

Электрооптические свойства соединений $PMN-xPT$: монокристаллы и прозрачная сегнетокерамика

© Л.С. Камзина¹, Ruan Wei^{2,3}, G. Li², J. Zeng², A. Ding²

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

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

³ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University,
Shanghai, China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2010 г.)

При комнатной температуре изучены электрооптические (ЭО) свойства монокристаллических релаксорных твердых растворов $PMN-xPT$ с разным содержанием PT ($x = 6, 10, 13\%$) и прозрачной керамики $PLMN-25PT$ с 3% содержанием La , которая была синтезирована впервые. Показано, что зависимость квадратичных ЭО-коэффициентов от концентрации PT в монокристаллах проходит через максимум, который наблюдается при $x \sim 13\%$. Обнаружено, что, несмотря на то что керамика $PLMN-25PT$ имеет концентрацию PT выше 13%, в ней наблюдается наивысшее значение квадратичных ЭО-коэффициентов и наименьшее полувольтное напряжение среди всех релаксорных систем. Обсуждаются возможные причины обнаруженных явлений.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ 4587.2010.2, гранта комиссии по науке и технике Шанхайского муниципалитета (09JC1414802) и программы Китайской академии наук.

1. Введение

Твердотельные электрооптические (ЭО) оксиды хорошего качества являются наиболее интересными сегнетоэлектрическими материалами для нелинейных оптических применений. Они обладают большим и быстрым электрооптическим эффектом. По имеющимся в литературе данным при изготовлении выпускаемых промышленностью приборов и устройств используются практически лишь кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) и ниобата лития ($LiNbO_3$). Однако некоторые свойства этих кристаллов, такие как достаточно большое полувольтное напряжение (для KDP ~ 10 kV, для $LiNbO_3 \sim 2.6$ kV), а также специальные меры защиты, необходимые при применении мягких водорастворимых кристаллов (KDP), затрудняют их использование в широком круге оптоэлектронных приборов.

Многообразные возможности применения электрооптической керамики в сочетании с потенциально большей технологичностью и экономичностью изготовления элементов из нее делают прозрачные керамические материалы интересными объектами для исследований. Оптокерамика — семейство прозрачных сегнетоэлектрических керамических материалов. Ее отличает большой электрооптический эффект, хорошая прозрачность и низкая стоимость. Например, одна из представительниц семейства оптокерамик, прозрачная керамика PLZT, имеющая много больший ЭО-эффект, чем $LiNbO_3$, интенсивно изучалась и исследовалась уже много лет [1]. Однако некоторые ее недостатки, такие как значительные поля индукционирования, потери на рассеяние, зависящие от поляризации, и большой гистерезис, делают проблематичным

ее использование в динамических устройствах. Сравнительно недавно открытые модифицированные соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-xPbTiO_3$ ($PMN-xPT$) (кристаллы и прозрачная керамика) устраняют упомянутые выше недостатки [2]. $PMN-xPT$ — это класс материалов, обладающих релаксорными свойствами при содержании PT меньше 30%. Они имеют изотропную структуру в отсутствие электрического поля, а при приложении поля сравнительно легко деформируются, что приводит к возникновению двулучепреломления (Δn) и ЭО-эффекта. Этот ЭО-эффект при комнатной температуре примерно в 2–5 раз выше, чем в PLZT-керамике, и примерно в 100 больше, чем в $LiNbO_3$ [2]. Чтобы достичь одинакового изменения Δn (или фазового сдвига), нужно к соединениям $PMN-xPT$ приложить значительно меньшее электрическое поле, чем к PLZT и $LiNbO_3$. Кроме того, петли гистерезиса этих соединений существенно уже в температурном интервале 0–70°C.

