

Эволюция диэлектрических и оптических свойств в монокристаллах $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — PbTiO_3 в электрическом поле

© Л.С. Камзина¹, Н. Луо²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2013 г.)

Исследовалось влияние разных режимов приложения постоянного электрического поля ($0 < E < 3 \text{ kV/cm}$) на структурные фазовые преобразования и поведение фазовой границы в $[001]$ ориентированных монокристаллах $30\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $37\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ — 33PbTiO_3 , лежащих вблизи морфотропной фазовой границы. Помимо диэлектрических методов исследования впервые использовались оптические методы. 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

Свинецсодержащие монокристаллические твердые растворы, лежащие вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ), к которым относятся $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZN—PT) и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMN—PT), обладают электромеханическими характеристиками, превышающими характеристики поликристаллических керамик на основе цирконата-титаната свинца. Это делает их многообещающими кандидатами для использования в твердотельных актюаторах и медицинских ультразвуковых устройствах. Как сообщалось, эти кристаллы, ориентированные вдоль псевдокубического направления $\langle 001 \rangle$, имеют высокий коэффициент электромеханической связи ($> 90\%$), а их пьезоэлектрический коэффициент выше чем 1200 pC/N . Такие большие коэффициенты являются общей чертой всех монокристаллов, содержащих релаксор и PT [1,2].

Несмотря на превосходные электромеханические и пьезоэлектрические свойства PZN—PT и PMN—PT, эти кристаллы имеют относительно низкие температуры Кюри ($T_C \sim 400$ — 440 K) и морфотропного фазового перехода (МФП) T_{RM}/T_{MT} (R — ромбоэдрическая, M — моноклинная, T — тетрагональная фаза). Последняя температура еще ниже T_C ($T_{RM}/T_{MT} \sim 330$ — 350 K). Такая низкая температура ограничивает интервал использования этих соединений в промышленных устройствах. Для расширения температурного диапазона использования устройства и их тепловой стабильности предпочтительно иметь монокристаллическую систему с высокими температурами T_{RM}/T_{MT} . Кроме того, сегнетоэлектрические кристаллы, используемые в электромеханических устройствах, например в мощных гидрорелакторах, где они подвергаются воздействию больших электрических полей, должны иметь низкие диэлектри-

ческие/механические потери и относительно высокие коэрцитивные поля. Диэлектрические потери PZN—PT и PMN—PT очень низкие ($\lesssim 0.4\%$), но коэрцитивное поле в этих случаях очень маленькое (порядка 2 kV/cm), что создает трудности при применении их в устройствах с малым переменным напряжением.

Поэтому внимание многочисленных исследователей сосредоточено на поиске новых сегнетоэлектрических кристаллов с высокими температурами T_C и T_{RM}/T_{MT} , например, таких как $(1-x)\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $x\text{PbTiO}_3$ (PYNT), $(1-x)\text{BiScO}_3$ — $x\text{PbTiO}_3$ (BSPT), $(1-x)\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ — $x\text{PbTiO}_3$ (PIN—RT) и др. [3–7]. Кристаллы PYNT, расположенные вблизи МФГ, имеют высокую температуру Кюри ($\sim 620 \text{ K}$) и высокую температуру $T_{RT} \sim 430 \text{ K}$, которые являются наивысшими среди всех свинецсодержащих систем релаксор—PT. Однако из-за низкой стабильности перовскитовой фазы эти кристаллы выращивались при очень высоких температурах из расплава и имели маленькие размеры (порядка нескольких миллиметров) [6]. Висмутсодержащие сегнетоэлектрики BSPT характеризуются еще более высокой температурой Кюри $\sim 670 \text{ K}$ и прекрасными пьезоэлектрическими свойствами ($d_{33} \sim 1200 \text{ pC/N}$, $k_{33} \sim 90\%$), но, так же как и PYNT, растут только из расплава и имеют очень маленькие размеры [7]. Двойная система PIN—PT, как и PYNT и BSPT, характеризуется более высокими температурами Кюри и МФП по сравнению с PZN—PT и PMN—PT, но кристаллы имеют небольшие размеры. Несмотря на высокие температуры и прекрасные пьезоэлектрические свойства, применение этих кристаллов ограничено из-за невозможности вырастить монокристаллы больших размеров и хорошего оптического качества.

