

05.3

## Индукцируемые электрическим полем фазовые переходы в $\langle 001 \rangle$ ориентированных монокристаллах PZN–9PT и PMN–35PT

© Л.С. Камзина, И.П. Раевский, Е.В. Снеткова

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

НИИ физики Ростовского государственного университета,

Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию 2 апреля 2006 г.

Исследовано влияние постоянного электрического поля ( $0 < E < 5 \text{ kV/cm}$ ) на оптическое пропускание монокристаллических соединений PZN–9PT и PMN–35PT, принадлежащих к морфотропной области. Обнаружено, что при температурах, близких к температуре морфотропного фазового перехода, в электрическом поле в составах PZN–9PT индуцируются две новые промежуточные моноклинные фазы  $M_a$  и  $M_c$ , а в PMN–35PT — только одна. Показано, что фаза  $M_c$  в PMN–35PT является неоднородной, а переход из  $M_c$  в тетрагональную фазу носит непрерывный характер. Построены E–T фазовые диаграммы для обоих кристаллов. Полученные результаты объясняются в рамках теории Девошира для сильно ангармоничных кристаллов.

PACS: 77.80.Bh, 78.20.Ci

Монокристаллы твердых растворов сегнетоэлектриков-релаксоров  $(100-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZN– $x$ PT) и  $(100-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN– $x$ PT), обладающие огромными значениями пьезоэлектрических коэффициентов ( $d_{33} > 2500 \text{ pC/N}$ ) и коэффициентов электромеханической связи ( $k_{33} > 94\%$ ), активно исследуются как материалы нового поколения электромеханических устройств, которые могут привести к революции в электромеханическом преобразовании энергии [1,2]. Кроме того, эти материалы привлекательны и в электрооптической технологии из-за больших электрооптических коэффициентов.

Наиболее высокие электромеханические свойства у кристаллов PZN- $x$ PT и PMN- $x$ PT наблюдаются вблизи фазовой границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, так называемой морфотропной фазовой границы (МФГ), которая является общей чертой фазовых  $x$ ,  $T$  диаграмм твердых растворов PbMeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> [3,4]. В реальных кристаллах и керамиках четкая МФГ размывается и, как правило, говорят о морфотропной области (МО), ширина которой зависит от условий получения образцов. В кристаллах PZN- $x$ PT и PMN- $x$ PT обычно МО наблюдается при  $8 < x < 10$  и  $31 < x < 37$  соответственно. Причины наличия экстремума пьезосвойств у составов, принадлежащих к МО, а также того факта, что наибольшие значения пьезокоэффициентов у кристаллов наблюдаются при поляризации вдоль направления [001], несмотря на то что полярная ось в них лежит вдоль направления [111] [1,2], уже длительное время являются предметом дискуссий. В последние годы наибольшее признание получили модели, связывающие огромные величины электромеханического отклика в подобных соединениях, с наличием на  $x$ ,  $T$  диаграмме одной или нескольких промежуточных моноклинных фаз между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, что облегчает поворот вектора поляризации в электрическом поле [5,6].

Согласно модели, предложенной в [6], приложение поля вдоль направления [001] в ромбоэдрических кристаллах индуцирует вращение вектора поляризации в (110) плоскости из ромбоэдрической ( $R(X)$ ) в тетрагональную ( $T$ ) фазу через промежуточную третью фазу, либо моноклинную  $M_a$  или  $M_c$  [7], либо более сложную, представляющую смесь орторомбической ( $O$ ) и моноклинной фаз [8]. Вопрос о точной симметрии этих промежуточных фаз в составах с разными  $x$  является дискуссионным. Эта симметрия зависит от того, по какому пути вращается вектор поляризации при переходе из  $R(X)$  в  $T$  фазу. Особенно много разногласий возникает о симметрии и даже числе промежуточных фаз для составов, принадлежащих к МО. Так, авторы работ [9,10], используя нейтроно- и рентгенодифракционные методы исследований, показали, что в составе PZN-8PT из МО при увеличении электрического поля вектор сначала следует по направлению  $R(X)-M_a-T$ , а затем скачком идет по новому пути  $R(X)-M_a-M_c-T$ . При уменьшении электрического поля вектор поляризации вращается от тетрагонального направления [001] до орторомбического через  $M_c$  фазу и начальное ромбоэдрическое состояние после снятия поля не восстанавливается. В то же время в работе [8] указано на существование

