

05.3;07

Оптические свойства монокристаллов (1 - x)PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-xPbTiO₃

© Л.С. Камзина, J. Xu, M. Shi, X. Wu

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия
E-mail: KAMZIN@AK12758.spb.edu
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 200050, PR China

Поступило в Редакцию 7 июня 2004 г.

Изучены температурные зависимости оптического пропускания и малоуглового рассеяния света в отсутствие и при приложении постоянного электрического поля в релаксорных монокристаллах твердых растворов 0.91PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.09PbTiO₃ (PZN-PT 91/9) и 0.93PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-0.07PbTiO₃ (PZN-PT 93/7) в области двух фазовых переходов: из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу при температуре T_c и из тетрагональной сегнетоэлектрической в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую при температуре T_{rt} . Показано, что в обоих кристаллах PZN-PT 91/9 и PZN-PT 93/7 в отсутствие электрического поля только фазовый переход при T_c проходит по перколяционному типу и сопровождается острым максимумом интенсивности малоуглового рассеяния света. В кристаллах PZN-PT 93/7 приложение небольшого электрического поля индуцирует еще один фазовый переход перколяционного типа при температуре T_{rt} .

В твердых телах на границе между двумя конкурирующими фазами физические характеристики, как правило, обнаруживают аномальные свойства. Типичными примерами этого являются, например, высокотемпературная сверхпроводимость и колоссальное магнитосопротивление на границе металл-изолятор в металлических оксидах. Огромный пьезоэлектрический эффект на морфотропной фазовой границе (МФГ), наблюдаемый в некоторых Рb-содержащих перовскитоподобных сегнетоэлектрических материалах, может считаться другим интересным примером этих явлений.

К таким соединениям относятся твердые растворы (1 - x)PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (PZN)-xPbTiO₃ (PT)- (PZN-PT), имеющие МФГ (тетрагональное сегнетоэлектрическое упорядочение — ромбоэдрическое сегне-

тоэлектрическое упорядочение) вблизи комнатной температуры. PZN имеет ромбоэдрическую симметрию при комнатной температуре и размытый фазовый переход при $\sim 140^\circ\text{C}$. PT имеет тетрагональную симметрию и свойства обычного сегнетоэлектрика с дальним порядком. Твердые растворы $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$ образуются при $0 \leq x \leq 0.2$ и имеют свойства как релаксора, так и нормального сегнетоэлектрика [1]. Коэффициент электромеханической связи превышает 90% на МФГ, деформация, индуцированная электрическим полем, достигает 1.7% [2,3]. Эти величины на порядок больше, чем в пьезоэлектрических и электрострикционных керамиках. Эти свойства очень привлекательны для пьезоэлектрических применений, а именно при преобразовании электрической и механической энергии в какую-либо другую в медицинской диагностической аппаратуре, в актюаторах, в высокомошных ультразвуковых датчиках и т.д.

Происхождение экстремально-высокого пьезоэлектричества на МФГ этих материалов интенсивно дискутируется в литературе в последнее время. Оно обусловлено вращением поляризации, индуцированным электрическим полем, между ромбоэдрической осью [111] и тетрагональной [001] через промежуточную третью фазу, либо моноклинную [3], либо более сложную, представляющую собой смесь орторомбической и моноклинной фаз [4]. Необходимым условием огромного пьезоэлектричества, как считают авторы всех работ, является существование моноклинной фазы.

Наиболее исследуемыми и часто применяемыми соединениями этой серии являются составы PZN-PT 91/9, которые имеют самые высокие значения пьезоэлектрических и электромеханических констант вблизи МФГ. Температура Кюри этих соединений $T_c \sim 170-180^\circ\text{C}$, а температура морфотропного фазового перехода между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (T_{rt}) наблюдается в районе $60-70^\circ\text{C}$. Однако пьезоэлектрические константы резко уменьшаются при температурах выше температуры T_{rt} [5]. Чтобы получить кристаллы PZN-PT с более высокой температурой T_{rt} и расширить температурную область применений, необходимо уменьшать содержание ионов Ti. Такие кристаллы были выращены авторами данной работы, и их характеристики представлены в работе [6]. Две аномалии диэлектрической проницаемости наблюдались в этих кристаллах $T_c \sim 179^\circ\text{C}$ и $T_{rt} \sim 120^\circ\text{C}$.