Совсем недавно сообщалось о выращивании тройных систем твердых растворов $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ —

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PIN–PMN–PT) больших размеров (диаметром более 50 mm), лежащих на МФГ и обладающих хорошим оптическим качеством. Они имели более высокие температуры Кюри и МФП $T_{RT} > 370$ K по сравнению с PMT–PT и превосходные электро-механические свойства [8,9], что позволяет наеяться на использование этих материалов в пьезоэлектрических и пироэлектрических устройствах в более широком интервале температур и электрических полей. Кроме того, кристаллы PIN–PMN–PT имеют более широкую петлю гистерезиса по сравнению с PMN–PT, что делает их более устойчивыми при использовании в устройствах высокой мощности. Однако сегнетоэлектрические фазовые переходы в этой системе еще детально не изучены. Большое внимание в опубликованных работах уделено изучению свойств поляризованных образцов и сравнению их со свойствами неполяризованных. Например, диэлектрическая проницаемость ϵ в поляризованных образцах PIN–PMN–PT, лежащих вблизи МФГ, при температуре Кюри проходит через широкий и размытый максимум, в то время как в бинарных соединениях, таких как PZN–PT, PMN–PT и PIN–PT, вблизи МФГ ϵ обычно обнаруживает очень острый максимум. Такое разное поведение ϵ предполагает, что характер фазового перехода может быть различным в двойных и тройных системах.

Диэлектрические, электро-механические и пироэлектрические свойства PIN–PMN–PT разного состава исследовались подробно в ряде работ [10–13]. Совсем нет публикаций, связанных с исследованием оптических свойств этих соединений. Оптические методы исследования 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 выращивании трехкомпонентной системы монокристаллических твердых растворов PIN–PMN–PT, их диэлектрических и оптических свойствах, а именно о температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и оптического пропускания в [001] ориентированных монокристаллах и влиянии электрического поля на эти свойства.

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы выращивались прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена. В качестве стартового материала использовались небогатенные порошки окислов PbO , In_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO и Ti_2O_5 чистотой более 99.99%. Был выбран стартовый состав PIN–PMN–PT (31.5/35/33.5), который, согласно фазовой диаграмме, располагается с ромбоэдрической стороны морфотропной фазовой границы [14]. Порошки помещались в цилиндрический платиновый тигель.

В качестве затравки на дно тигля помещались монокристаллы PMN– x PT ($x = 30\%$), ориентированные вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Использование затравочного кристалла $\langle 111 \rangle$ ориентации помогало контролировать спонтанное зародышеобразование и индуцировало рост кристалла PIN–PMN–PT вдоль направления $\langle 111 \rangle$, которое является направлением относительно быстрого роста. Наибольшая температура в печи достигала 1650–1670 K, а сама процедура выращивания была аналогична выращиванию монокристаллов PMN–PT [15]. Были получены высококачественные монокристаллы PIN–PMN–PT (31.5/35/33.5) (стартовая композиция) размером 50×70 mm, ориентированные вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Из-за сегрегации во время роста окончательный состав выращенных кристаллов может отличаться от стартового состава. Для определения истинного состава выращенных кристаллов применялся рентгеновский флуоресцентный анализ, а также использовался рентгеновский дифрактометр. Выращенные образцы имели состав 30/37/33. Кристаллы ориентировались 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]. Диэлектрические измерения проводились при частотах 1 и 50 kHz. Измеритель иммитанса E 7-15 и измеритель добротности E 4-7 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, FHaZFC — нагрев в поле после охлаждения в нулевом поле, ZFHaFC — нагрев без поля после охлаждения в 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 (a) и $\text{tg } \delta$ (b), измеренные при нагревании в отсутствие электрического поля (кривая 1) и в режиме ZFHaFC (кривая 2) на частоте 1 kHz. На температурных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$ в отсутствие электрического поля видна только одна аномалия при температуре $T_C \sim 445\text{--}455$ K ($T_{\max \epsilon}$) и $435\text{--}440$ K ($T_{\max \text{tg } \delta}$), соответствующая переходу образца в кубическую фазу. Несовпадение температур максимума ϵ и $\text{tg } \delta$ свидетельствует о размытии высокотемпературного фазового перехода. Других аномалий на температурных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$, в том

