

06,09

# Влияние концентрации La на диэлектрические и оптические свойства прозрачной сегнетокерамики $75\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-25\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина<sup>1</sup>, Ruan Wei<sup>2</sup>, Jiangto Zeng<sup>2</sup>, Guorong Li<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2011 г.)

Исследованы диэлектрические, оптические и электрооптические свойства La-содержащей прозрачной сегнетоэлектрической керамики  $75\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  (75PMN–25PT) с разной концентрацией La (2, 3, 4 at.%). Показано, что все исследованные образцы обнаруживают размытый фазовый переход, причем степень размытия увеличивается с увеличением концентрации La. Изучены температурные зависимости оптического пропускания при разных режимах приложения электрического поля и квадратичного электрооптического эффекта. Обнаружено, что наибольший электрооптический эффект при комнатной температуре наблюдается в керамике с концентрацией La 3 at.%, что объясняется близостью температуры измерения к температуре Фогеля–Фулчера, при которой для индуцирования сегнетоэлектрического состояния из релаксорной фазы требуются минимальные электрические поля.

Работа выполнена при поддержке комиссии по науке и технике Шанхайского муниципалитета (грант № 09JC1414802) и программы Международного сотрудничества Китайской академии наук (грант N GJHZ1042).

## 1. Введение

Монокристаллические твердые растворы  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN– $x$ PT) интенсивно исследуются последние 20 лет как многообещающие материалы для актюаторов, сенсоров и других электромеханических устройств. Эти оксидные материалы являются также интересными и для нелинейных оптических применений. Несмотря на это, электрооптические свойства их были практически неизвестны из-за отсутствия высококачественных кристаллов больших размеров, пригодных для применений, и высокой стоимости изготавливаемых из них элементов. Использование керамики с высокой прозрачностью в сочетании с потенциально большей технологичностью и экономичностью изготовления и низкой стоимостью может устранить эти трудности и открыть большие возможности для применения.

В 2005 г. Jiang [1] приготовил прозрачную керамику PMN– $x$ PT, обладающую высокой прозрачностью и большим электрооптическим эффектом ( $R_{ij} \sim 28 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ), который был в 3 раза выше, чем в известной керамике PLZT 9/65/35 [2]. Однако подробная информация о составе керамики, в которой был обнаружен такой большой электрооптический эффект, отсутствовала.

Недавно мы сообщали о большом квадратичном электрооптическом коэффициенте в лучших образцах прозрачной керамики 75PMN–25PT, допированной 3 at.% La ( $R_{ij} \sim 60 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ), значительно превышающем все известные из литературы. Эта керамика впер-

вые приготовлена нами [3,4]. Причины возникновения такого большого электрооптического эффекта еще не ясны. Кроме того, ничего не было известно о влиянии электрического поля и концентрации La на диэлектрические и оптические свойства прозрачной керамики.

С этой целью в настоящей работе была приготовлена прозрачная керамика 75PMN–25PT с разной концентрацией La (2, 3, 4 at.%), изучены диэлектрические, оптические и электрооптические свойства этих составов при разных режимах приложенного электрического поля.

## 2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Высокопрозрачная La-содержащая керамика 75PMN–25PT ( $y/75/25$ ) с концентрацией La  $y = 2, 3, 4$  at.% приготавливалась с использованием необычного двухступенчатого метода спекания, описанного в наших работах [3,4]. Спеченные образцы полировались. Импедансный анализатор HP4294A использовался для диэлектрических измерений. Сегнетоэлектрические петли гистерезиса измерялись на частоте 10 Hz по схеме Сойера–Гауэра. Для исследований температурных зависимостей оптического пропускания и поперечного электрооптического эффекта применялся He–Ne-лазер. Оптическое пропускание изучалось при разных режимах: в электрическом поле и без поля (FC — охлаждение в поле, FN — нагрев в поле, ZFNaFC — нагрев без поля после охлаждения в поле). При электрооптических измерениях оптическая ось образца была ориентирована

