

Кинетика фазового перехода в кристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Исследованы временные зависимости оптического пропускания, скорости звука и упругих постоянных при комнатной температуре в ряде $[001]$ ориентированных монокристаллов $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$, лежащих как вдали от морфотропной фазовой границы, так и вблизи от нее. Проведен анализ полученных данных. Показано, что во всех исследуемых кристаллах индуцируемые в электрическом поле переходы проходят в два этапа: первый этап — инкубационный период, связанный с незначительным ростом поляризации в части образца, находящейся в стеклоподобной фазе, и второй этап (спустя время τ) — быстрый рост поляризации и образование дальнего порядка. Обнаружено, что время τ зависит от близости температуры измерения к температуре Фогеля—Фулчера T_f . Чем ближе температура измерения к T_f , тем меньшее поле нужно приложить к образцу, чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. Показано, что фазовое состояние исследованных кристаллов является нестабильным, что проявляется в сильной зависимости τ от времени между отжигом образца и началом измерений. Показано, что стабильность состояния зависит от концентрации PbTiO_3 : с ее увеличением стабильность существенно возрастает.

1. Введение

Свинецсодержащие релаксорные монокристаллические твердые растворы со структурой перовскита, такие как $\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN—PT), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, интенсивно исследуются в последнее время из-за их уникальных пьезоэлектрических и электромеханических свойств. Эти системы обнаруживают большое разнообразие физических свойств и поэтому интересны не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения. Свойства этих систем зависят от содержания PT. На фазовой диаграмме этих соединений, в зависимости от содержания PT различаются четыре характерные области с разными физическими свойствами: 1) псевдокубическая область при малых концентрациях PT; 2) ромбоэдрическая область; 3) область морфотропной фазовой границы; 4) тетрагональная область с большими концентрациями PT. Особенно интенсивно изучаются составы из второй и третьей областей, расположенные вблизи и в самой морфотропной области, так как они являются технологически многообещающими для электромеханических преобразователей и актюаторов. Кристаллы из первой группы являются типичными релаксорами со всеми присущими им свойствами (частотная зависимость диэлектрической проницаемости, отсутствие двупреломления, кубическая симметрия вплоть до низких температур и т.д.). Однако ряд экспериментов показал, что в релаксорах при высокой температуре ~ 650 К (температура Бернса) возникают полярные нанодомены размером $\sim 10 - 50$ nm, которые при охлаждении образца замерзают при некоторой тем-

пературе (температура замерзания, или температура Фогеля—Фулчера T_f). По аналогии с магнитным спиновым стеклом состояние релаксорной сегнетоэлектрической системы ниже T_f названо дипольным стеклом. В замороженном релаксорном состоянии эти нанодомены приобретают слабую кинетику, но не образуют дальнего порядка. Широкий спектр времен релаксации, связанный с разными размерами полярных областей, является основной чертой неравновесного состояния стекольной системы. Свойства кристалла в таком неравновесном состоянии должны зависеть от времени. В электрическом поле картина становится более сложной. Приложение постоянного электрического поля индуцирует в релаксорных системах сегнетоэлектрический фазовый переход. Образование макродоменного состояния может быть достигнуто в этих системах разными способами. Так, например, в работах [1,2] было показано, что при охлаждении релаксора магнониобата свинца (PMN) из кубической фазы в электрическом поле, большем порогового поля ($E_t = 1.7$ kV/cm), индуцируется сегнетоэлектрический переход в ромбоэдрическую фазу. При охлаждении кристалла в поле, меньшем порогового поля E_t , ромбоэдрическая фаза не индуцируется, и кристалл из параэлектрического состояния переходит в неравновесное стекольное состояние. Другим способом образования макродоменного сегнетоэлектрического состояния в таких системах является приложение электрического поля к кристаллу, находящемуся в стекольной фазе, т.е. ниже T_f . Очевидно, что процесс индуцирования сегнетоэлектрического состояния должен различаться для этих двух режимов приложения поля, так как разным является начальное состояние

