehring, G. Xu, G. Shirane. J. Appl. Phys. **96**, 1620 (2004).
- [15] X.Z. Liu, S.J. Zhang, J. Luo, T.R. Shroud, W.W. Cao. Appl. Phys. Lett. **97**, 032902 (2011).
- [16] Z. Feng, X. Zhao, H. Luo. J. Appl. Phys. **100**, 024104 (2006).
- [17] C.-S. Tu, H.-T. Chuang, S.-C. Lee, R.R. Chien, V.H. Schmidt, H. Luo. J. Appl. Phys. **104**, 024110 (2008).
- [18] K.S. Wong, J.Y. Dai, X.Y. Zhao, H.S. Luo. Appl. Phys. Lett. **90**, 162907 (2007).
- [19] C.-S. Tu, C.-M. Hsieh, R.R. Chien, V.H. Schmidt, F.-T. Wang, W.S. Chang. J. Appl. Phys. **103**, 074117 (2008).
- [20] K.S. Wong, X. Zhao, J.Y. Dai, C.L. Choy, X.Y. Zhao, H.S. Luo. Appl. Phys. Lett. **89**, 092906 (2006).
- [21] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5581 (2000).
- [22] H. Cao, J. Li, D. Vieland, G. Xu. Phys. Rev. B **73**, 184110 (2006).
- [23] Л.С. Камзина. ФТТ **58**, 12, 2372 (2016).
- [24] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. ФТТ **8**, 1, 176 (2016).