Несмотря на то что твердые растворы $PMN-xPT$ интенсивно исследуются последние 20 лет в связи с их великолепными диэлектрическими и электро-механическими свойствами, ЭО-свойства их практически неизвестны. Это связано в первую очередь с отсутствием высококачественных кристаллов больших размеров, пригодных для применения. В литературе практически отсутствуют сведения, касающиеся ЭО-свойств монокристаллов и прозрачной керамики, обладающих релаксорными свойствами и квадратичным ЭО-эффектом. Так, в работе [3] сообщалось о большом квадратичном ЭО-эффекте в монокристаллах $PMN-12PT$ с максимальным ЭО-коэффициентом $(R_{11} - R_{12}) = 22 \cdot 10^{-16} \text{ (m/V)}^2$. Эта величина в 2 раза

больше, чем в керамике PLZT ($R_{\text{eff}} = 9 \cdot 10^{-16} \text{ (m/V}^2\text{)}$). В работе [4] была приготовлена керамика PMN- x PT с высокой прозрачностью и большим квадратичным ЭО-эффектом ($R_{\text{eff}} = 28 \cdot 10^{-16} \text{ (m/V}^2\text{)}$). Однако подобная информация о составе, в котором обнаружен такой большой ЭО-эффект, отсутствовала.

Более подробно исследован линейный ЭО-эффект в тетрагональных монокристаллах PMN- x PT с $28 < x < 42\%$ [5,6]. Было обнаружено, что наибольший линейный ЭО-эффект наблюдается для составов, лежащих вблизи морфотропной фазовой границы ($x \sim 33\%$). Величина линейного ЭО-коэффициента r_c для $x \sim 33\%$ составляла $\sim 175 \text{ pm/V}$, что почти на порядок выше, чем в LiNbO_3 ($r_c \sim 19.9 \text{ pm/V}$). Такую большую величину ЭО-эффекта авторы связывают с наличием морфотропного фазового перехода между тетрагональной и ромбоэдрической фазами, который вызывает большие изменения постоянных решетки и показателя преломления, ответственного за ЭО-свойства. Таким образом, обнаруженные уникальные ЭО-свойства делают соединения PMN- x PT альтернативными материалами, обычно используемым в электрооптических устройствах [7]. Однако только немногим исследователям удалось получить керамику с хорошей прозрачностью и большим ЭО-эффектом.

Целью настоящей работы является исследование ЭО-характеристик монокристаллических соединений PMN- x PT и прозрачной керамики PLMN-25PT, допированной 3 at.% La (керамика 3/75/25), и их зависимости от содержания PT ($x < 30\%$).

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

1) Монокристаллические твердые растворы PMN- x PT представляли собой прозрачные пластинки, вырезанные из кристаллов, выращенных методом массовой кристаллизации [8]. Изучались монокристаллы трех составов: PMN-6PT ($T_c \sim 290 \text{ K}$), PMN-10PT ($T_c \sim 305 \text{ K}$), PMN-13PT ($T_c \sim 320 \text{ K}$).

2) Прозрачная сегнетокерамика изготавливалась из обычных материалов. Чтобы достичь высокой прозрачности, к твердым растворам PMN- x PT добавлялся La^{3+} . Использовался необычный двухступенчатый метод спекания, который отличался от стандартного (типичного) одноэтапного метода горячего прессования [4]. На первом этапе исходные материалы PMN-25PT с 3% содержанием La^{3+} (PLMN-25PT) были приготовлены с использованием обычных порошков (PbO , MgO , Nb_2O_5 , TiO_2 и La_2O_3), которые прессовались в таблетки через колумбитовую фазу [9]. Таблетки затем спекались в атмосфере кислорода при разных температурах. Спеченные таблетки подвергались горячему прессованию при температурах выше 1000°C в течение 8 h при давлении 50–100 МПа. Образцы PLMN-25PT, полученные таким двухступенчатым методом, отличались разными