образца. В работе [3] на примере релаксора PMN продемонстрировано это различие. При обоих способах приложения поля в зависимости от его величины можно получить при низких температурах полярное состояние с ближним порядком (неэргодическая фаза) при $E < E_t$ или с дальним порядком (сегнетоэлектрическая фаза) при $E > E_t$. Показано, что в случае высоких полей ($E > E_t$) для обоих способов приложения поля индуцируется сегнетоэлектрическая фаза, причем величина поляризации в насыщении, достигаемая при низких температурах, одинакова. Это свидетельствует о том, что возникшее индуцированное сегнетоэлектрическое состояние полностью упорядочивает неэргодическую фазу и его свойства не зависят от пути, при котором это состояние достигнуто. Однако, если система остается в неэргодической фазе, т.е. при приложении малых полей ($E < E_t$), ситуация меняется. Величина поляризации, полученная при низких температурах при охлаждении в поле, значительно выше величины поляризации, которая достигается при включении такого же поля при температурах ниже T_f после охлаждения в нулевом поле. Такого значения поляризации не удастся достичь даже при квазибесконечных временах. Это свидетельствует о неэргодическом состоянии низкотемпературной фазы в PMN, т.е. о зависимости свойств этой фазы от способа приложения поля.

Рентгеновские, нейтронные и диэлектрические измерения [4–9], проведенные в электрическом поле, приложенном при разных температурах $T < T_f$, в случае кристаллов PMN и $PMN-xPT$ ($x = 6$ и 12%) обнаружили слабую релаксацию диэлектрической проницаемости и увеличение интенсивности брэгговских пиков. Было показано, что трансформация стекольного состояния в фазу с дальним порядком проходит в два этапа. Во время первого этапа кинетика в основном определяется приблизительно логарифмическим ростом поляризации в стекольной фазе, при этом формируются малые области ромбоэдрической фазы. На втором этапе для полей, больших порогового значения, после некоторого инкубационного периода τ происходит резкое изменение рефлексов, которое соответствует укрупнению и слиянию полярных областей, что приводит к индуцированию сегнетоэлектрического фазового перехода и образованию дальнего порядка. Немногочисленные опубликованные работы по кинетике такого перехода были посвящены только перечисленным выше соединениям. Динамика перехода в соединениях $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3 - PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - xPbTiO_3$ (PIN–PMN– xPT) вообще не исследовалась.

В настоящей работе исследованы кинетика фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу в электрическом поле в кристаллах PIN–PMN– xPT ($x = 23, 25$ и 32%) и ее связь с различным содержанием PT. Измерены временные зависимости изменения оптического пропускания и упругих свойств в разных электрических полях. Исследуемые в работе составы расположены на разном расстоянии от морфотропной фазовой границы (МФГ).

Составы с малой концентрацией PT ($x = 23$ и 25%) расположены значительно ниже МФГ и являются практически релаксорами. При высоких температурах релаксоры находятся в эргодической параэлектрической фазе, которая при охлаждении ниже температуры T_f переходит в неэргодическую релаксорную стекольную фазу. По мере увеличения содержания PT доля релаксорной фазы уменьшается, и кристалл становится нормальным сегнетоэлектриком. В частности, в кристаллах с большей концентрацией PT ($x = 32\%$), которые находятся вблизи МФГ, доля релаксорной фазы невелика. Можно предположить, что большинство перечисленных процессов должно проявляться в полной мере в исследуемом наборе кристаллов. Именно поэтому представляется интересным сравнить кинетику сегнетоэлектрического перехода в этих кристаллах.

2. Методика эксперимента

Кристаллы выращивались прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена [10]. Были получены высококачественные монокристаллы 21PIN–56PMN–23PT (PT23) 20PIN–55PMN–25PT (PT25) и 33PIN–35PMN–32PT (PT32), которые ориентировались и затем разрезались вдоль плоскостей (001). Электрическое поле прикладывалось в направлении [001]. Пропускание света измерялось в перпендикулярном [100] направлении. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ nm).

Данные об изменении упругих постоянных $\Delta C/C$ получены из измерений скорости V продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль электрического поля. Звук с частотой 20 MHz возбуждался с помощью резонансного пьезопреобразователя, приклеиваемого к торцу образца. Для измерения скорости звука использовалась эхо-импульсная методика, которая была подробно описана ранее в нашей работе [11]. Картина высокочастотных (ВЧ) эхо-импульсов визуализировалась с помощью широкополосного (полоса 200 MHz) осциллографа фирмы Tektroniks. Для получения данных о величине скорости звука измерялось время между соответствующими периодами ВЧ-заполнения соседних эхо-импульсов. Изменение скорости определялось с помощью измерений изменения положения определенного периода ВЧ-заполнения первого эхо-импульса. Для регистрации динамики эхо-импульсов использовалась фото- и видеозапись.