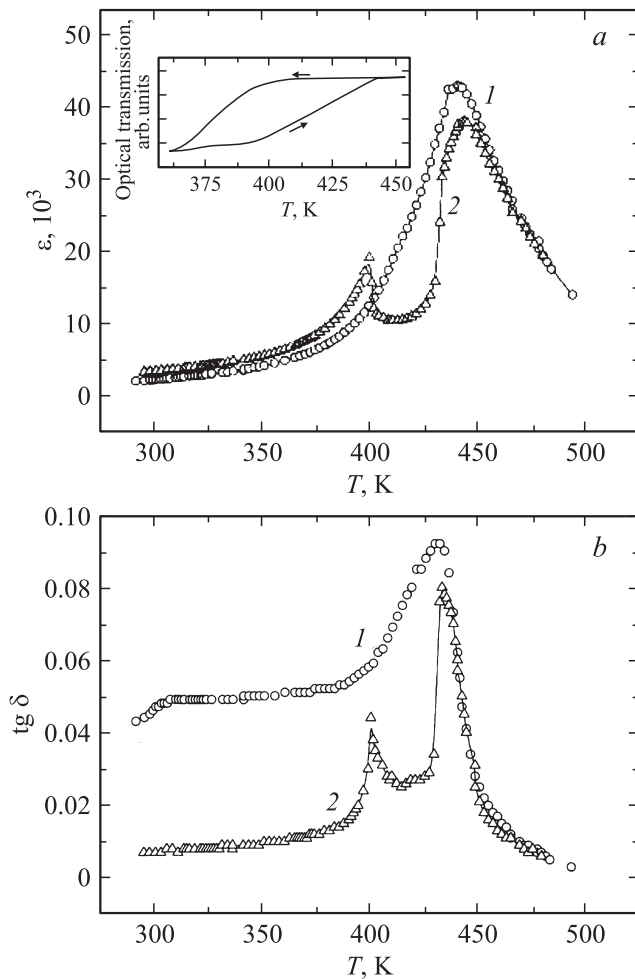


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ (a) и $\text{tg } \delta$ (b), полученные в режиме нагрева в отсутствие электрического поля (1) и после охлаждения в поле (режим ZFHaFC) (2) на частоте 1 kHz. На вставке — температурная зависимость оптического пропускания, измеренная в режиме нагрева и охлаждения.

числе аномалии, соответствующей МФП из ромбоэдрической в тетрагональную фазу, не обнаружено. Наличие МФП в неполяризованных образцах заметно на температурной зависимости оптического пропускания (вставка на рис. 1, a). При нагревании образца при температуре ~ 390 – 400 К оптическое пропускание резко возрастает, что соответствует, по-видимому, МФП. Наблюдаемый гистерезис является одной из основных черт фазового перехода первого рода.

Картина меняется при измерении кристалла, поляризованного при высокой температуре в электрическом поле (кривая 2). На температурных зависимостях ϵ и $\text{tg } \delta$, измеренных при нагревании образца в нулевом поле после охлаждения в поле, кроме основного максимума, соответствующего переходу в кубическую фазу, появляется дополнительная аномалия при температуре ~ 393 – 400 К, связанная с морфотропным фазовым переходом.