под углом  $45^\circ$  к направлению падающего света. Все исследуемые в работе образцы имели при комнатной температуре кубическую структуру, и двулучепреломление ( $\Delta n$ ) не возникло, пока к образцу не прикладывалось электрическое поле.  $\Delta n$  определялось из соотношения  $I/I_0 = \sin^2 \pi l \Delta n / \lambda$ , где  $I_0$  — интенсивность падающего света,  $I$  — интенсивность света, прошедшего через образец, расположенный между скрещенными поляризаторами,  $\lambda$  — длина волны падающего света,  $l$  — длина образца в направлении распространения света.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  нормальных сегнетоэлектриков выше  $T_{\max \varepsilon}$  описывается законом Кюри–Вейсса

$$\varepsilon = C/T - \Theta, \quad (1)$$

где  $\Theta$  — температура Кюри–Вейсса,  $C$  — константа Кюри.

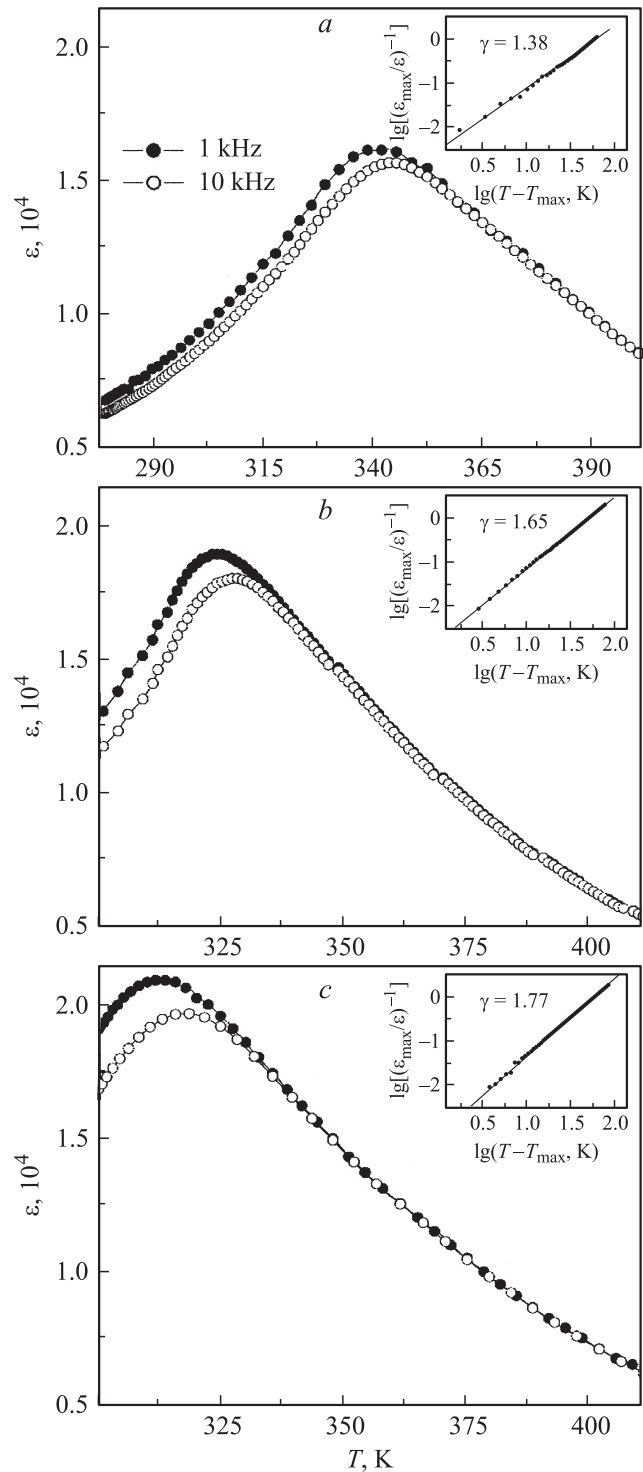
Для релаксорных соединений, однако, зависимость  $\varepsilon$  описывается выражением [5,6]

$$(\varepsilon^{-1} - \varepsilon_{\max}^{-1}) = A(T - T_{\max \varepsilon})^\gamma, \quad (2)$$

