

06

Оптические и диэлектрические аномалии в кристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ в электрическом поле

© Л.С. Камзина¹, Н. Луо²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2011 г.)

Исследовано влияние разных режимов приложения постоянного электрического поля ($0 < E < 5 \text{ kV/cm}$) на структурные фазовые преобразования и поведение фазовой границы в $[001]$ -ориентированных монокристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-37\text{PbTiO}_3$ (стартовый состав), лежащих вблизи морфотропной фазовой границы. Помимо диэлектрических методов исследования впервые использовались оптические методы. Обнаружено, что содержание PbTiO_3 в исследуемых образцах меньше, чем в стартовом составе. Сделано предположение, что в изученных образцах стабильным состоянием при комнатной температуре в отсутствие электрического поля является состояние, соответствующее смеси ромбоэдрической R- и моноклинной M_a -фаз. Обнаружено, что число, симметрия и стабильность возникающих в поле фаз зависят от режима приложения поля. Построены $E-T$ -фазовые диаграммы для разных режимов приложения поля. Показано, что в одном и том же кристалле фазовые диаграммы различны для разных способов приложения поля.

1. Введение

В последние годы повышенное внимание уделяется свинец-содержащим монокристаллическим твердым растворам, лежащим вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) и состоящим из релаксорного сегнетоэлектрика $\text{Pb}(B'B'')\text{O}_3$ и нормального сегнетоэлектрика PbTiO_3 (PT). Это связано с улучшением их пьезоэлектрических свойств по сравнению с керамикой, что важно для использования в ультразвуковых, неразрушающих и актюаторных устройствах. Так, например, монокристаллы $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-9\text{PbTiO}_3$ (PZN-9PT) имеют в ромбоэдрической фазе наибольшие величины пьезоэлектрической константы $d_{33} \sim 1500 \text{ pC/N}$ и коэффициента электромеханической связи $k_{33} \sim 90\%$ [1,2] при приложении электрического поля вдоль направления $[100]$. Эти материалы являются наиболее подходящими для практического применения. Подобные константы обнаружены и в кристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-30\text{PbTiO}_3$ (PMN-30PT) [3]. Эти величины много больше, чем в широко применяемой в промышленности керамике $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT): $k_{33} < 70\%$ [4]. Недостатком этих кристаллов, расположенных вблизи МФГ, являются достаточно низкие температуры Кюри (420–440 К) и морфотропного фазового перехода (МФП) из ромбоэдрической в тетрагональную фазу ($\sim 330-350 \text{ K}$). Это ограничивает температурный диапазон применения указанных кристаллов.

Твердые растворы PZT имеют более высокую температуру Кюри от 470 до 620 К, но для использования их в пьезоэлектрических устройствах требуются кристаллы больших размеров, выращивание которых вызывает затруднения.

Целью исследователей является поиск составов с хорошими пьезоэлектрическими свойствами, обладающими высокой температурой Кюри и минимальной тепловой нестабильностью. Среди пьезоэлектрических кристаллов с высокой T_c особое место занимают соединения индониобата свинца с титанатом свинца $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PIN- x PT).

PIN является представителем семейства релаксоров с упорядочением 1:1 в B-положении, который может переходить из разупорядоченного в упорядоченное состояние при тепловой обработке [5]. PIN в разупорядоченном состоянии обнаруживает релаксорное поведение и широкий максимум диэлектрической проницаемости вблизи 340 К. В упорядоченном состоянии PIN является антисегнетоэлектриком с температурой максимума ϵ вблизи 440 К. Известно несколько обзорных статей, в которых исследовались диэлектрические свойства твердых растворов релаксорного сегнетоэлектрика PIN и нормального сегнетоэлектрика PT [6,7]. Из фазовой диаграммы [7] этих соединений следует, что составы, расположенные вблизи МФГ ($x \approx 0.37$), имеют температуру Кюри выше 520 К. Диэлектрические исследования составов вблизи МФГ обнаружили существование кубически-тетрагонального и тетрагонально-ромбоэдрического (T_{tr}) фазовых переходов, которые подобны переходам в PMN- x PT и PZN- x PT. Если работ, посвященных исследованию твердых растворов PMN- x PT и PZN- x PT много, то работ, касающихся свойств PIN- x PT, сравнительно мало. Совсем нет публикаций, связанных с исследованием оптических свойств этих соединений.