$O$ -фазы между  $R(X)$  и  $T$  фазами, которая очень близка по энергии к  $M_c$  фазе, и их трудно различить (фаза  $O$  является предельным случаем  $M_c$  фазы, когда  $a_m = c_m$ ). Расчеты из первых принципов, проведенные в работе [11], объяснили существование низкосимметричных моноклинных фаз в сегнетоэлектрической системе со структурой перовскита вблизи МФГ в рамках теории Девоншира для сильно ангармонических кристаллов, где важную роль играют члены высоких порядков.

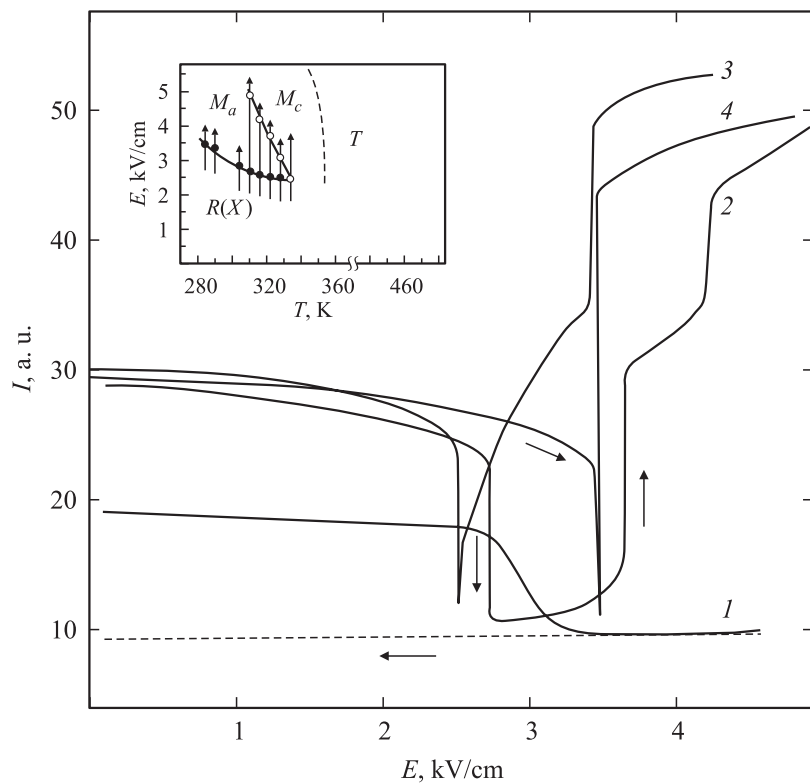
Фазовый состав МО в системе PMN- $x$ PT исследован не так подробно, как в PZN- $x$ PT, и данные о симметрии фаз еще более противоречивы. Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные в [12], показали, что принадлежащие МО составы PMN-35PT, поляризованные вдоль [001], имеют  $M_a$  симметрию, а неполяризованные — чисто ромбоэдрическую симметрию. Это противоречит результатам более ранней работы [13], в которой сообщалось о ромбических и тетрагональных доменах. В то же время и нейтроно- и рентгенодифракционные исследования обнаружили существование моноклинной фазы типа  $M_c$  в неполяризованных PMN-35PT при низких температурах, а в PMN-34PT — при комнатной температуре. Основываясь на результатах синхротронных исследований керамических порошков составов из МО [14], авторы сделали вывод, что фаза  $M_c$  не существует как отдельная фаза ни в одном из изученных образцов. В соединении PMN-33PT при комнатной температуре сосуществуют  $M$  и  $T$  фазы, а в PMN-37PT при низких температурах сосуществует смесь фаз  $M_c$  и  $T$  в соотношении 55:45, в то время как при комнатной температуре преобладающей является  $T$  фаза. Более сложная картина наблюдается в составах PMN-35PT, в которых, согласно данным [14], при комнатной температуре сосуществуют 3 фазы: моноклинная и орторомбическая ( $\sim 35\%$ ), параметры решетки которых при 300 К невозможно различить, и тетрагональная фаза ( $\sim 65\%$ ). Противоположная точка зрения высказана в недавно появившейся работе [15]. Авторы, используя оптический поляризационный микроскоп и измерения двупреломления, пришли к выводу, что в соединениях PMN- $x$ PT с  $x = 0.3-0.47$  не существует фазы с тетрагональной симметрией даже при высоких температурах.

