

06

Влияние электрического поля на размытый фазовый переход в кристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-28\text{PbTiO}_3$ и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-37\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина, С.Н. Попов

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2014 г.
В окончательной редакции 2 июня 2014 г.)

Исследовано влияние постоянного электрического поля ($0 < E \leq 3 \text{ kV/cm}$) на размытие фазового перехода и экспоненту Кюри–Вейсса (γ) в двух кристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-28\text{PbTiO}_3$ и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-37\text{PbTiO}_3$, лежащих на разном расстоянии от морфотропной фазовой границы. Универсальный закон Кюри–Вейсса использовался для аппроксимации температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. Показано, что чем дальше кристалл находится от морфотропной фазовой границы, тем больше величина γ и, следовательно, больше размыт фазовый переход (в нулевом поле $\gamma = 1.67$ и 1.49 для $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-28\text{PbTiO}_3$ и $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-37\text{PbTiO}_3$ соответственно). Обнаружено, что небольшое электрическое поле до $2-3 \text{ kV/cm}$ в случае более размытого фазового перехода практически не влияет на величину γ , в то время как в кристалле $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-37\text{PbTiO}_3$ γ уменьшается с увеличением напряженности электрического поля, приближаясь к величине $\gamma = 1$, характерной для нормального сегнетоэлектрика.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-91151).

Свинцоводержащие сложные сегнетоэлектрики со структурой перовскита с химической формулой $\text{PbV}_x\text{V}'_{1-x}\text{O}_3$ широко используются в твердотельных актюаторах, сенсорах, электрооптических и других электромеханических устройствах [1,2]. Наиболее известным из разупорядоченных соединений со структурой перовскита является магнониобат свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Монокристаллические твердые растворы PMN с PbTiO_3 (PMN-xPT), лежащие вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), привлекают в последнее время все большее внимание исследователей. Это связано с их превосходными пьезоэлектрическими свойствами [3–5].

Другим интересным свинцоводержащим сегнетоэлектриком является индониобат свинца $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PIN) [6]. Известно несколько обзорных статей, в которых исследовались диэлектрические свойства твердых растворов релаксорного сегнетоэлектрика PIN и нормального сегнетоэлектрика PT [7,8]. Соединения PIN-xPT, также как и PMN-PT, имеют отличные пьезоэлектрические характеристики, и обладают рядом преимуществ. У них более высокая температура Кюри и минимальная тепловая нестабильность. Из фазовой диаграммы этих соединений следует, что составы с содержанием $x \approx 0.37$ расположены на МФГ [9]. Диэлектрические исследования составов вблизи МФГ обнаружили существование кубически-тетрагонального и тетрагонально-ромбоэдрического фазовых переходов, которые подобны переходам в PMN-xPT и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZN-xPT). Составы PIN-xPT с небольшим содержанием x обнаруживают типично релаксорное сегнетоэлектрическое поведение. С увеличением содержания PT(x) свойства кристалла существенно

изменяются и при $x \sim 38-40\%$ соединение становится нормальным сегнетоэлектриком, т.е. исчезают черты релаксорного соединения (пропадает частотная дисперсия ϵ , максимум ϵ становится более острым, и температура максимума не зависит от частоты).

Зависимость структуры и фазовых переходов от внешнего постоянного электрического поля в PMN-xPT и PIN-xPT интенсивно изучалась рентгеновскими, нейтронными и оптическими исследованиями. Исследования показали, что внешнее электрическое поле очень сильно влияет на доменную структуру и связанную с ней диэлектрическую проницаемость, фазовые переходы, а также температуру максимума диэлектрической проницаемости [10–12].

В релаксорах при температурах выше максимума ϵ поведение диэлектрической проницаемости не подчиняется закону Кюри–Вейсса. Этот закон в них выполняется только выше температуры Бернса ($T_B \sim 620-650 \text{ K}$). Большое число сегнетоэлектриков обнаруживают промежуточное поведение между нормальным сегнетоэлектриком и релаксором [13,14]. Поэтому был разработан переменный степенной закон для описания промежуточного состояния [15,16]. Этот степенной закон отличается от квадратичного закона Кюри–Вейсса введением параметра γ как эмпирического параметра и описывается формулой

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_{\max}[1 + (T - T_{\max})^\gamma/\delta^2], \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_{\max} — значение диэлектрической проницаемости в максимуме, T — температура, T_{\max} — температура максимума ϵ , δ — параметр распределения степени диэлектрической