Измерения проводились при комнатной температуре. Эта температура находится ниже температуры Фогеля–Фулчера для кристаллов PT23 ($T_f \sim 368$ K) и PT25 ($T_f \sim 376$ K) и ниже температуры морфотропного фазового перехода для кристалла PT32 ($T_{rt} \sim 385$ K). При комнатной температуре кристаллы PT23 и PT25 находятся в основном в неэргодической релаксорной фазе с небольшой долей нанодоменов ромбоэдрической симметрии, а кристалл PT32 — в основном в ромбо-

эдрической фазы с примесью стекольной релаксорной фазы. Перед каждым измерением образцы отжигались в течение часа при температуре ~ 600 К. После отжига образцы охлаждались без поля до комнатной температуры, при которой к ним прикладывалось постоянное электрическое поле с напряженностью, достаточной для индуцирования фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние. После приложения поля начинался отсчет времени и осуществлялась регистрация изменения оптического пропускания и скорости звука. Измерения проводились непосредственно после отжига кристалла, а также через некоторое время t_r после отжига.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a–c* представлены временные зависимости изменения оптического пропускания при прохождении фазового перехода в разных электрических полях для кристаллов РТ23, РТ25 и РТ32 при комнатной температуре. Измерения проводились непосредственно после отжига кристаллов. Видно, что для всех кристаллов фазовый переход проходит в два этапа. На первом этапе сразу после включения электрического поля наблюдается практически логарифмическая зависимость изменения интенсивности света со временем. На этом этапе при временах, меньших τ , начинается преобразование стеклоподобной фазы: возникает поляризация и происходит ее логарифмический рост, связанный с образованием областей ромбоэдрической фазы с ближним порядком. Наличие такой логарифмической зависимости для кристаллов РТ32 (рис. 1, *c*) служит подтверждением частичного присутствия стекольной фазы и в этом кристалле. На втором этапе прохождения фазового перехода при некотором времени τ , когда концентрация областей ромбоэдрической фазы достигает критической величины, наблюдается более быстрое изменение интенсивности, связанное с индуцированным фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу и образованием дальнего порядка. Симметрия кристаллов РТ23 и РТ25 после перехода ромбоэдрическая, а РТ 32 — моноклинная [12].

Качественно аналогичные результаты наблюдались при акустических измерениях. На рис. 2, *a–c* представлены временные зависимости изменения скорости звука $\Delta V/V$ и соответствующих упругих постоянных ($\Delta C/C = 2\Delta V/V$) в различных электрических полях.

Из зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, видно, что время τ сильно зависит от величины электрического поля. На рис. 3 представлены эти зависимости, полученные при оптических (кривые 1–3) и акустических (кривые 4–6) измерениях. Из рисунка видно, что в исследуемом интервале полей зависимости для всех трех кристаллов носят практически линейный характер: чем меньше электрическое поле, тем большее время требуется для образования фазы с дальним порядком.