Влияние электрического поля на положение этих максимумов видно из рис. 2, a, b. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (a) и $\text{tg } \delta$ (b), измеренные в режиме FC в различных электрических полях на частоте 50 kHz. Видно, что с увеличением напряженности электрического поля температура фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу ($T_{\text{max } \epsilon}$) повышается, а температура МФП понижается. Это означает, что область существования тетрагональной фазы расширяется с увеличением напряженности электрического поля. Здесь необходимо отметить, что высокотемпературный фазовый переход остается размытым даже в электрическом поле, что отличает трехкомпонентную систему твердых растворов от двухкомпонентной системы, расположенной вблизи морфотропной фазовой границы, в которой этот переход в электрическом поле становится четким [5,16]. В работе [17] было сделано предположение, что причиной размытого максимума в трехкомпонентной системе может быть существование промежуточного состояния ниже температуры максимума ϵ , связанное с преобразованием

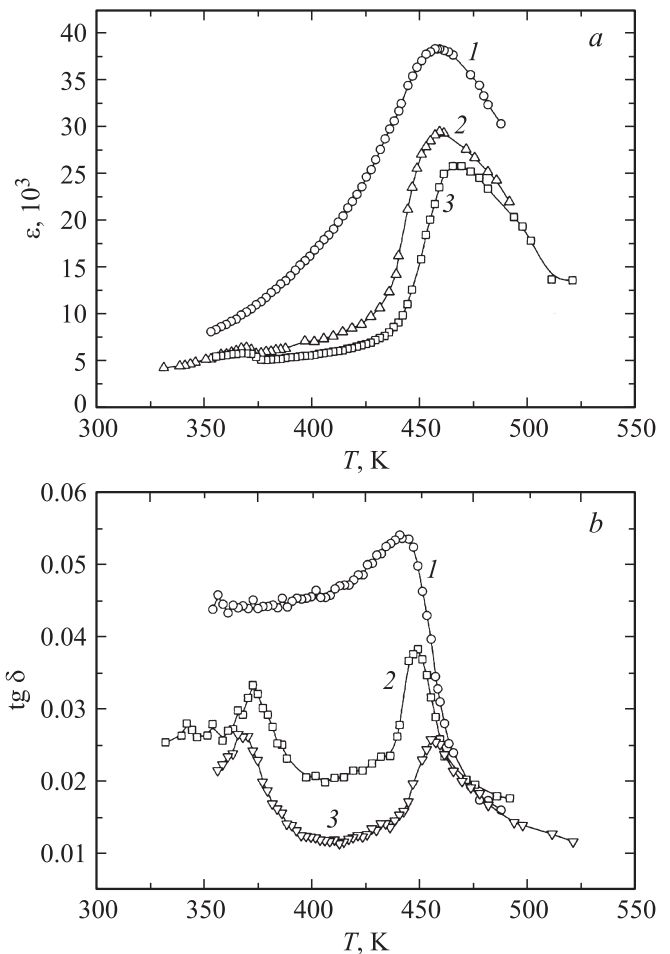


Рис. 2. Температурные зависимости электрической проницаемости ϵ (a) и $\text{tg } \delta$ (b), измеренные в режиме FC на частоте 50 kHz в различных электрических полях. E , kV/cm: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.