Насколько нам известно, в литературе практически нет сведений об оптических свойствах этих соединений, за исключением работ [7,8],

посвященных доменной структуре PZN-PT 91/9. В то же время оптические исследования, а именно измерения оптического пропускания и малоуглового рассеяния света (МРС), важны не только для практических применений. Они помогут получить дополнительную информацию о физических свойствах этих веществ, так как являются более чувствительными по сравнению с диэлектрическими, особенно для изучения изменений размеров неоднородностей при фазовых переходах. Если фазовый переход проходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, образуется крупномасштабная неоднородная структура и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально узкого пика интенсивности МРС и, следовательно, минимумом оптического пропускания [9].

Целью данной работы было изучение оптических свойств двух составов монокристаллов твердых растворов PZN-PT 91/9 и PZN-PT 93/7.

Монокристаллы PZN-PT 91/9 и PZN-PT 93/7 выращивались модифицированным методом Бриджмена в расплаве 50 mol.% PbO [6,10]. Кристаллы имели ромбоэдрическую симметрию при комнатной температуре. Максимальные размеры кристаллов достигали 30 mm в диаметре и 28 mm длины. Кристаллы разрезались на несколько частей толщиной 1 mm перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$. Электрическое поле прикладывалось в направлении $\langle 001 \rangle$, свет распространялся вдоль $\langle 100 \rangle$. Использовались следующие режимы приложения электрического поля: охлаждение в поле (FC) и нагрев в нулевом поле после охлаждения в поле (ZFNaFC). После приложения электрического поля образцы перед каждым новым измерением деполяризовались с помощью нагрева образца до температур выше $T_{\max \varepsilon}$. Исследовалось оптическое пропускание и МРС, измеренное в геометрии пропускания [11]. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер.

На рис. 1 представлены температурные зависимости интенсивности МРС для кристалла PZN-PT 91/9, снятые в режиме охлаждения и нагревания. При температурах T_s и T_{rt} четко видны аномалии, вблизи которых наблюдается температурный гистерезис. Оба перехода являются переходами 1-го рода, причем при высокотемпературном переходе гистерезис значительно меньше, чем при низкотемпературном переходе (ширина гистерезиса при $T_s \sim 8-10^\circ\text{C}$, а при $T_{rt} \sim 40^\circ\text{C}$). Несмотря на общий характер обоих переходов, на температурных зависимостях четко видны и различия. При охлаждении образца при

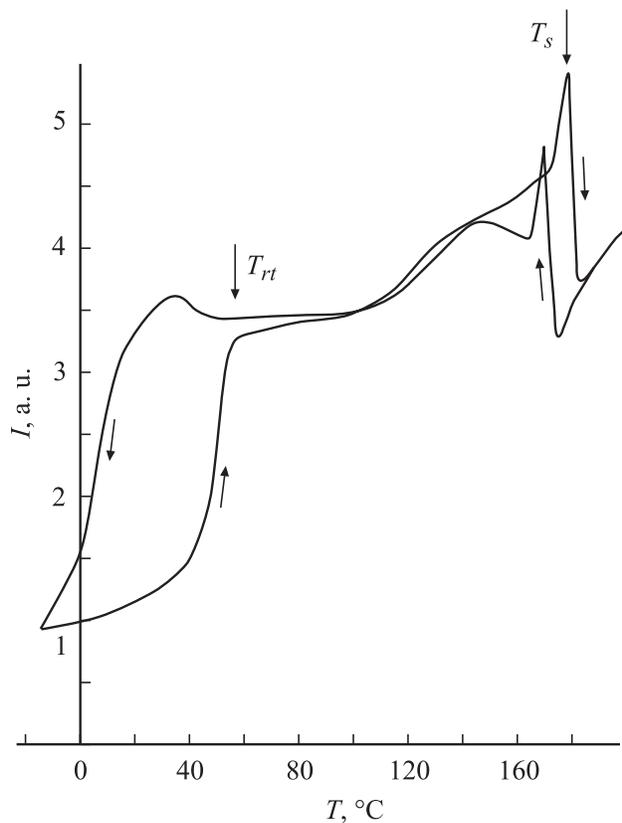


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света для кристалла PZN-PT 91/9, снятые в режиме охлаждения и нагрева. Угол рассеяния $30'$.