В то же время оптические исследования, а именно измерение оптического пропускания, важны не только для

практических приложений. Они являются более чувствительными по сравнению, например, с диэлектрическими методами, особенно при изучении изменений размеров неоднородностей при фазовых переходах. Из оптических измерений можно получить дополнительную информацию о физических свойствах веществ.

В настоящей работе сообщается о диэлектрических и оптических свойствах, а именно о температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и оптического пропускания в [001]-ориентированных монокристаллах PIN-37PT, и влиянии электрического поля на эти свойства.

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы PIN-37PT (стартовый состав) выращивались прямо из расплава с использованием модифицированного метода Бриджмена. В качестве затравки использовался монокристалл PMN-xPT с ориентацией <111> [8,9]. Использование затравочного кристалла ориентации <111> помогало контролировать спонтанное зародышеобразование и индуцировало рост кристалла PIN-xPT вдоль направления <111>, которое является направлением относительно быстрого роста. Содержание Ti в выращенных монокристаллах PIN-xPT менялось в зависимости от расположения кристалла относительно места зародышеобразования: чем дальше, тем больше содержание Ti. О такой зависимости сообщалось ранее для составов PZN-9PT [10] и для PIN-37PT [11]. В противоположность случаю PIN-37PT для PZN-9PT содержание Ti в кристалле уменьшалось по мере удаления от точки зародышеобразования. Из-за сегрегации во время роста окончательный состав выращенных кристаллов может отличаться от стартового.

Выращенные кристаллы имели желтоватую окраску и структуру перовскита. Кристаллы ориентировались на рентгеновском дифрактометре и затем разрезались вдоль плоскости (001). Исследовались температурные зависимости оптического пропускания и диэлектрической проницаемости при разных режимах приложения электрического поля. Поле прикладывалось в направлении [001], свет распространялся в направлении [100]. Импедансный анализатор HP4294A и измеритель иммитанса E7-15 использовались для диэлектрических измерений. Для исследований температурных зависимостей оптического пропускания применялся He-Ne-лазер. Измерения проводились при разных режимах приложения электрического поля: FC-охлаждение в поле, FH-нагрев в поле, FNaZFC-нагрев в поле после охлаждения в нулевом поле.

Перед каждым измерением образец сначала нагревался без поля до температур, превышающих температуру $T_{max\epsilon}$ на ~ 50 K, и выдерживался при этой температуре 10–15 min для того, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ и $tg\delta$ на частоте 1 kHz, а также оптического пропускания (на вставке) для неполяризованных образцов, полученные при нагреве и охлаждении. Из рисунка видно, что температура максимума ϵ , соответствующая переходу из тетрагональной в кубическую фазу, для исследуемых образцов составляет $\sim 510-520$ K. Эта температура значительно ниже температуры, приведенной в литературе для соединений PIN-37PT. Можно предположить, что выращенные монокристаллы имели состав, отличающийся от стартового состава. Других аномалий на температурной зависимости ϵ , в том числе аномалии, соответствующей МФП из ромбоэдрической в тетрагональную фазу (T_{tr}), не видно. На температурной зависимости $tg\delta$ в районе $\sim 425-475$ K наблюдается плато, которое может быть связано с МФП. Более отчетливо МФП проявляется на температурной зависимости оптического пропускания (вставка на рис. 1). При нагревании образца при температуре $\sim 475-480$ K оптическое пропускание резко возрастает, что соответствует, по-видимому, МФП. Наблюдаемый гистерезис является одной из основных черт фазового перехода первого рода. Заметим, что при МФП гистерезис значительно шире, чем при переходе из тетрагональной в кубическую фазу (ширина гистерезиса при $T_{max\epsilon} \sim 4$ K, а при $T_{tr} \sim 30$ K). Определенная из наших измерений температура МФП (T_{tr}) выше, чем упоминаемая в литературе ($\sim 370-400$ K) для соединений PIN-37PT. Это может быть объяснено следующими причинами. Во-первых, исследуемый нами образец по положению температуры максимума ϵ , скорее всего, соответствует составу PIN-(28–32)PT. Согласно данным работы [12], для соединений составов $0.25 < x < 0.32$ T_{tr} находится