релаксации (степень размытия) диэлектрика, показывающий ширину размытого фазового перехода, γ — экспонента Кюри–Вейсса (CWE). Величина γ меняется между 1 и 2. Обычно для идеальных нормальных сегнетоэлектриков $\gamma = 1$, в то время как для идеальных релаксорных сегнетоэлектриков $\gamma = 2$. Значение γ между 1 и 2 указывает на относительное содержание параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз в сегнетоэлектрике. Эта формула справедлива как для нормальных, так и релаксорных сегнетоэлектриков, и считается универсальным законом Кюри–Вейсса.

Хотя параметр γ в основном связан со свойствами параэлектрической фазы выше T_{max} , но он также содержит информацию и о свойствах сегнетоэлектрической фазы. Поэтому в релаксорных материалах с разной степенью размытия фазового перехода возможно использовать универсальный закон Кюри–Вейсса (1) для анализа поведения восприимчивости и изменения в доменной структуре при изменении внешних параметров, например, электрического поля. Так, в работе [17] в кристаллах PMN–24PT, ориентированных вдоль трех кристаллографических направлений, была обнаружена зависимость между γ и величиной приложенного поля. Подобные работы не проводились для релаксорных соединений PIN–PT, лежащих на разном расстоянии от МФГ. Поэтому представляется интересным выяснить, как поле влияет на степень размытия фазового перехода и величину γ .

В настоящей работе проведены измерения диэлектрической проницаемости как функции температуры и внешнего электрического поля для двух соединений PIN–28PT и PIN–37PT и выполнена аппроксимация зависимостью, описываемой универсальным законом Кюри–Вейсса (1). Аппроксимация выполнялась с помощью программы, использующей встроенную функцию Mathcad Nonlinear Curve Fitting. Подгоночными, т.е. искомыми параметрами, были экспонента Кюри–Вейсса γ , параметр размытия δ и максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ_{max} . Температура максимума диэлектрической проницаемости T_{max} была фиксированной. Температурный интервал для аппроксимации выбирался на несколько градусов выше T_{max} .

Монокристаллы PIN–37PT и PIN–28PT (стартовый состав) выращивались из расплава с использованием модифицированного метода Бриджмена [18–21]. Из-за сегрегации во время роста окончательный состав выращенных кристаллов может отличаться от стартового. Выращенные кристаллы имели желтоватую окраску и структуру перовскита. Кристаллы были ориентированы на рентгеновском дифрактометре и затем разрезались вдоль плоскости (001). Для диэлектрических измерений использовались многочастотный импедансный анализатор HP4294A и измеритель иммитанса E7-15. Поле прикладывалось к образцу в параэлектрической фазе в направлении [001]. Измерения проводились при охлаждении в полях 0–3 kV/cm в области температур от 550 до 300 K на трех образцах каждого состава. Перед каждым измерением образцы термически деполяризовались

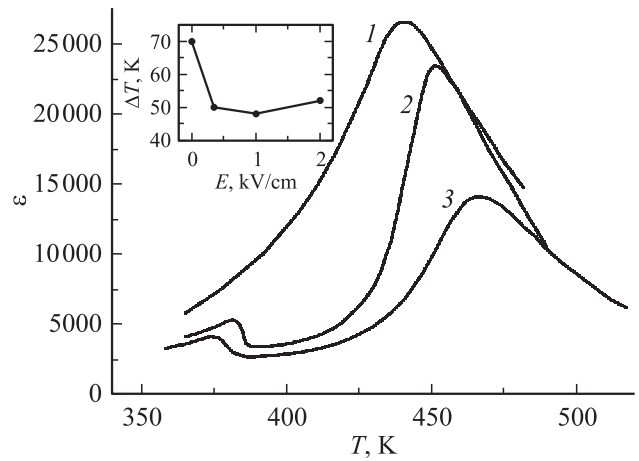


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на частоте 1 kHz, при различных значениях напряженности электрического поля в кристаллах PIN–28PT, $E, kV/cm$: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2. На вставке: зависимость ширины пика диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля.