температуре $T_s \sim 170^\circ\text{C}$, а при нагреве при $\sim 179^\circ\text{C}$ четко видны узкие максимумы интенсивности МРС, свидетельствующие о перколяционном характере перехода и возникновении при этом переходе крупномасштабной неоднородной структуры. При переходе из тетрагональной в ромбоэдрическую фазу при температуре T_{rt} аномального пика интенсивности МРС не обнаружено, а происходит только резкое

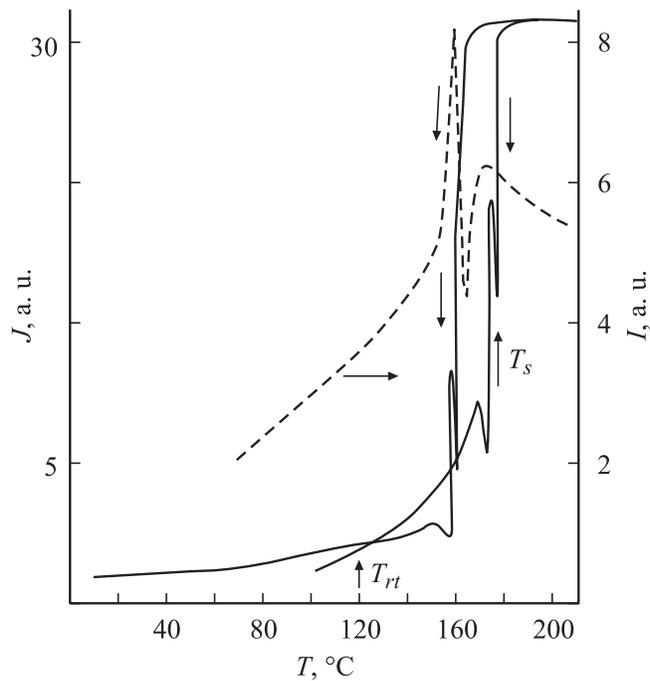


Рис. 2. Температурные зависимости оптического пропускания, снятые в режиме охлаждения и нагрева (J) и малоуглового рассеяния света (I) для кристалла PZN-PT 93/7. Угол рассеяния $30'$.

уменьшение интенсивности, что свидетельствует о меньших размерах доменов в ромбоэдрической фазе по сравнению с тетрагональной, где рассеяние еще достаточно велико. Эти свидетельства о малых размерах доменов подтверждают предположение, выдвинутое в работе [1], о микродоменной конфигурации в неполяризованном образце PZN-PT 91/9 при T_{rt} . Переход при T_{rt} происходит в более широком температурном интервале, структура кристалла при этом переходе микродоменная, образования бесконечного кластера и перколяционного перехода не наблюдается.

Другая картина наблюдается в температурной зависимости МРС и оптического пропускания в кристалле PZN-PT 93/7. На рис. 2

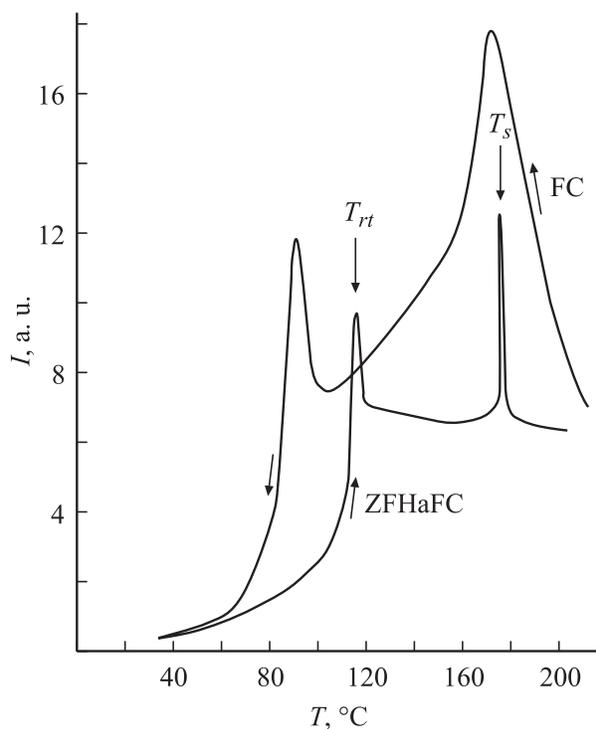


Рис. 3. Малоугловое рассеяние света как функция температуры, снятое в режиме FC и ZFHaFC, в электрическом поле 2.5 kV/cm для кристалла PZN-PT 93/7. Угол рассеяния 30'.