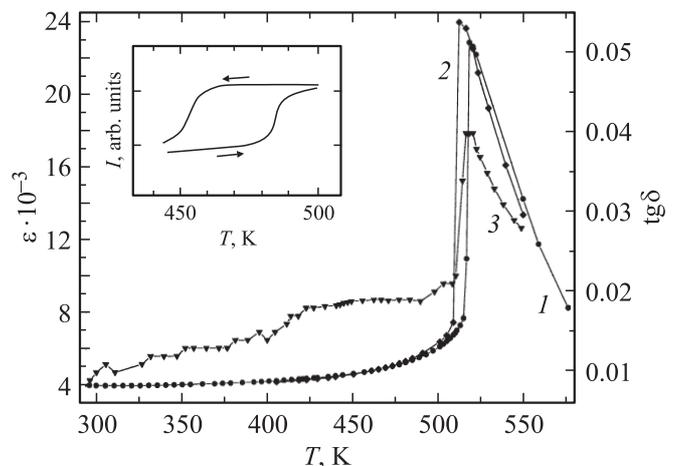


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ , полученные в режиме нагрева (1) и охлаждения (2), и $tg\delta$ в режиме нагрева (3) на частоте 1 kHz для неполяризованных образцов PIN-37PT. На вставке — температурная зависимость оптического пропускания, измеренная в режиме нагрева и охлаждения.

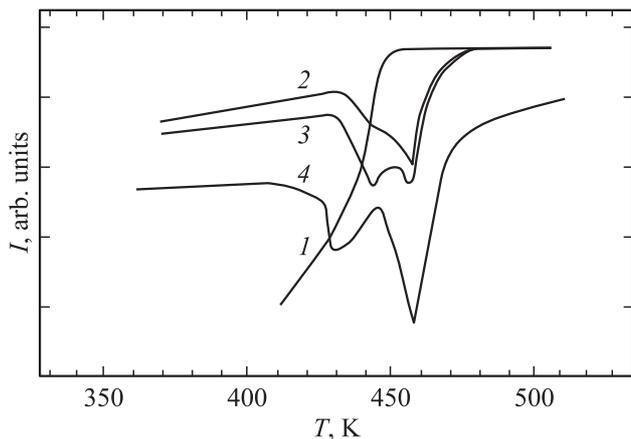


Рис. 2. Температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режиме ФС в различных электрических полях. $E, \text{kV/cm}$: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 4, 4 — 4.5.

вблизи 440–470 К и мало меняется в этом пределе концентраций, а затем с дальнейшим увеличением x быстро уменьшается до ~ 390 К для $x = 0.37$. Во-вторых, причиной высокой T_{tr} может быть длительный отжиг образца при температуре ~ 750 – 850 К при вжигании серебряных электродов. В работе [13] упоминалось о том, что температура T_{tr} сдвигалась в сторону высоких температур примерно на 40 К при отжиге образца при температуре 950 К в течение 2 ч, что объяснялось уменьшением внутренних механических напряжений в образце в результате теплового отжига.