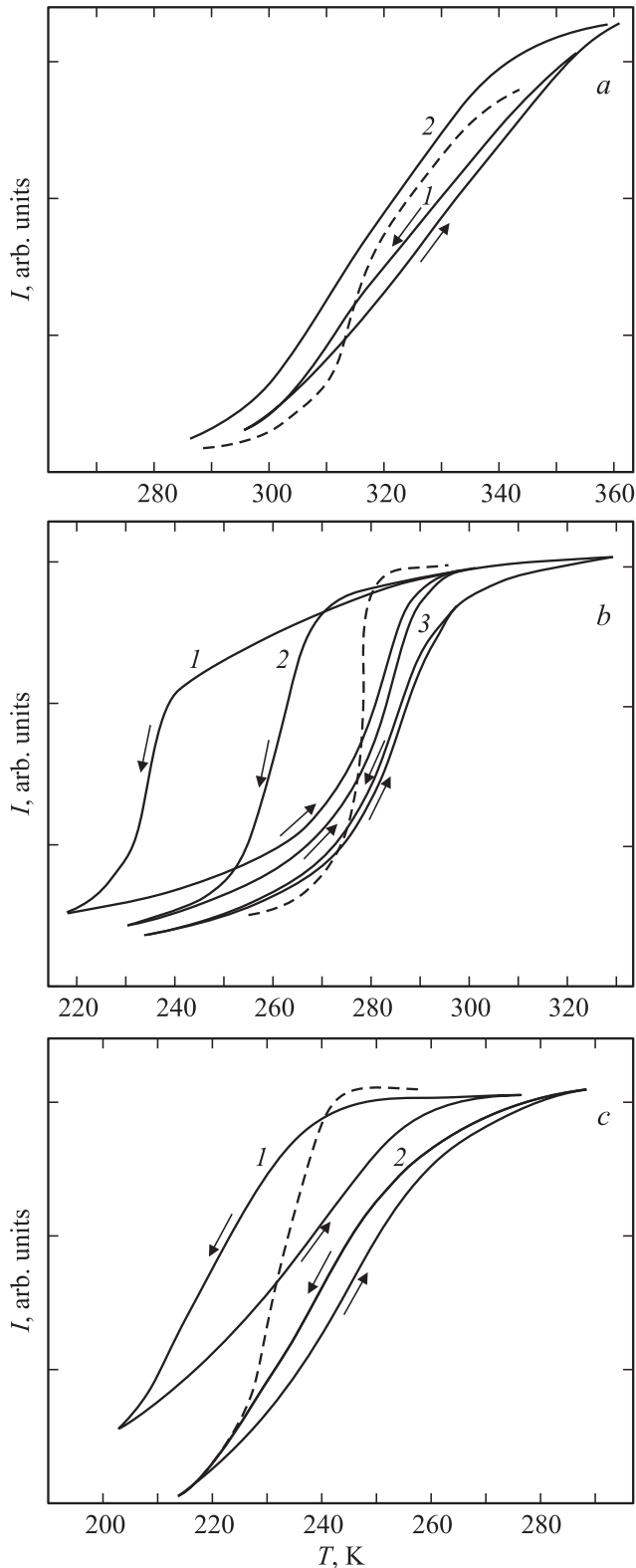
где  $\varepsilon_{\max}$  — максимальная величина  $\varepsilon$  при температуре  $T_{\max \varepsilon}$ ,  $\gamma$  — критический параметр (экспонента размытия), зависящий от структуры и состава материала,  $A$  — константа. Если  $\gamma = 1$ , то выражение (2) соответствует закону Кюри–Вейсса для нормальных сегнетоэлектриков (1). Если  $\gamma = 2$ , то выражение (2) справедливо для типично релаксорного сегнетоэлектрика. Одной из особенностей чисто релаксорных соединений (например, PMN) является то, что температурная зависимость  $\varepsilon$  в эргодической фазе при температурах непосредственно выше  $T_{\max \varepsilon}$  меняется по квадратичному закону ( $\gamma = 2$ ) [5] и только при высоких температурах выше температуры Бернса ( $T_B \sim 600$  К) эта зависимость подчиняется закону Кюри–Вейсса.