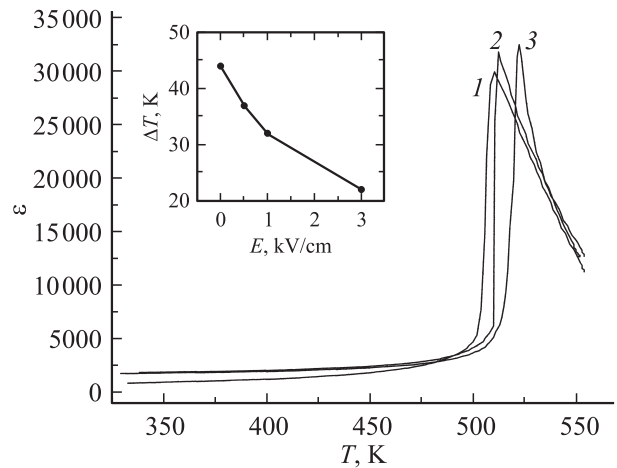


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на частоте 1 kHz, в разных электрических полях в кристаллах PIN–37PT, $E, kV/cm$: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 3. На вставке: зависимость ширины пика диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля.

при температурах на 40–50 K выше максимума ϵ в течение 10–15 min.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные при охлаждении на частоте 1 kHz, в электрических полях 1–3 kV/cm для кристаллов PIN–28PT и PIN–37PT приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1 (кривые 2, 3), в кристалле PIN–28PT в полях 1 kV/cm и выше при температуре ~ 380 K появляется небольшой пик, соответствующий переходу из тетрагональной в ромбоэдрическую фазу. Температура этой аномалии сдвигается в сторону низких температур с увеличением напряженности электрического поля. Общей чертой для обоих кристаллов является смещение тем-

пературы максимума ϵ в сторону высоких температур при увеличении электрического поля, что согласуется с феноменологической теорией для перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Однако видно и различие в поведении ϵ . Так, в кристалле PIN-28РТ поле существенно уменьшает величину ϵ в максимуме, в то время как в кристалле PIN-37РТ максимальное значение ϵ практически не зависит от поля в пределах ошибки измерений. Такое разное поведение ϵ в поле, по-видимому, связано с разной степенью подвижности доменных границ. В кристалле PIN-28РТ доля тетрагональной фазы невелика по сравнению с долей релаксорной фазы. Домены мелкие и даже маленькое электрическое поле, используемое в данной работе, укрупняет их и уменьшает количество способных к переориентации доменов. В кристалле PIN-37РТ основная часть образца находится в тетрагональной фазе. Количество доменных стенок невелико и они менее подвижны. На вставках рис. 1 и 2 показано изменение формы пика (ΔT) с увеличением напряженности поля. ΔT определялась как ширина пика диэлектрической проницаемости на половине высоты. Из этих зависимостей видно, что в нулевом поле величина ΔT для кристалла PIN-28РТ почти в 2 раза больше, чем для кристалла PIN-37РТ. Это связано с большим размытием фазового перехода в кристалле PIN-28РТ. Уменьшение ΔT с увеличением поля связано с уменьшением существующих релаксорных процессов в данных кристаллах. Действительно максимум ϵ соответствует двум процессам: фазовому переходу из кубической в тетрагональную фазу и сегнетоэлектрическому релаксорному процессу. Хорошо известно, что постоянное поле может перевести сегнетоэлектрический релаксор в нормальный сегнетоэлектрик [22]. Поэтому вклад сегнетоэлектрического релаксорного процесса с увеличением поля уменьшается, что может привести к узкому пику. В больших полях, в которых релаксорные процессы подавлены, доминирующим является только переход из кубической в тетрагональную фазу, и ΔT должно увеличиваться с полем, что следует из феноменологической теории, согласно которой этот переход является переходом первого рода. Такое увеличение ΔT в сильных полях наблюдалось в работе [23] для кристаллов PMN-32РТ.