Все эти результаты указывают на то, что фазовый состав кристаллов PZN- $x$ PT и PMN- $x$ PT, принадлежащих к МО, очень сложен и для полного понимания превращений, наблюдаемых в электрических полях, необходимы различные методики исследования, в том числе и оптические.

В данной работе мы приводим результаты измерений оптического пропускания кристаллов PZN–9PT и PMN–35PT, принадлежащих к МО, при приложении электрического поля напряженностью  $0 < E < 5 \text{ kV/cm}$ .

Монокристаллы PZN–9PT и PMN–35PT выращивались из раствора в расплаве [16,17]. Температура Кюри для PZN–9PT  $T_c \sim 443\text{--}453 \text{ K}$ , а морфотропного фазового перехода между  $R(X)$  и  $T$  фазами  $T_{tr} \sim 333\text{--}343 \text{ K}$  [18]. Для PMN–35PT  $T_c \sim 435 \text{ K}$ ,  $T_{tr} \sim 365\text{--}375 \text{ K}$  [17]. Оптическое пропускание изучалось при фиксированных температурах вблизи  $T_{tr}$  в режиме увеличения электрического поля. Перед каждым измерением кристалл нагревался выше  $T_c$  с целью деполяризации, затем охлаждался без поля до комнатной температуры, после чего нагревался до температуры измерения. Температура стабилизировалась и прикладывалось электрическое поле разной напряженности  $E$  в направлении [001], свет распространялся вдоль [100]. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер.

На рис. 1 приведены зависимости оптического пропускания ( $I$ ) от электрического поля для кристалла PZN–9PT при некоторых фиксированных температурах, близких к  $T_{tr}$ . Из рисунка четко видна эволюция  $I$  в электрическом поле, связанная с индуцированными фазовыми переходами. Здесь необходимо заметить, что наблюдаемые изменения  $I$  не связаны с возникновением тетрагональной фазы, так как используемая напряженность поля была недостаточна для ее индуцирования [9]. В малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно (кривые 1–4). При увеличении поля до некоторого порогового значения наблюдается резкое уменьшение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в другую фазу, по-видимому  $M_a$ . Так как из наших оптических измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, то в дальнейшем мы будем использовать обозначения фаз, предложенные в работах [9,19]. Поле, при котором индуцируется эта фаза, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре морфотропного фазового перехода  $T_{tr}$  (рис. 1, кривые 1–3). При дальнейшем увеличении поля наблюдается еще один индуцированный фазовый переход в новую фазу, по-видимому в  $M_c$ . Область существования фазы  $M_a$  тем больше, чем дальше температура измерения от  $T_{tr}$  (кривые 2–3). При температурах, далеких от  $T_{tr}$  ( $I$ ), в исследуемых электрических полях мы не наблюдали индуцирования фазы  $M_c$ . Ступенчатое возрастание оптического



**Рис. 1.** Температурные зависимости оптического пропускания ( $I$ ), снятые при увеличении электрического поля при фиксированных температурах (К), для кристалла PZN-9PT: 1 — 289, 2 — 320, 3 — 332, 4 — 346; на вставке  $E-T$  фазовая диаграмма. Стрелки указывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения. Пунктирная линия соответствует предполагаемой фазовой границе между  $M_c$  и  $T$  фазами.