На рис. 2 представлены температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режиме ФС в различных электрических полях, в области температур МФП. При охлаждении в нулевом поле (кривая 1) наблюдается только одна аномалия при температуре ~ 470 К, сопровождающаяся резким уменьшением пропускания. Эта аномалия соответствует фазовому переходу из тетрагональной в ромбоэдрическую фазу (МФП), т.е. в отсутствие поля при охлаждении образца имеет место последовательность фазовых переходов: кубическая фаза С (выше 515)–тетрагональная фаза Т (515–470 К)–ромбоэдрическая фаза R (ниже 470 К). При охлаждении образца в поле 3 кВ/см (кривая 2) аномалия оптического пропускания сдвигается в сторону низких температур и наблюдается при температуре ~ 450 – 460 К. При дальнейшем увеличении электрического поля (кривые 3, 4) на кривой оптического пропускания появляется еще одна низкотемпературная аномалия, соответствующая, по-видимому, еще одному фазовому переходу. Положение высокотемпературной аномалии практически не зависит от величины электрического поля, в то время как температура другой аномалии понижается с увеличением напряженности электрического поля. Поскольку изучаемый нами состав находится вблизи МФГ, в нем между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в электрическом поле могут возникать разные промежуточные моноклинные фазы (М)

(по аналогии с подобными соединениями PMN– x PT и PZN– x PT). О возможности существования морфотропной фазовой области в соединениях PIN– x PT, лежащих вблизи МФГ, состоящей из смеси тетрагональной и, вероятно, моноклиной фаз, сообщалось в работе [12]. К сожалению, исходя из наших оптических измерений невозможно определить симметрию фаз, поэтому для объяснения наблюдаемых зависимостей будем использовать обозначения фаз, полученные в работах [14,15]. В работе [14] сообщалось о следующей последовательности фаз, возникающих в кристаллах PZN–8PT и PMN–30PT, лежащих вблизи МФГ, при охлаждении в электрическом поле $\mathbf{E} \parallel [001]: \text{C} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{M}_c \rightarrow \text{M}_a$. Высокотемпературная аномалия на кривых 2–4 (рис. 2) соответствует переходу из тетрагональной, по-видимому, в моноклинную M_c -фазу, которая с дальнейшим понижением температуры трансформируется в моноклинную M_a -фазу. Здесь следует отметить, что если содержание PT немного выше, то стабильным состоянием может быть моноклинная, а не ромбоэдрическая фаза.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg } \delta$, измеренные в режиме FNaZFC в электрическом поле 3 кВ/см. На температурных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$ кроме основного максимума при температуре ~ 520 К, соответствующего переходу в кубическую фазу, видны дополнительные аномалии. Особенно четко они проявляются на кривой $\text{tg } \delta$: резкий максимум $\text{tg } \delta$ при температуре ~ 460 К и изменение наклона при ~ 480 К. Эти аномалии подтверждаются и оптическими измерениями. На рис. 4 представлены температурные зависимости оптического пропускания в различных электрических полях, измеренные в режиме FNaZFC. В той же области температур, что и при диэлектрических измерениях, четко видны аномалии оптического пропускания. Резкое уменьшение пропускания в области температур 440–470 К (температура аномалии зависит от величины электрического

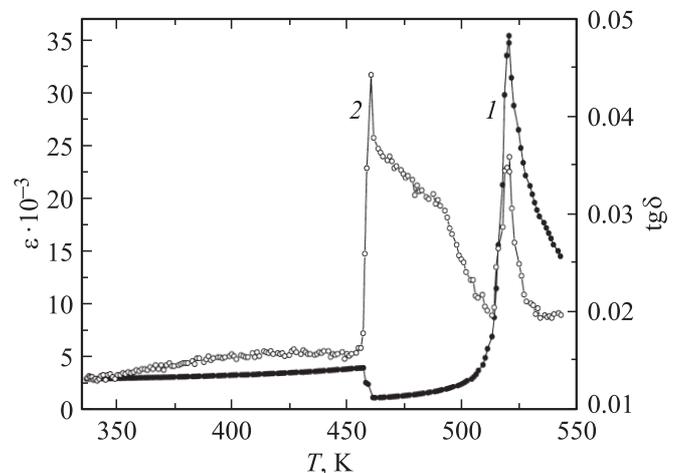


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1) и $\text{tg } \delta$ (2), измеренные в режиме FNaZFC в электрическом поле 3 кВ/см.