На рис. 3 (кривые 1,2) представлены зависимости γ от величины поля для кристаллов PIN-28РТ (кривая 1) и PIN-37РТ (кривая 2). В нулевом поле величина γ в кристалле PIN-28РТ больше, чем в PIN-37РТ, что согласуется с большим размытием фазового перехода. С увеличением напряженности поля поведение γ для исследуемых кристаллов различно. Если в кристалле PIN-28РТ величина γ в 0 поле и в поле 2 kV/cm практически одинакова, то в кристалле PIN-37РТ γ уменьшается на 15% в поле 2 kV/cm по сравнению с нулевым полем, а при увеличении поля до 3 kV/cm — более чем на 20% и приближается к единице ($\gamma = 1.2$). Небольшое увеличение γ в малых полях, наблюдаемое в обоих кристаллах, требует дальнейших исследований. Практическое отсутствие зависимости γ от величины

поля в кристалле PIN-28РТ может быть связано с тем, что при небольшом поле, используемом в данной работе, доля макроскопически кубической релаксорной

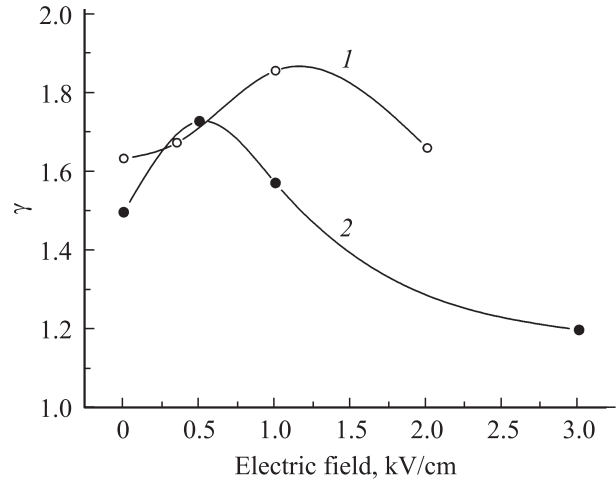


Рис. 3. Экспонента Кюри-Вейсса как функция электрического поля в кристаллах PIN-28РТ (кривая 1) и PIN-37РТ (кривая 2).

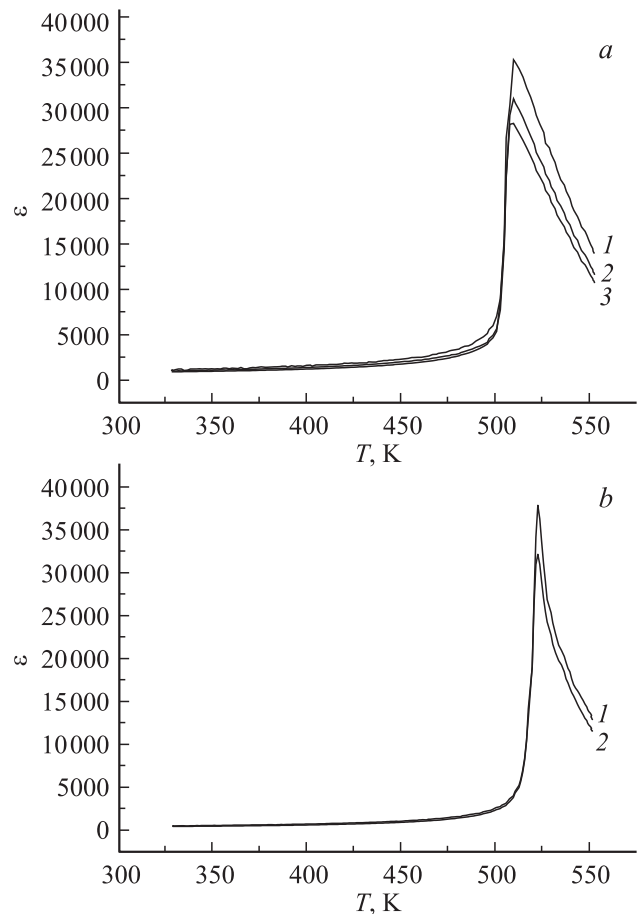


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ в кристаллах PIN-37РТ, измеренные в нулевом поле (а) и в поле 3 kV/cm (б) при разных частотах, f , kHz: (а) — 1 — 0.001, 2 — 0.1, 3 — 100; б — 1 — 0.01, 2 — 1.

фазы, в которой существуют полярные нанодомены, еще достаточно высока по сравнению с нормальной параэлектрической фазой.