На рис. 1, *a-c* представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и экспоненты размытия  $\gamma$  для всех исследованных в работе образцов, измеренные при нагревании. Параметр  $\gamma$  вычислялся по формуле (2) с использованием экспериментальных данных температурной зависимости  $\varepsilon$ . Широкий максимум  $\varepsilon$  и смещение температуры максимума с частотой наблюдается для всех исследуемых образцов, что свидетельствует о релаксорном поведении. Эти составы, состоящие из типичного релаксора PMN и нормального сегнетоэлектрика РТ, являются смешанными соединениями и обнаруживают релаксороподобное поведение. В соединениях, подобных образцам, исследованным в нашей работе, и занимающих промежуточное положение между нормальными сегнетоэлектриками и типичными релаксорами, параметр  $\gamma$  меняется между 1 и 2 [7]. Как

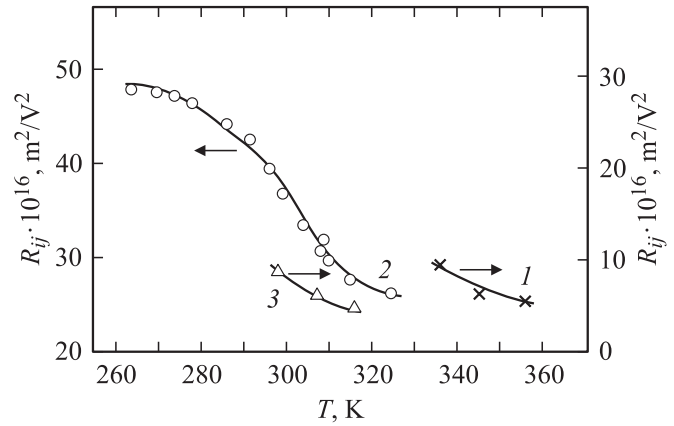
видно из рис. 1, *c*, образец 4/75/25 имеет наибольшую величину  $\gamma = 1.77$  по сравнению с другими образцами ( $\gamma = 1.38$  для 2/75/25 и  $\gamma = 1.65$  для 3/75/25). Это значит, что керамика 4/75/25 обнаруживает более релак-



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  для образцов  $y/75/25$  La-допированной керамики PMN–РТ. Концентрация La  $y = 2$  (*a*), 3 (*b*) и 4 at.% (*c*). На вставках показаны зависимости экспоненты размытия  $\gamma$  от температуры.