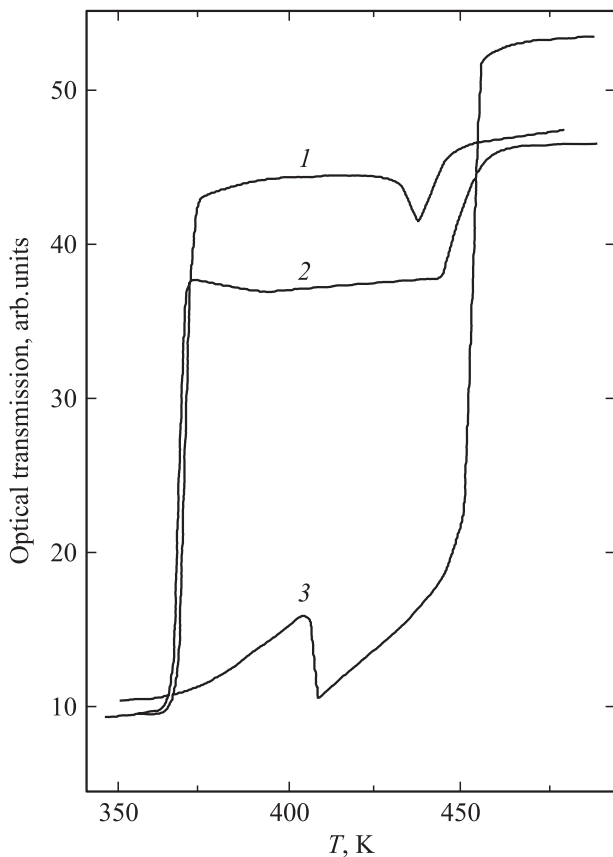


Рис. 3. Оптическое пропускание как функция температуры в режимах FC (1, 2) и ZFNaFC (3) в различных электрических полях. $E = 1$ (1) и 2 kV/cm (2). 3 — после охлаждения в поле 2 kV/cm .

из макродоменного тетрагонального состояния в микродоменное тетрагональное. Это значит, что макроскопическая полярная фаза, возникшая в электрическом поле, не пропадает резко при фазовом переходе в кубическую фазу, а переходит в микродоменную фазу из-за случайных полей и присущего релаксорам беспорядка. Температурная область существования этой микродоменной тетрагональной фазы может изменяться в зависимости от условий поляризации образца.

Диэлектрические аномалии подтверждаются и оптическими измерениями. На рис. 3 представлены температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режиме FC в различных электрических полях (поле прикладывалось в кубической фазе). При охлаждении в нулевом поле (вставка на рис. 1, *a*) наблюдается только одна аномалия пропускания при температуре $\sim 380\text{--}385 \text{ K}$, сопровождающаяся 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 C —тетрагональная фаза T —ромбоэдрическая фаза R . При охлаждении в полях 1 и 2 kV/cm (рис. 3, кривые 1

и 2 соответственно) наблюдаются, так же как и в случае диэлектрических измерений, две аномалии: температура, соответствующая высокотемпературной аномалии, сдвигается в сторону высоких температур, а температура, отвечающая МФП, понижается. Других аномалий в исследуемом интервале полей не обнаружено. К сожалению, с помощью наших оптических измерений невозможно определить симметрию фаз. Но так как изучаемый нами состав находится вблизи МФГ, в нем между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в электрическом поле могут возникать разные промежуточные, например моноклинные (M) фазы (по аналогии с подобными соединениями PMN-PT и PZN-PT и PIN-PT) [18]. При охлаждении в электрическом поле наблюдается последовательность фаз: кубическая фаза—тетрагональная фаза—моноклинная фаза (скорее всего, M_c). Тот факт, что высокотемпературные аномалии, полученные из оптических (рис. 3) и диэлектрических (рис. 2) измерений, появляются не точно при одной и той же температуре неудивителен, так как диэлектрическая аномалия обнаруживает частотную дисперсию и максимум ϵ зависит от частоты. Кривая 3 показывает температурную зависимость оптического пропускания, измеренную в режиме ZFNaFC. В той же области температур, что и при диэлектрических измерениях (рис. 1, *a, b*), четко видны аномалии оптического пропускания.

На рис. 4 (кривые 1–3) представлены температурные зависимости оптического пропускания в разных