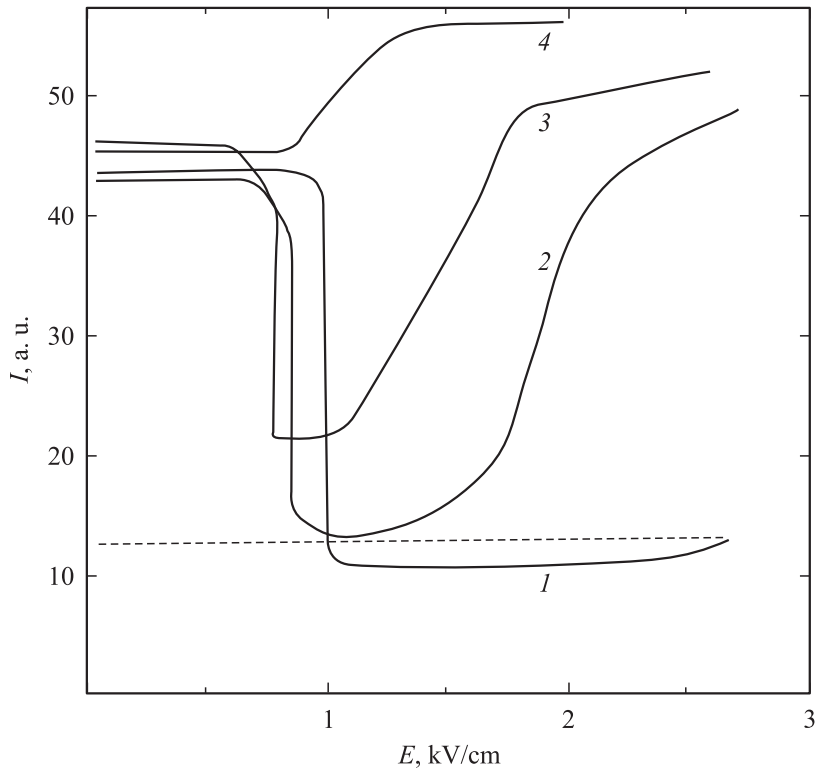
пропускания с изменением поля при индуцировании фазы  $M_c$  (2, 3) связано, скорее всего, с неоднородностью фазы. При температурах измерения вблизи  $T_{r1}$  кристалл из  $R(X)$  фазы сразу переходит в фазу  $M_c$  (3, 4). При этом переходе наблюдается резкий минимум

оптического пропускания, подтверждающий перколяционный характер индуцированного полем перехода из фазы  $R(X)$  в моноклинную фазу, и возникновение крупномасштабной структуры, обнаруженные нами в работе [20]. 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 [21].

Фазы  $M_a$  и  $M_c$ , индуцированные полем в кристаллах PZN–9PT, остаются стабильными и после снятия поля, о чем свидетельствуют пунктирная линия на кривой  $I$  и данные нашей работы [18], т.е. кристалл остается в моноклинной фазе даже после снятия поля. Это согласуется с результатами работы [22], в которой сообщалось, что фаза  $M_a$  остается стабильной при комнатной температуре более 2 недель после снятия поля.