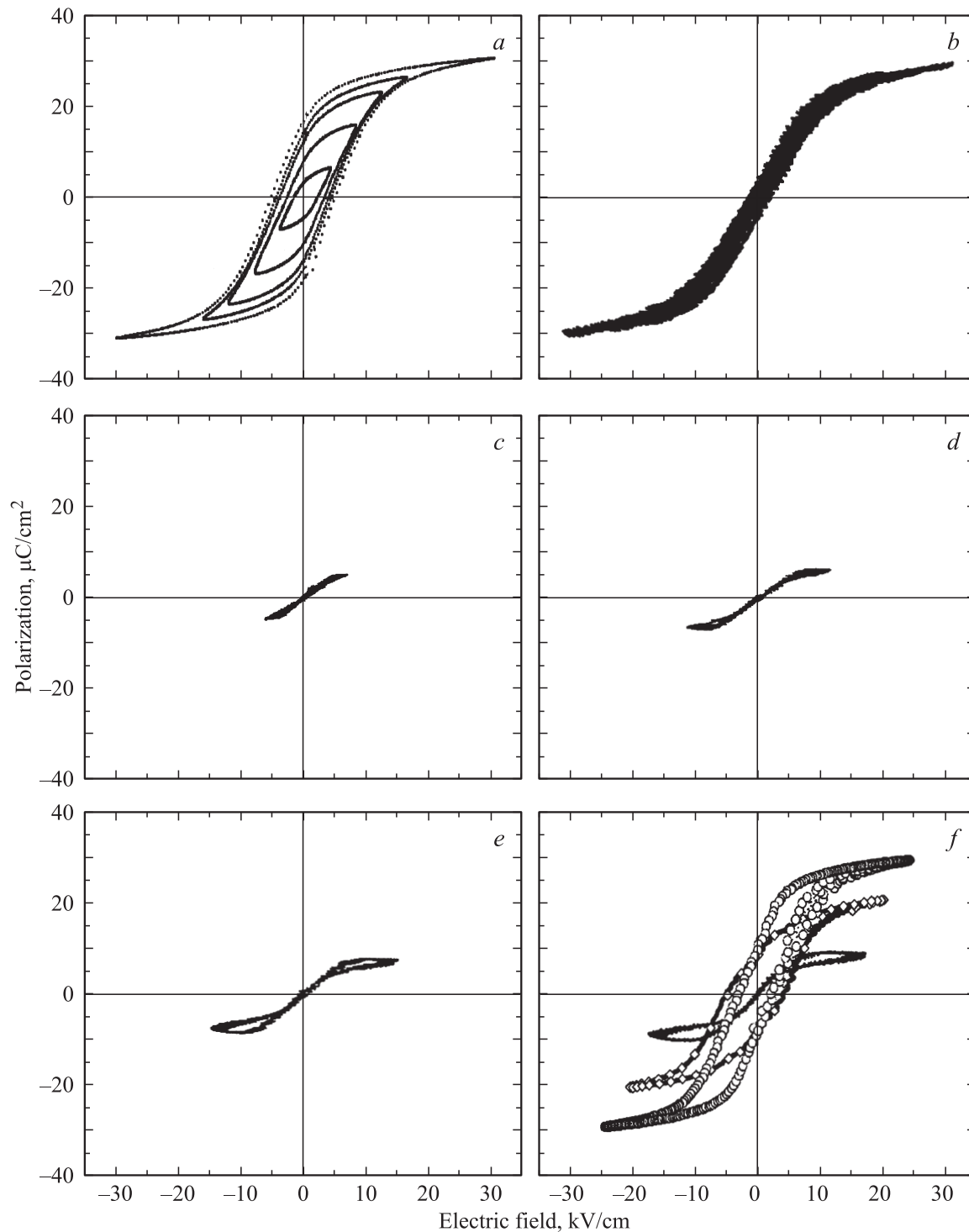
**Рис. 2.** Температурные зависимости оптического пропускания, полученные в режимах FC, FH и ZFHzFC для образцов 2/75/25 (a), 3/75/25 (b), 4/75/25 (c) La-допированной керамики PMN–PT в разных электрических полях.  $E$ , kV/cm: a) 1 — 8, 2 — 0; b) 1 — 1, 2 — 1.5, 3 — 3; c) 1 — 5, 2 — 10. Штриховая линия — режим ZFHzFC.



**Рис. 3.** Зависимость квадратичных электрооптических коэффициентов от температуры для La-допированной керамики PMN–PT  $y/75/25$  с концентрацией La 2 (1), 3 (2) и 4 at.% (3).

сорную природу. Полученный результат связан с тем, что введение La, занимающего положение A в ячейке перовскита, увеличивает число Pb вакансий. Чем больше содержание La, тем больше появляется Pb вакансий, и материал будет обнаруживать более размытый фазовый переход и более низкую температуру фазового перехода. Керамика 2/75/25 имеет самое низкое значение параметра  $\gamma$ , что указывает на то, что этот состав более близок к нормальному сегнетоэлектрику, что подтверждается и более высокой температурой  $T_{\max\epsilon}$ . Состав 3/75/25, имеющий промежуточное значение  $\gamma$ , в равной степени имеет черты и релаксора, и нормального сегнетоэлектрика.