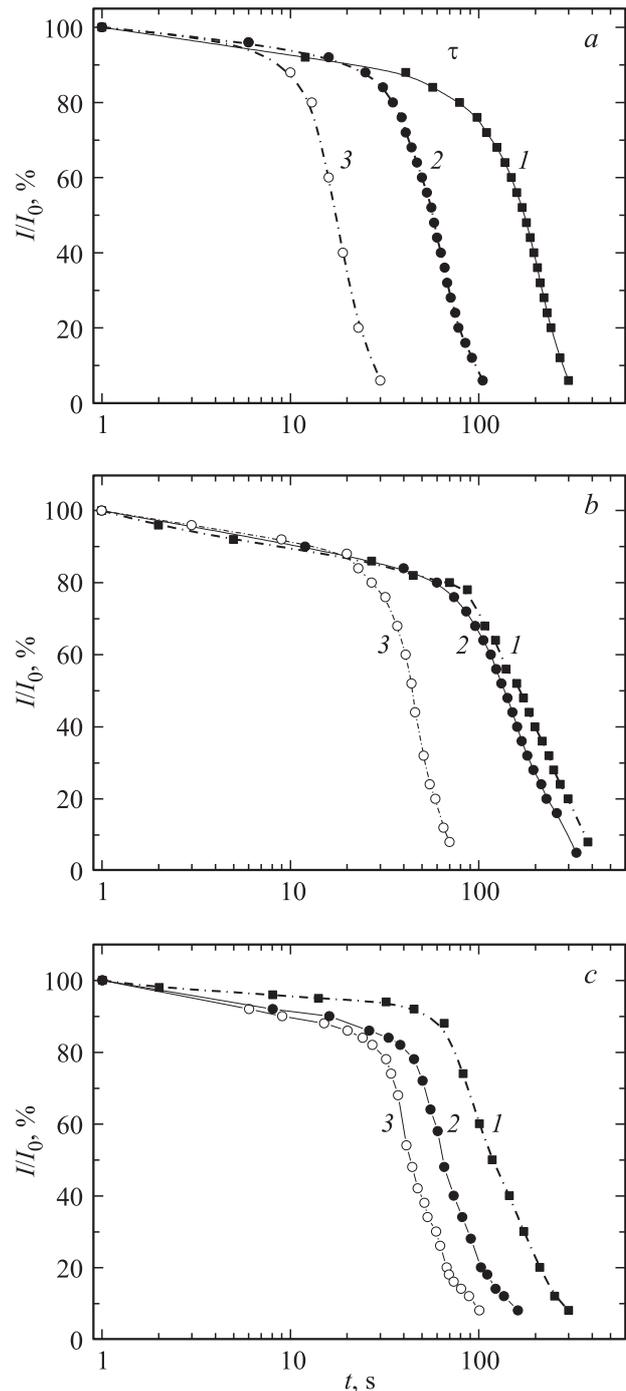


Рис. 1. Изменение оптического пропускания со временем в различных электрических полях в кристаллах РТ23 (*a*), РТ25 (*b*), РТ32 (*c*). *a*) E , kV/cm: 1 — 1.1, 2 — 1.3, 3 — 1.5; *b*) — 1.3, 2 — 1.34, 3 — 1.54; *c*) — 1.7, 2 — 2, 3 — 2.17.

Наши данные удовлетворительно описываются экспоненциальным законом $\tau \sim \exp[\alpha(T)/E]$, где α соответствует температурной зависимости энергии активации. Из полученных зависимостей четко видно влияние содержания РТ на величину поля, при котором происходит фазовый переход. Так, для кристалла РТ23 требуются са-