поля) свидетельствует об индуцировании фазового перехода в другую фазу, которая сохраняется до температур 480–490 К. В области этих температур наблюдается еще один фазовый переход, температура которого практически не зависит от напряженности электрического поля.

Чтобы объяснить полученные на рис. 3, 4 зависимости, мы предположили, что в исследуемых нами образцах стабильным состоянием при комнатной температуре в отсутствие электрического поля является состояние, соответствующее смеси ромбоэдрической R - и моноклинной M_a -фаз ($R + M_a$). С повышением температуры при приложении электрического поля сначала происходит фазовый переход в M_a -фазу. По мере приближения температуры к температуре перехода в тетрагональную фазу (~ 480 К) имеет место еще один фазовый переход из моноклинной в тетрагональную фазу. При этом переходе наблюдаются изменение наклона в температурной зависимости $\text{tg } \delta$ и минимум оптического пропускания. Область существования моноклинной фазы расширяется с увеличением амплитуды приложенного электрического поля.

Используя данные рис. 1–4 и измерений в других электрических полях, мы построили фазовые диаграммы для режимов FC и FHaZFC, которые представлены на рис. 5, *a*, *b*. При охлаждении кристалла в поле (рис. 5, *a*) от высоких температур из кубической фазы индуцируется следующая последовательность фазовых переходов. При понижении температуры кубическая фаза сначала переходит в тетрагональную фазу, а затем, по-видимому, в моноклинную M_c . В полях выше 2.5 кВ/см появляется еще одна моноклинная M_a -фаза. Фазовая граница между кубической и тетрагональной фазами с увеличением электрического поля сдвигается в сторону высоких температур. Фазовая граница между тетрагональной и моноклинной фазами практически не смещается, т.е. область существования тетрагональной фазы расширяется. Область существования M_c -фазы с увеличением электрического поля выше 2.5 кВ/см расширяется.

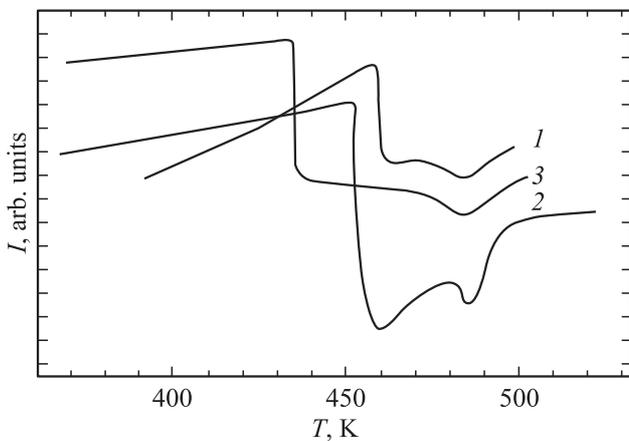


Рис. 4. Температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режиме FHaZFC в различных электрических полях. E , кВ/см: 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4.