На рис. 2, a–c представлены температурные зависимости оптического пропускания для прозрачной керамики с разным содержанием La, измеренные в режимах FC, FH и ZFHzFC. При охлаждении образцов в поле при некоторой критической величине  $E_c$  наблюдается индуцированный фазовый переход первого рода, и кристалл из релаксорного переходит в сегнетоэлектрическое состояние. Здесь необходимо отметить, что самое маленькое поле, необходимое для индуцирования сегнетоэлектрического состояния, наблюдается для состава с содержанием La 3 at.% ( $E_c \sim 1$  kV/cm) (рис. 2, b). Для образца с содержанием La 4 at.% величина критического поля существенно выше ( $\sim 5$  kV/cm) (рис. 2, c), а для образца с содержанием La 2 at.% вплоть до полей 8 kV/cm не удалось индуцировать сегнетоэлектрический переход (рис. 2, a, кривая 1). Этот образец (с содержанием La 2 at.%), согласно нашим диэлектрическим измерениям, близок к нормальному сегнетоэлектрику, в нем наблюдается спонтанный фазовый переход (СФП) [8,9], и оптическое пропускание даже в отсутствие электрического поля уменьшается с понижением температуры (рис. 2, a, кривая 2) при температурах ниже  $T_{\max\epsilon}$ . Из измерений оптического пропускания в режиме ZFHzFC мы опреде-



**Рис. 4.** Сегнетоэлектрические петли гистерезиса для трех образцов  $y/75/25$  La-допированной керамики PMN–PT при комнатной температуре. Концентрация La  $y = 2$  (a), 4 (b) и 3 at.% (c–f).

лили температуру деполяризации, которая практически совпадает как с температурой СФП из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние, так и с температурой Фогеля–Фулчера ( $T_{vf}$ ) (штриховая линия), интерпретируемой как температура „статического замерзания“. Эта температура не зависит от величины поляризу-

ющего поля. Для состава с содержанием La 3 at.%  $T_{vf} \approx 283$  К, т.е. вблизи комнатной температуры, для состава с содержанием La 4 at.%  $T_{vf} \approx 243$  К, а для состава с содержанием La 2 at.%  $T_{vf} \approx 313$  К.

На рис. 3 (кривые 1–3) представлены температурные зависимости квадратичных электрооптических коэффи-

циентов для трех составов прозрачной сегнетокерамики. Заметим, что электрооптический эффект в составах с 2 at.% La при комнатной температуре измерить не удалось из-за большого рассеяния. Как видно из рисунка, наибольший эффект при комнатной температуре имеет состав с содержанием La 3 at.% (кривая 2), причем при температуре  $T_{vf} \approx 283$  К квадратичные электрооптические коэффициенты достигают максимального значения. Большая величина эффекта при комнатной температуре для состава с 3 at.% La по сравнению с другими составами связана с близостью комнатной температуры к температуре  $T_{vf}$ , при которой для индуцирования сегнетоэлектрического состояния из релаксорной фазы требуются минимальные электрические поля. Чем ближе температура измерений к температуре  $T_{vf}$ , тем меньшее поле надо приложить к образцу, чтобы индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. Аналогичные результаты были получены нами [3] для монокристаллических образцов PMN–13PT.

На рис. 4, *a–f* показаны петли диэлектрического гистерезиса для трех образцов при комнатной температуре. Для образца, допированного 2 at.% La, наблюдается петля, характерная для нормального сегнетоэлектрика (*a*), в то время как для образца с содержанием La 4 at.% (*b*) — петля, характерная для релаксатора.

Керамика с 2 at.% La при комнатной температуре находится в сегнетоэлектрической фазе, т.е. ниже температуры Фогеля–Фулчера. Для состава с 4 at.% La температура  $T_{vf}$  значительно ниже, чем температура, при которой снимались петли гистерезиса, т.е. состав находится в параэлектрической релаксорной фазе и наблюдаются петли, характерные для релаксорной парафазы.

Наиболее интересны петли, наблюдаемые для состава с 3 at.% La, у которого температура  $T_{vf}$  близка к комнатной температуре. На рис. 4, *c–f* показана эволюция петли гистерезиса при увеличении электрического поля, которая изменяется от узкой до двойной и затем квадратичной. В малых электрических полях индуцированного перехода нет, и петля не разворачивается (рис. 4, *c*). При увеличении электрического поля наблюдаются двойные петли (*d, e*). Это может быть связано с сосуществованием областей полярной и неполярной фаз. Действительно, как мы видели из рис. 2, в электрическом поле происходит фазовый переход первого рода и, следовательно, эти области могут сосуществовать и при температурах немного выше температуры этого перехода. Но это состояние является метастабильным, и как только электрическое поле приближается к нулю, индуцированное состояние пропадает, что и приводит к возникновению двойной петли гистерезиса. Двойные петли гистерезиса наблюдались также для ряда монокристаллических соединений PMN–10PT и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ , у которых температура  $T_{vf}$  также вблизи комнатной температуры [10,11].