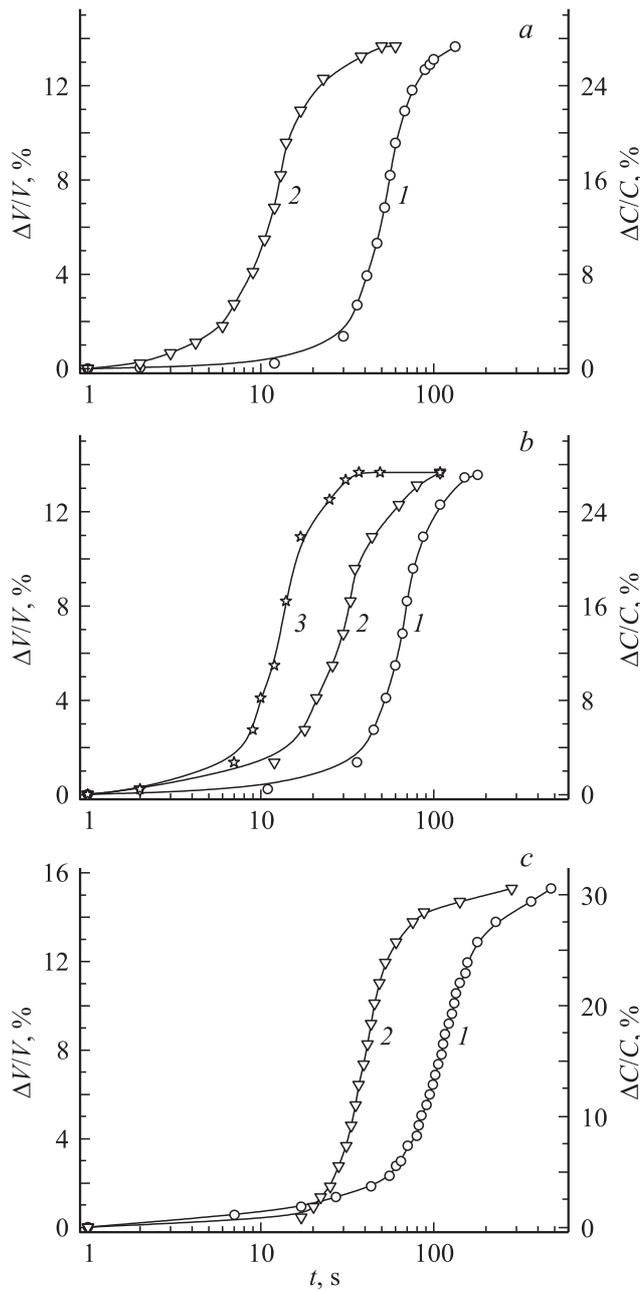


Рис. 2. Временные зависимости изменения скорости звука и упругих постоянных в различных электрических полях в кристаллах РТ23 (а), РТ25 (b), РТ32 (с). $E, \text{kV/cm}$: а) 1 — 1.41, 2 — 1.5; б) 1 — 1.55, 2 — 1.6, 3 — 1.74; с) 1 — 1.98, 2 — 2.17.

мые маленькие поля, чтобы произошел фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние (кривые 1, 4). С увеличением содержания РТ (кривые 2, 3 и 5, 6) величина поля, необходимая для индуцирования сегнетофазы, возрастает. Такая картина связана с тем, что интервал между комнатной температурой, при которой проводились измерения, и температурой Фогеля–Фулчера T_f наименьший в кристалле РТ23. При температуре T_f для индуцирования сегнетоэлектрического состояния из релаксорной фазы требуются минимальные электриче-

ские поля. Чем ближе температура измерений к температуре T_f , тем меньшее поле нужно приложить к образцу, чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. Меньшая величина поля означает, что энергетический барьер, необходимый для индуцирования сегнетофазы, небольшой и материал более чувствителен к приложенному полю. Аналогичные выводы были сделаны в наших работах [13,14] при исследовании электрооптического эффекта в монокристаллических образцах РМN–13РТ и прозрачной сегнетокерамике РМN–25РТ.

Как видно из рис. 3, зависимости времени задержки τ от величины электрического поля, полученные из оптических (кривые 1–3) и акустических (кривые 4–6) измерений, имеют разный наклон для всех трех кристаллов, причем наклон кривой $\tau(1/E)$ более крутой для акустических измерений. Это означает, что процесс увеличения жесткости решетки при поляризации в электрическом поле происходит при значительно большей энергии. Возникает вопрос: в чем причина таких различий? Можно предположить, что различие в величинах энергии активации полярных областей, полученное из оптических и акустических измерений, связано с разными размерами полярных областей, определяющих оптическое затухание (порядка длины волны света) и резкое изменение упругих свойств решетки (порядка длины волны звука).

Интересным образом наличие энергетического барьера, необходимого для индуцирования сегнетофазы, и изменение его со временем проявляются в зависимостях изменения оптического пропускания, скорости звука и упругих свойств от времени t_r между отжигом кристаллов и началом измерений. Эти зависимости приведены на рис. 4, а–с и 5, а–с. Для кристалла РТ23 (кривая 1 на рис. 4, а) видно, что при проведении измерений оптического пропускания непосредственно после отжига кристалла ($t_r = 0.5 \text{ h}$) после инкубационного периода τ

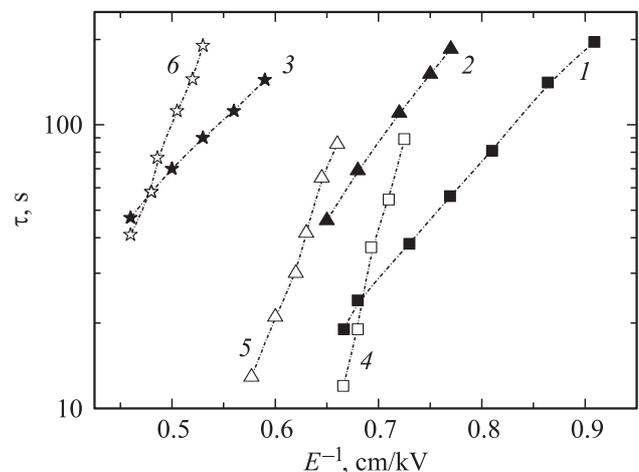


Рис. 3. Зависимости времени задержки τ от электрического поля, полученные из оптических (1–3) и акустических (4–6) измерений, для кристаллов РТ23 (1, 4), РТ25 (2, 5), РТ32 (3, 6).