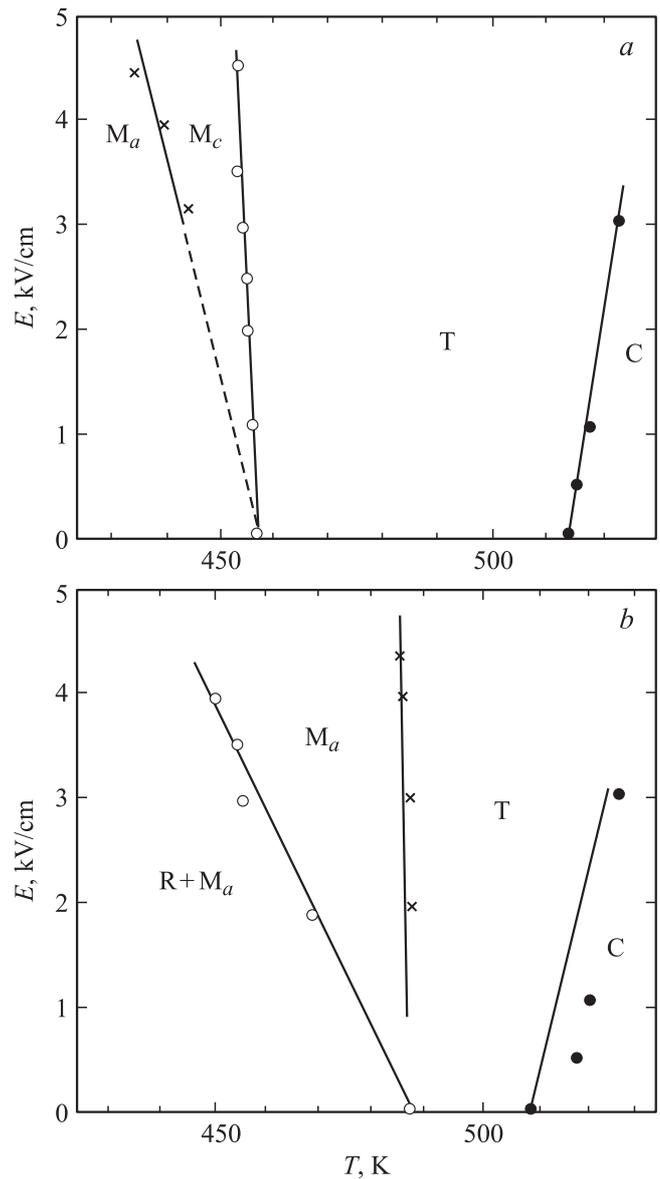


Рис. 5. E - T -фазовые диаграммы для режимов FC (*a*) и FHaZFC (*b*).

Другая последовательность фаз наблюдается с повышением температуры при приложении электрического поля в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре. Из смешанного состояния ($R + M_a$) сначала индуцируется M_a -фаза, потом тетрагональная и затем кубическая. Граница между смешанной фазой и M_a -фазой сдвигается в сторону низких температур с увеличением напряженности поля, т.е. стабильность M_a -фазы увеличивается.

4. Заключение

Таким образом, впервые для кристаллов PIN- x PT, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы, проведены оптические исследования в электрическом поле,

которые позволили построить $E-T$ -фазовые диаграммы. Сделано предположение, что в исследуемых нами образцах стабильным состоянием при комнатной температуре в отсутствие электрического поля является состояние, представляющее собой смесь ромбоэдрической и моноклинной фаз ($R + M_a$). Показано, что последовательность возникающих в электрическом поле сегнетоэлектрических фаз различна и зависит от способа приложения поля.

Список литературы

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [2] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [3] T.R. Shrout, Z.P. Change, N. Kim, S. Markgraff. *Ferroelectrics Lett.* **12**, 67 (1990).
- [4] E.F. Alberta, A.S. Bhalla. *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S1265 (1998).
- [5] C.A. Randall, A.S. Bhalla. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 327 (1990).
- [6] S. Wongsanmai, A.S. Bhalla, R. Guo, S. Ananta, R. Yimnirum. *Ferroelectrics Lett.* **34**, 36 (2007).
- [7] A.A. Bokov, M.A. Leshenko, M.A. Malitskaya, I.P. Raevskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 4899 (1999).
- [8] Y. Guo, H. Luo, T. He, X. Pan, Z. Yin. *Mater. Bull.* **38**, 857 (2003).
- [9] S. Wongsanmai, R. Yimnirum, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. *Mater. Lett.* **62**, 352 (2008).
- [10] S. Saitoh, T. Takeuchi, I. Kobayashi, K. Harado, S. Shimanuki, Y. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3380 (1999).
- [11] N. Yasuda, N. Mori, H. Ohwa, Y. Hosono, Y. Yamashita, M. Iwata, M. Maedo, I. Suzuki, Y. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7007 (2002).
- [12] C. Augier, M. Pham Thi, H. Dammak, P. Gaucher. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2429 (2005).
- [13] N. Yasuda, H. Ohwa, M. Kume, Y. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L66 (2000).
- [14] H. Cao, F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehand. *Phys. Rev. B* **72**, 064 104 (2005).
- [15] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehand. *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).