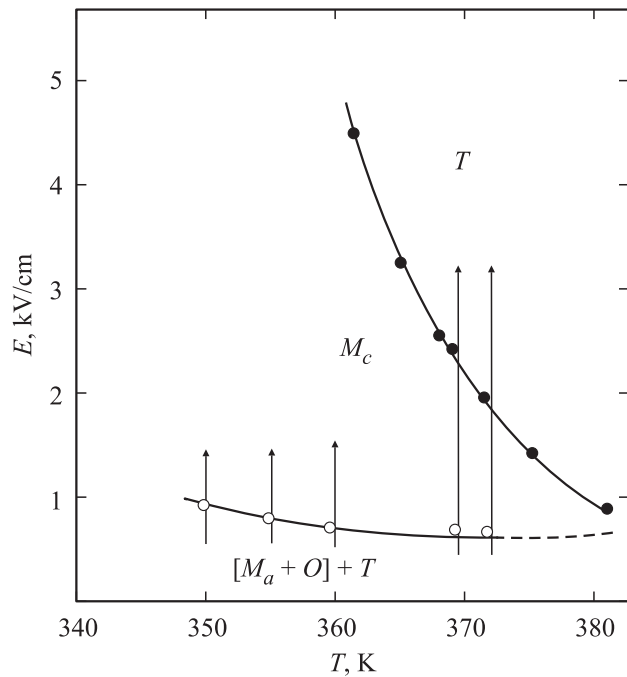
Используя данные рис. 1, мы построили  $E$ – $T$  фазовую диаграмму, которая приведена на вставке рис. 1. При низких температурах  $R(X)$  фаза с ростом поля необратимым образом переходит в  $M_a$  фазу, которая при более высоких полях трансформируется в  $M_c$  фазу. По мере приближения температуры к  $T_{rt}$  область существования фазы  $M_a$  схлопывается и кристалл сразу из фазы  $R(X)$  при некотором пороговом поле переходит в  $M_c$  фазу. Как только в кристалле PZN–9PT возникает  $M_c$  фаза,  $R(X)$  и  $M_a$  фазы в нем долго не восстанавливаются и только уже при более высоких полях имеет место  $M_c$ – $T$  фазовый переход. Существование промежуточной  $M_a$  фазы подтверждается и выводами теории Девоншира [11], учитывающей члены 8 порядка. Согласно этой теории, фазовый переход между  $R(X)$  и  $M_c$  фазами может осуществляться только через промежуточную  $O$  или  $M_a$  фазы.

Другая картина наблюдается для состава PMN–35PT, также принадлежащего к МО. Рис. 2 иллюстрирует изменение оптического пропускания при приложении к кристаллу электрического поля. Так же как и в PZN–9PT, в PMN–35PT переход в моноклинную фазу при увеличении  $E$  происходит резко и является переходом 1-го рода. Так как фазы  $M_c$  и  $O$  очень близки по энергиям, то требуется очень маленькое поле, чтобы индуцировать  $O$ – $M_c$  фазовый переход. Интересно отметить поведение оптического пропускания при переходе из моноклинной в тетрагональную фазу. Из рисунка видно, что  $M$ – $T$



**Рис. 2.** Температурные зависимости оптического пропускания ( $I$ ), снятые при увеличении электрического поля при фиксированных температурах (К), для кристалла PMN–35PT: 1 — 365, 2 — 370, 3 — 375, 4 — 381.

переход носит непрерывный характер. Такое поведение можно объяснить двумя причинами. Согласно теории Девоншира, учитывающей члены 8-го порядка,  $M_c-T$  фазовый переход может быть 2-го рода и тогда не должно наблюдаться сосуществования фаз. Однако в нашем случае фазы сосуществуют, а, согласно этой же теории, переход из  $O$  в  $T$  фазу является переходом 1-го рода и тогда присутствие  $O$  фазы также может объяснить широкую область сосуществования  $M_c-T$  фаз. Хотя из наших измерений невозможно определить симметрию возникающих



**Рис. 3.**  $E$ – $T$  фазовая диаграмма для кристалла PMN–35PT, полученная из оптических измерений, при увеличении электрического поля после ZFC. Стрелки указывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения.

фаз, но, учитывая наблюдаемый непрерывный характер перехода и выводы теоретической работы [11], можно с уверенностью говорить о переходе именно в тетрагональную фазу и о сосуществовании фаз в этом соединении. В отличие от PZN–9PT переход в тетрагональную фазу происходит в достаточно низких электрических полях, и мы его легко можем наблюдать в условиях нашего эксперимента.