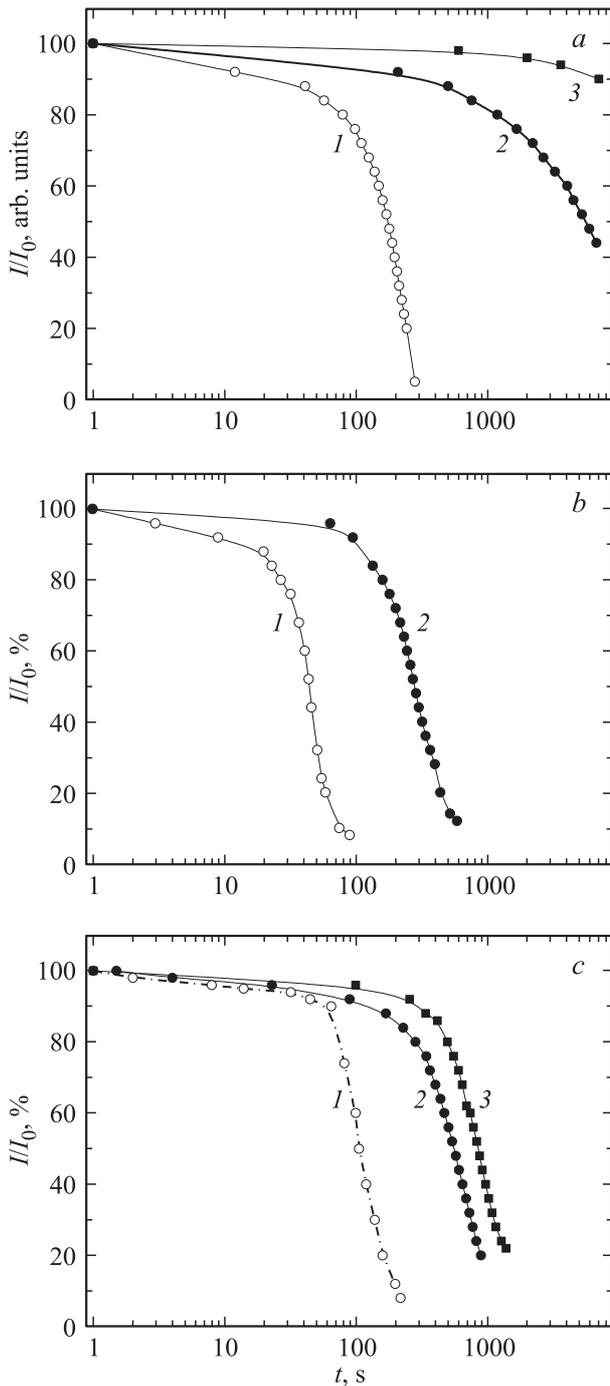


Рис. 4. Изменение оптического пропускания в электрическом поле E (kV/cm) при различных временах t_r , прошедших между отжигом и началом измерений, в кристаллах РТ23 (*a*), РТ25 (*b*), РТ32 (*c*). *a*) 1 — $t_r = 0.5$ h, 2 — $t_r = 24$ h, 3 — $t_r = 72$ h ($E = 1.1$); *b*) 1 — $t_r = 1$ h, 2 — $t_r = 24$ h ($E = 1.7$); *c*) 1 — $t_r = 1$ h, 2 — $t_r = 24$ h, 3 — $t_r = 120$ h ($E = 1.7$).

индуцируется фазовый переход в сегнетофазу в электрическом поле, превышающем пороговое поле. При измерении этих зависимостей в том же поле спустя сутки ($t_r = 24$ h) после отжига образца фазовый переход

наступает через более длительное время τ (кривая 2 на рис. 4, *a*). При тех же измерениях через 3 суток ($t_r = 72$ h) в исследованном интервале времен фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние наблюдать не удалось (кривая 3 на рис. 4, *a*). Другая ситуация наблюдается в кристалле РТ32. Даже при измерении через 5 суток ($t_r = 120$ h) (кривая 3 на рис. 4, *c*)