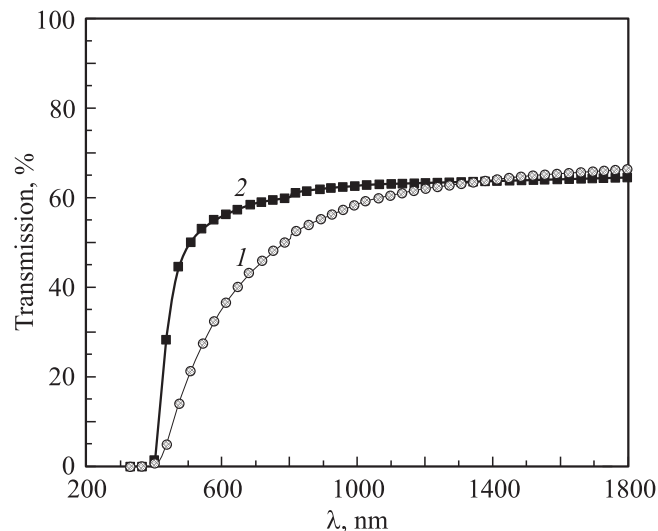


Рис. 1. Спектры оптического пропускания прозрачной керамики PMN-25PT (1) и PLMN-25PT с 3 at.% La (2) (толщина образцов 0.5 mm).

температурами спекания: образец А — 1150°C , образец В — 1200°C , образец С — 1230°C . Для проведения оптических измерений таблетки полировались до толщины 0.5 mm. Пропускание полученных образцов было выше 65% в инфракрасной области спектра. На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания прозрачной керамики PMN-25PT (кривая 1) и PLMN-25PT с 3% содержанием La^{3+} (кривая 2). Видно, что добавка La^{3+} увеличивает прозрачность образца, особенно в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Потери на отражение для керамики PLMN-25PT, составляющие 29% для инфракрасной области спектра, можно устранить нанесением противоотражающих покрытий. Это означает, что наши керамические образцы имели очень высокую прозрачность порядка 94%.

Электрооптические свойства монокристаллов и керамики оценивались из измерений Δn в зависимости от электрического поля. Оптическая ось образца была ориентирована под углом 45° к направлению падающего света. Измерялся поперечный ЭО-эффект. Электрическое поле при исследовании ЭО-эффекта в кристаллах прикладывалось в направлении [001], свет распространялся в направлении [100]. Использовался He-Ne-лазер. Все исследуемые в работе образцы имели кубическую структуру, и Δn не возникало, пока к образцу не прикладывалось электрическое поле.

Двулучепреломление Δn определялось из соотношения

$$I/I_0 = \sin^2 \pi l \Delta n / \lambda, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность света, прошедшего через образец, расположенный между скрещенными поляризаторами, l — длина образца в направлении распространения света, λ — длина волны. Квадратичные ЭО-коэффициенты вычисля-

лись для керамики и монокристаллов соответственно по формулам

$$\Delta n = -1/2n_0^3 R_{\text{eff}} E^2 \text{ и } \Delta n = -1/2n_0^3 (R_{11} - R_{12}) E^2, \quad (2)$$

где $R_{\text{eff}}, R_{11}, R_{12}$ — квадратичные ЭО-коэффициенты, n_0 — показатель преломления, E — напряженность внешнего поля. Полуволновое напряжение для образца единичных размеров определялось по формуле