Используя данные рис. 2, была построена фазовая диаграмма, приведенная на рис. 3. Как видно из диаграммы, при температуре  $T_{r1} \sim 373$ – $375$  K не весь объем кристалла PMN–35PT переходит в  $T$



фазу, в нем остается небольшая доля  $M_c$ . При дальнейшем повышении температуры немного выше  $T_{rt}$  доля  $M_c$  фазы еще уменьшается, и поэтому в пределах точности нашего эксперимента не обнаружено изменения пропускания при этом переходе (рис. 2, кривая 4). И только при температурах выше  $T_{rt}$  кристалл PMN–35PT переходит в однофазное тетрагональное состояние. Здесь необходимо отметить разницу в поведении соединений PZN–9PT и PMN–35PT при  $T_{rt}$ . Если PZN–9PT при некотором пороговом поле сразу, минуя фазу  $M_a$ , переходит в однофазное состояние ( $M_c$  фаза), то в PMN–35PT, помимо тетрагональной фазы, остается доля промежуточной моноклинной фазы, т.е. наблюдается сосуществование фаз.

Таким образом, в работе впервые проведены оптические исследования фазовых переходов, индуцированных электрическим полем, в монокристаллических соединениях PZN–9PT и PMN–35PT, принадлежащих к МО. Обнаружено, что в кристаллах PZN–9PT при температурах, близких к  $T_{rt}$ , в электрическом поле индуцируются 2 новые промежуточные фазы  $M_a$  и  $M_c$ , а PMN–35PT — только одна. Показано, что в обоих кристаллах фаза  $M_c$  остается основным состоянием кристалла и после снятия электрического поля. Высказано предположение, что присутствие третьей орторомбической фазы может объяснить непрерывный характер перехода между  $M_c$  и  $T$  фазами в соединении PMN–35PT.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-02-17835 и 05-02-90568 ННС) и Президиума ОФН РАН.

## Список литературы

- [1] Park S.-E., Shrout T.R. // J. Appl. Phys. 1997. N. 82. P. 1804–1808.
- [2] Luo H.S., Xu G.S., Xu H.Q. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1. 2000. V. 39. P. 558.
- [3] Jaffe B., Cook W.R., Jaffe H. // Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971.
- [4] Kuwata J., Uchino K., Nomura S. // Ferroelectrics. 1981. V. 37. P. 579–582.
- [5] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2059.
- [6] Fu H., Cohen R.E. // Nature (London). 2000. V. 403. P. 281–283.
- [7] Durbin B.K., Jacobs E.W., Hicks J.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 2848.

- [8] *Noheda B., Cox D.E., Shirane G.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 3891–3894.
- [9] *Noheda B., Zhong Z., Cox D.E.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 224101–7.
- [10] *Ohwada K., Hirota K., Rehrig P.* et al. // *J. Phys. Soc. Jap.* 2001. V. 70. P. 2778–2783.
- [11] *Vanderbilt D., Cohen M.H.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 094108–9.
- [12] *Ye Z.-G., Noheda B., Dong M.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 184114–5.
- [13] *Ye Z.-G., Dong M.* // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 2312.
- [14] *Noheda B., Cox D.E., Shirane G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 054104–9.
- [15] *Shuvaeva V.F., Glazer A.M., Zekria* // *J. Phys. Cond. Matter.* 2005. V. 17. P. 5709–5723.
- [16] *Xu J., Fan S., Lu B.* et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. 7000–7002.
- [17] *Раевский И.П., Семенчев А.Ф., Емельянов А.С.* и др. // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2005. Т. 69. С. 1034.
- [18] *Камзина Л.С., Ху Ж., Шу М.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2005. Т. 81. С. 712–716.
- [19] *Guo R., Cross L.E., Park S.E.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 5423.
- [20] *Камзина Л.С., Ху Ж., Ши М.* et al. // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30. В. 23. С. 62–69.
- [21] *Камзина Л.С., Корженевский А.Л.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1989. Т. 50. С. 146–149.
- [22] *Ohwada K., Hirota K., Rehrig P.* et al. // *Preprint cond.mat* 2002. R0207726.