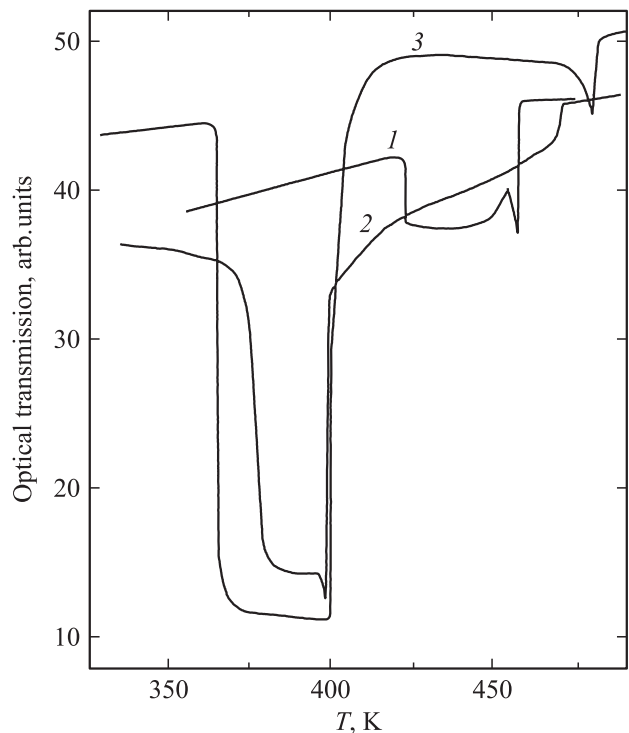


Рис. 4. Температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режиме FNaZFC в различных электрических полях. $E, \text{ kV/cm}$: 1 — 0.5 , 2 — 1 , 3 — 1.5 .

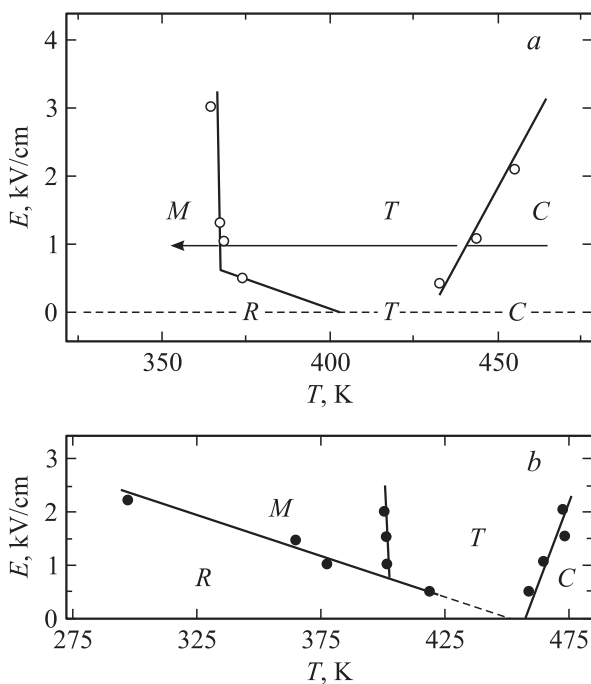


Рис. 5. Фазовые диаграммы поле (E —температура (T)) для режимов FC (a) и FNaZFC (b). Стрелка на части a указывает на последовательность фазовых переходов при охлаждении в электрическом поле. Штриховая линия (часть a) соответствует охлаждению образца в отсутствие электрического поля. R — ромбоэдрическая фаза, M — моноклинная фаза, T — тетрагональная фаза, C — кубическая фаза.

электрических полях. Измеренные в случае приложения поля в сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе (режим FNaZFC). При нагревании образца в малых электрических полях ~ 0.5 kV/cm (кривая 1) наблюдается резкое уменьшение пропускания в области температур ~ 425 К (температура аномалии зависит от величины электрического поля), свидетельствующее об индуцировании фазового перехода в другую фазу (скорее всего, в тетрагональную), которая сохраняется до температур 450–460 К. В области этих температур наблюдается еще один фазовый переход в кубическую фазу, который сопровождается увеличением пропускания. При дальнейшем увеличении электрического поля (кривые 2, 3) на кривой оптического пропускания появляется еще одна аномалия, соответствующая, по-видимому, еще одному фазовому переходу, скорее всего в моноклинную фазу. Картина фазовых переходов в полях выше 1 kV/cm выглядит следующим образом: ромбоэдрическая фаза \rightarrow моноклинная фаза \rightarrow тетрагональная фаза \rightarrow кубическая фаза. Область существования ромбоэдрической фазы резко уменьшается с увеличением электрического поля (кривые 2, 3), а моноклинной фазы увеличивается. Температура перехода в тетрагональную фазу (~ 400 – 410 К) практически не зависит от величины поля. Выше температуры 400–410 К в кристалле возникает тетрагональная фаза, которая при дальнейшем

повышении температуры переходит в кубическую фазу. Температура этого перехода повышается с увеличением поля.