Кристалл PIN-37PT находится практически на морфотропной фазовой границе, и фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу в нем менее размыт. Это подтверждают температурные зависимости ϵ на разных частотах, приведенные на рис. 4, *a* (кривые 1-3). Из рисунка видно, что температура максимума ϵ сдвигается всего на 3-4 градуса в сторону высоких температур при изменении частоты на 5 порядков (кривые 1-3), т.е. частотная зависимость очень слабая. Величина ϵ в максимуме также меняется незначительно. Приложение электрического поля уменьшает вклад релаксационных процессов в диэлектрическую проницаемость и может превратить релаксор в нормальный сегнетоэлектрик. В поле 3 кВ/см величина $\gamma = 1.2$, а не 1, как для нормального сегнетоэлектрика. Это означает, что в небольшом температурном интервале непосредственно выше максимума ϵ , в котором рассчитывалась величина γ , существует не только чистая параэлектрическая фаза, а еще сохранилась небольшая доля нанодоменов, которые приводят к размытию фазового перехода. Это подтверждают данные рис. 4, *b* (кривые 1, 2). На нем приведена температурная зависимость ϵ при разных частотах, измеренная при охлаждении в электрическом поле 3 кВ/см. Видно, что температура перехода в кубическую фазу не зависит от частоты, но наблюдается небольшое различие в величине максимума. Это различие и связано с небольшой долей релаксационной фазы.

Таким образом, в данной работе исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости в электрических полях 1-3 кВ/см при разных частотах в двух кристаллах PIN-28PT и PIN-37PT, лежащих на разном расстоянии от морфотропной фазовой границы. Универсальный закон Кюри-Вейсса использовался для аппроксимации этих зависимостей. Показано, что эти кристаллы занимают промежуточное положение между релаксорами и нормальными сегнетоэлектриками, т.к. величина экспоненты Кюри-Вейсса меняется от 1 до 2 (в нулевом поле $\gamma = 1.67$ для PIN-28PT и $\gamma = 1.49$ для PIN-37PT). Обнаружено, что в небольших полях до 2 кВ/см, величина γ остается практически неизменной для кристалла PIN-28PT, имеющего более размытый фазовый переход, в то время как в кристалле PIN-37PT величина γ уменьшается с увеличением напряженности электрического поля, приближаясь к величине $\gamma = 1$, характерной для нормального сегнетоэлектрика.

Список литературы

- [1] D. Pandey, A.P. Singh, V.S. Tuvani. Bull. Mater. Sci. **15**, 391 (1992).
- [2] L.E. Cross. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2525 (1995).
- [3] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1994).
- [4] Z-G. Ye. Key. Eng. Mater. **155**, 81 (1998).
- [5] J. Chen, H.M. Chen, M.P. Harmer. J. Am. Ceram. Soc. **72**, 593 (1989).
- [6] P.J. Groves. Phys. C **19**, 111 (1986).
- [7] S. Wongsanmai, A.S. Bhalla, R. Guo, S. Ananta, R. Yimnirum. Ferroelectr. Lett. **34**, 36 (2007).
- [8] A.A. Bokov, M.A. Leshenko, M.A. Malitskaya, I.P. Raevskii. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 4899 (1999).
- [9] C.A. Randall, A.S. Bhalla. Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 327 (1990).
- [10] P.M. Gehring, G.Y. Xu, G. Shirane. J. Appl. Phys. **96**, 1620 (2004).
- [11] Z-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. B **64**, 184114 (2001).
- [12] A.K. Singh, D. Pandey. Phys. Rev. B **67**, 064102 (2003).
- [13] K. Uchino, S. Nomura. Ferroelectr. Lett. **44**, 55 (1982).
- [14] C.W. Tai, K.Z. Baba-Kishi. Acta Mater. **54**, 5631 (2006).
- [15] S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3122 (1990).
- [16] В.В. Кириллов, В.А. Исупов. Изв. АН СССР. Сер. физ. XXXIII, 2, 313 (1969).
- [17] S.G. Lu, Z.K. Xu, Haydn Chen, X.Y. Zhao, H.S. Luo, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. Appl. Phys. Lett., **86**, 142905 (2005).
- [18] Y. Guo, H. Luo, T. He, X. Pan, Z. Yin. Mater. Bull. **38**, 857 (2003).
- [19] S. Wongsanmai, R. Yimnirum, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. Mater. Lett. **62**, 352 (2008).
- [20] S. Saitoh, T. Takeuchi, I. Kobayashi, K. Harado, S. Shimanuki, Y. Yamashita. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3380 (1999).
- [21] 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).
- [22] Z. Yao, J. Chen, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **54**, 3399 (1983).
- [23] J. Li, Z. Xu, X. Yao, Z.-Y. Cheng. J. Appl. Phys. **104**, 024112 (2008).