представлены эти зависимости. На кривых видна только одна аномалия: при охлаждении кристалла при $T_s \sim 160^\circ\text{C}$, при нагревании кристалла при $T_s \sim 178^\circ\text{C}$. Наблюдаемый при T_s минимум на кривой оптического пропускания согласуется с положением максимума интенсивности МРС. Этот переход, так же как и в случае кристалла PZN-PT 91/9 проходит по перколяционному типу. Из кривых пропускания, снятых при нагреве и охлаждении образца, видно, что температурный гистерезис при T_s для этих кристаллов составляет $\sim 18^\circ\text{C}$. В тетрагональной фазе между температурами T_s и T_{rt} оптическое пропускание очень

мало (рассеяние велико) и каких-либо изменений пропускания при T_{rt} в пределах ошибки измерений не обнаружено. По-видимому, размеры доменов как в тетрагональной, так и в ромбоэдрической фазе достаточно большие (больше длины волны света) и практически не меняются.

Картина рассеяния в кристалле PZN-PT 93/7 существенно меняется в электрическом поле. На рис. 3 представлены температурные зависимости интенсивности МРС, снятые в режиме FC и ZFHaFC. В электрическом поле почти в 2 раза возрастает интенсивность МРС (рис. 2 и 3), что свидетельствует об увеличении размеров доменов. Кроме того, помимо аномалии при T_s , в поле четко просматривается аномалия при температуре T_{rt} . Наблюдаемый при T_{rt} максимум свидетельствует о перколяционном характере индуцированного полем перехода и возникновении крупномасштабной макроскопической структуры. При измерении в режиме ZFHaFC после охлаждения образца в поле 2.5 kV/cm также четко видны 2 аномалии при температурах T_{rt} и T_s . Из работ [4,12] известно, что при поляризации образцов, близких к морфотропной фазовой границе, таких как PZN-PT 92/8 и PZT, от высоких температур индуцируется моноклинная фаза, которая сохраняется и после снятия поля, а тетрагональная фаза наблюдается только в сильных электрических полях. По-видимому, и в кристаллах PZN-PT 93/7 в очень малых электрических полях 2–3 kV/cm происходит индуцирование ромбоэдрически-моноклинного фазового перехода перколяционного типа. Существование необратимого ромбоэдрически-моноклинного фазового перехода, индуцированного небольшим электрическим полем в PZN-PT 93/7, предполагает, что в фазовой диаграмме для неполяризованных образцов $(1-x)$ PZN- x PT ромбоэдрически-моноклинная фазовая граница проходит близко к $x = 7\%$.

Список литературы

- [1] *Kuwata J., Uchino K., Nomura S.* // *Ferroelectrics*. 1981. Т. 37. Р. 579–582.
- [2] *Park S.-E., Shrout T.R.* // *J. Appl. Phys.* 1997. Т. 82. Р. 1804–1808.
- [3] *Noheda B., Cox D.E., Shirane G.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. N 17. Р. 3891–3894.
- [4] *Noheda B., Zhong Z., Cox D.E.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. N 22. Р. 224101–7.

- [5] *Robert G., Damjanovic D., Setter N.* // *Ferroelectrics*. 1999. V. 224. P. 97.
- [6] *Xu J., Tong J., Shi M.* et al. // *J. of Crystal Growth*. 2003. V. 253. P. 274–279.
- [7] *Uezu Y., Yamada Y., Fujishiro K.* et al. // *Ferroelectrics*. 1998. V. 217. P. 319–325.
- [8] *Fujishiro K., Vloch R., Uezu Y.* et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 37. P. 5246–5248.
- [9] *Камзина Л.С., Корженевский А.Л.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 50. В. 3. С. 146–149.
- [10] *Xu J., Fan S., Lu B.* et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. N 11B. P. 7000–7002.
- [11] *Камзина Л.С., Корженевский А.Л., Кориунов О.Ю.* // *ФТТ*. 1994. Т. 36. В. 2. С. 479–485.
- [12] *Guo R., Cross L.E., Park S.E.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 84. P. 5423.