Подобные двойные петли наблюдались и во многих составных образцах сегнетокерамики [2,3]. Авторы

объясняли это наличием точечных дефектов, связанных с кислородными вакансиями, которые не переключаются в электрическом поле, что приводит к возникновению нестабильного состояния при снятии поля. В составных образцах каждый домен находится в стабильном состоянии. Когда такие стабильные домены переключаются в электрическом поле, это переключение происходит резко (без размытия), причем спонтанная поляризация направлена по полю. Однако точечные дефекты, например кислородные вакансии, и их дипольные моменты при таком резком переключении не успевают следовать за полем. Это приводит к возникновению внутренних полей, которые способствуют обратимому переключению доменов при снятии электрического поля. Однако в нашем случае такое объяснение двойных петель гистерезиса представляется менее вероятным по следующим причинам: 1) ионы La, занимающие положение A в структуре перовскита, не образуют кислородных вакансий, приводящих к дефектной поляризации; 2) такие двойные петли мы наблюдали только для состава керамики 3/75/25, хотя все образцы, измеренные в нашей работе, приготавливались по одинаковой технологии.

## 4. Заключение

Таким образом, исследованы диэлектрические, оптические и электрооптические свойства La-содержащей прозрачной сегнетоэлектрической керамики 75PMN–25PT с разной концентрацией La (2, 3, 4 at.%). Показано, что все исследуемые в работе образцы керамики обнаруживают релаксороподобное поведение, причем чем больше содержание La, тем более размыт фазовый переход. Определены экспоненты размытия  $\gamma$  для всех исследованных образцов. Показано, что образец 4/75/25 имеет наибольшую величину  $\gamma = 1.77$  по сравнению с другими образцами ( $\gamma = 1.38$  для 2/75/25 и  $\gamma = 1.65$  для 3/75/25). Обнаружено, что наибольшим электрооптическим эффектом при комнатной температуре обладает керамика с концентрацией La 3 at.%. Большая величина эффекта при комнатной температуре для состава с 3 at.% La по сравнению с другими составами связана с близостью комнатной температуры к температуре Фогеля–Фулчера, при которой для индуцирования сегнетоэлектрического состояния из релаксорной фазы требуются минимальные электрические поля.

## Список литературы

- [1] H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, Y. Wang, H. Ming, Z. Zheng. Proc. SPIE **5644**, 380 (2005).
- [2] G.H. Haertling, C.E. Land. J. Am. Cer. Soc. **54**, 1 (1971).
- [3] Л.С. Камзина, Ruan Wei, G. Li, J. Zeng, A. Sing. ФТТ **52**, 10, 1999 (2010).

- [4] Wei Ruan, Guorong Li, Jiangtao Zeng, Jianjiang Bian, L.S. Kamzina, Huatong Zeng, Liaoying Zheng, Aili Ding. *J. Am. Cer. Soc.* **93**, 8, 2128 (2010).
- [5] В.В. Кириллов, В.А. Исупов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **33**, 2, 313 (1969).
- [6] G.A. Smolensky. *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, Suppl, 26 (1970).
- [7] N. Vittayakorn, G. Rujjanagul, X. Tan, M.A. Marquardt, D.P. Cann. *J. Appl. Phys.* **96**, 5103 (2004).
- [8] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 12, 1888 (2000).
- [9] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B* **73**, 014 115 (2006).
- [10] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **77**, 4, 1671 (1995).
- [11] H. Wang, H. Xu, H. Luo, Z. Yin, A.A. Bokov. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 012 904 (2005).
- [12] X. Ren. *Nat. Mater.* **3**, 91 (2004).
- [13] D.M. Lin, K.W. Kwok, H.L. Chan. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 232 903 (2007).