Используя данные рис. 2–4 и данные об измерениях в других электрических полях, мы построили фазовые диаграммы для режимов FC и FNaZFC, 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 . Фазовая граница между кубической и тетрагональной фазами сдвигается в сторону высоких температур с увеличением электрического поля. Фазовая граница между тетрагональной и моноклинной фазами практически не смещается, т.е. область существования тетрагональной фазы расширяется. Другая последовательность фаз наблюдается с повышением температуры при приложении электрического поля в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре. В малых электрических полях ~ 0.5 kV/cm при повышении температуры кристалл из ромбоэдрической фазы переходит в тетрагональную фазу, а затем в кубическую. При увеличении напряженности электрического поля индуцируется еще одна фаза, и кристалл из ромбоэдрической фазы сначала переходит в моноклинную фазу (скорее всего, M_a), потом в тетрагональную и затем в кубическую фазу. Граница между ромбоэдрической и фазой M_a сдвигается в сторону низких температур с увеличением напряженности поля, т.е. стабильность фазы M_a увеличивается.

4. Заключение

Таким образом, для кристаллов PIN–PMT–PT, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы, наряду с диэлектрическими измерениями впервые проведены оптические исследования в электрическом поле, которые позволили построить E – T -фазовые диаграммы. Показано, что последовательность возникающих в электрическом поле сегнетоэлектрических фаз различна и зависит от способа приложения поля.

Список литературы

- [1] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [2] S.J. Zhang, L. Lebrum, D.Y. Jeong, C.A. Randall, Q.M. Zhang, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **93**, 9257 (2003).
- [3] Y.H. Bing, Z.G. Ye. *J. Cryst. Growth* **250**, 118 (2003).
- [4] S.J. Zhang, C.A. Randall, T.R. Shrout. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3150 (2003).
- [5] Л.С. Камзина, Н. Луо. *ФТТ* **54**, 6 1136 (2012).
- [6] S.J. Zhang, L. Lebrum, S. Rhee, C.A. Randall, T.R. Shrout. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 892 (2002).
- [7] S.J. Zhang, C.A. Randall, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **95**, 4291 (2004).

- [8] S.J. Shang, S.M. Lee, D.H. Kim, H.Y. Lee, T.R. Shrout. Appl. Phys. Lett. **93**, 122908 (2008).
- [9] G.S. Xu, K. Chen, D.F. Yang, J.B. Li. Appl. Phys. Lett. **90**, 032901 (2007).
- [10] S.J. Zhang, N.P. Sherlock, R.J. Meyer, Jr., T.R. Shrout. Appl. Phys. Lett. **94**, 162906 (2009).
- [11] L. Liu, X. Wu, S. Wang, W. Di, Di Lin, X. Zhano, H. Luo. J. Cryst. Growth **318**, 856 (2011).
- [12] F. Li, S. Zhang, D. Lin, J. Luo, Z. Xu, X. Wei, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **109**, 014108 (2011).
- [13] G. Xu, D. Yang, J. Li. J. Cryst. Growth **318**, 895 (2011).
- [14] Y. Hosono, Y. Yamashita, H. Sakamoto, N. Ishinose. Jpn. J. Appl. Phys.(Pt 1) **42**, 535 (2003).
- [15] H.S. Luo, G.S. Xu, H.Q. Xu, P.C. Wang, Z.W. Win. Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 1) **39**, 5581 (2000).
- [16] J.H. Ko, D.H. Kim, S. Tsukada, S. Kojima, A.A. Bokov, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **82**, 104110 (2010).
- [17] Y. Chen, K.H. Lam, D. Zhou, X.S. Gao, J.Y. Dai, H.S. Luo, H.L.W. Chan. J. Appl. Phys. **109**, 014111 (2011).
- [18] C. Augier, M. Pham Thi, H. Dammak, P. Gaucher. J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2429 (2005).