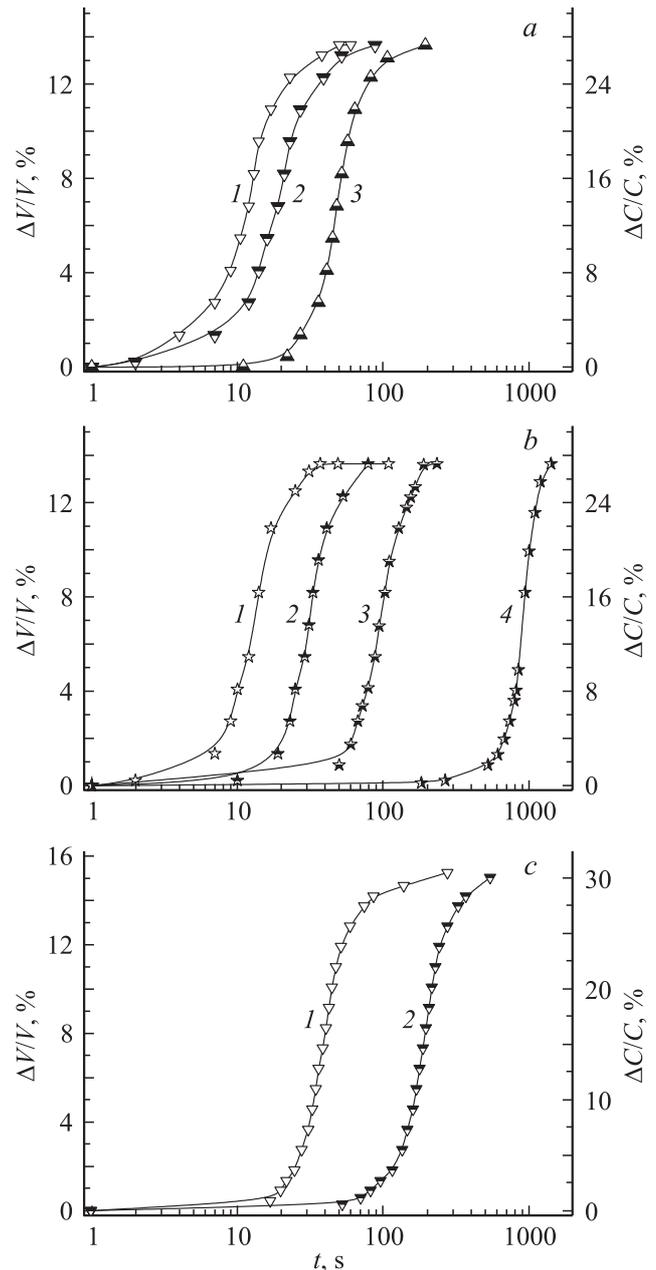


Рис. 5. Изменение скорости звука (упругих постоянных) в электрическом поле E (kV/cm) при различных временах t_r , прошедших между отжигом кристаллов и началом измерений, в кристаллах РТ23 (*a*), РТ25 (*b*), РТ32 (*c*). *a*) 1 — $t_r = 0.3$ h ($E = 1.5$), 2 — $t_r = 1$ h ($E = 1.53$), 3 — $t_r = 22$ h ($E = 1.6$); *b*) 1 — $t_r = 0.3$ h ($E = 1.74$), 2 — $t_r = 1$ h ($E = 1.7$), 3 — $t_r = 22$ h ($E = 1.76$), 4 — $t_r = 72$ h ($E = 1.7$); *c*) 1 — $t_r = 0.3$ h, 2 — $t_r = 384$ h ($E = 2.17$).

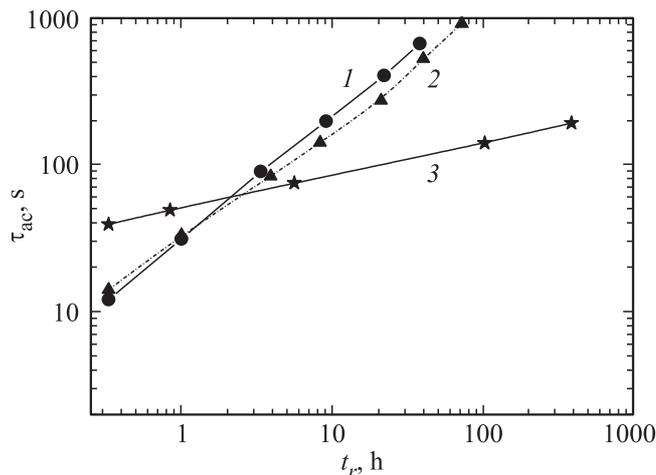


Рис. 6. Зависимости инкубационного периода (времени задержки τ), полученные из акустических измерений, от времени t_r , прошедшего между отжигом образца и началом измерений, для кристаллов РТ23 (1), РТ25 (2), РТ32 (3). $E, \text{kV/cm}$: 1 — 1.5, 2 — 1.7, 3 — 2.17.

наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход с несколько большим временем задержки τ . Еще более убедительные результаты для образца РТ32 получены из акустических измерений. Из кривой 2 (рис. 5, *c*) видно, что при измерении через 16 суток (384 h) после отжига в исследуемом интервале полей происходит фазовый переход. Промежуточное положение занимает образец с РТ-25.

Полученные зависимости могут быть объяснены существенными внутренними смещающими электрическими полями E_{int} , которые формируются при старении релаксора. Эти поля экранируют внешнее приложенное поле. Возникает некое эффективное поле $E_{\text{eff}} = E - E_{\text{int}}$, которое тем ниже, чем выше доля релаксорной фазы. В соединениях с $x = 32\%$ внутренние поля невелики, так как доля релаксорной фазы незначительна, и поэтому инкубационный период (время τ) слабо зависит от времени начала измерений, прошедшего после отжига образца. Такое объяснение демонстрируется зависимостями $\tau_{\text{ac}}(t_r)$ (рис. 6), полученными из акустических измерений при фиксированных внешних полях. Эти зависимости имеют линейный характер в логарифмических осях. Наклон их близок для образцов с $x = 23$ и 25% (кривые 1, 2) и существенно больше, чем для $x = 32\%$ (кривая 3).

4. Заключение

Таким образом, проведенные экспериментальные результаты показали, что во всех исследованных кристаллах PIN-PMN- x РТ ($x = 23, 25, 32\%$) индуцированный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу в электрическом поле, превосходящем пороговое, зависит от времени и проходит в два этапа: первый этап — инку-

бационный период, связанный с незначительным изменением поляризации в части образца, которая находится в стеклоподобной фазе, в течение которого наблюдается практически логарифмическая зависимость оптических и акустических характеристик. Второй этап происходит спустя время τ и связан с быстрым ростом поляризации и образованием дальнего порядка. Обнаружено, что время τ зависит от близости температуры измерения к температуре Фогеля–Фулчера T_f : чем ближе температура измерения к T_f , тем меньше поле нужно приложить к образцу, чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. Показано, что образование дальнего порядка (время задержки τ) сильно зависит от времени между отжигом образца и началом измерений. Обнаружено, что при одних и тех же временах, прошедших между измерениями и отжигом кристалла, в образцах с малой концентрацией РТ время задержки τ значительно больше, чем в образцах с большой концентрацией РТ, что обусловлено возникновением внутренних электрических полей в процессе старения релаксорной фазы.

Авторы благодарят Н. Luo (Шанхайский институт керамики) за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. van der Klink. *Ferroelectrics* **127**, 235 (1992).
- [2] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, A.A. Nabereznov, N.M. Okuneva. *Ferroelectrics* **151**, 337 (1994).
- [3] B. Dkhil, J.M. Kiat. *J. Appl. Phys.* **90**, 4676 (2001).
- [4] S.B. Vakhrushev, B.E. Kvyatkovsky, A.A. Nabereznov, N.M. Okuneva, B.P. Toperverg. *Physica B* **156–157**, 90 (1989).
- [5] B. Vakhrushev, J.M. Kiat, B. Dkhil. *Solid State Commun.* **103**, 477 (1997).
- [6] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [7] E.V. Colla, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **72**, 104 106 (2005).
- [8] E.V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **75**, 214 201 (2007).
- [9] E.V. Colla, N. Jurik, Y. Liu, M.E.X. Delgado, M.B. Weissman, D.D. Vieland, Z.-G. Ye. *J. Appl. Phys.* **113**, 184 104 (2013).
- [10] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- [11] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, Н. Luo, *ФТТ* **56**, 9, 1809 (2014).
- [12] S.J. Zhang, L. Lebrun, S. Rhee, C.A. Randall, T.R. Shrout. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 892 (2002).
- [13] Л.С. Камзина, R. Wei, J. Zeng, G. Li. *ФТТ* **53**, 8, 1530 (2011).
- [14] Л.С. Камзина, R. Wei, G. Li, J. Zeng, A. Ding. *ФТТ* **52**, 10, 1999 (2010).