$$V_\pi = (\lambda/n_0^3 R_{\text{eff}})^{1/2}. \quad (3)$$

V_π соответствует напряжению, при котором индуцированная разность хода достигает величины $\lambda/2$, а разность фаз π . Эта величина не зависит от размеров образца. Для того чтобы получить большую эффективность электрооптического модулятора, V_π должно быть как можно меньше.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2, *a, b* представлены зависимости пропускания от напряженности электрического поля для керамики PLMN-25PT (*a*) и кристалла PMN-13PT (*b*). Аналогичные зависимости получены для всех исследуемых в работе образцов. Видно, что совсем небольшого электрического поля $< 2 \text{ kV/cm}$ достаточно для прозрачной керамики, чтобы индуцированная разность хода достигла величины $\lambda/2$. Экстремальные значения пропускания достигаются при условии, когда разность фаз $\Gamma = 2\pi\Delta n/\lambda = k\pi$, где k — целое число, принимающее значения $0, 1, 2, \dots, \infty$. Первое максимальное значение пропускания достигается при $k = 1$, или при разности хода $\lambda/2$. Отсюда из соотношения (1) получаем выражение $\pi\Delta n/\lambda = \pi/2$ и $\Delta n = \lambda/2l$. На рис. 3 в качестве примера представлены зависимости Δn от напряженности поля для трех образцов прозрачной керамики *A, B* и *C*. Видно, что наибольшее двулучепреломление обнаруживает образец *A*, который спекался при 1150°C . С помощью зависимости $\Delta n = f(E^2)$ (рис. 4) для всех исследуемых образцов и уравнений (2) были вычислены квадратичные ЭО-коэффициенты R . На рис. 5 представлены величины этих коэффициентов для монокристаллов PMN-xPT разного состава и прозрачной сегнетокерамики. Видно, что с увеличением содержания PT до 20% ЭО-коэффициенты (R_{11}, R_{12}) монокристаллов увеличиваются, достигают максимального значения при $x \sim 12-13\%$, а затем начинают уменьшаться. Это совпадает с данными, полученными другими авторами [7,10] для монокристаллов и керамики. Соответствующие значения квадратичных ЭО-коэффициентов из работ [7,10] приведены на рис. 5. Оказалось, что величина этих коэффициентов для керамики нашего состава является самой большой не только среди исследуемых в настоящей работе образцов ($R_{\text{eff}} = 66 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$), но и для других релаксорных сегнетоэлектриков [7]. Разные образцы керамики PLMN-25PT имели различные значения ЭО-коэффициентов ($R_A > R_C > R_B$), но даже самое низкое

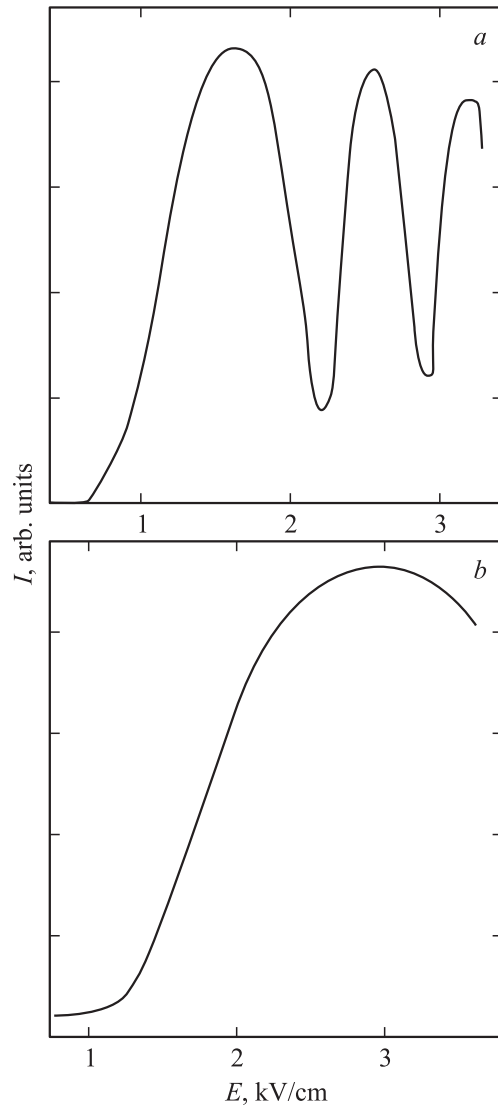


Рис. 2. Интенсивность света, прошедшего через образец, расположенный в скрещенных поляризаторах, в зависимости от напряженности электрического поля для керамики PLMN-PT 3/75/25 (*a*) и кристалла PMN-6PT (*b*). $\lambda = 6328 \text{ \AA}$.

значение $R_{\text{eff}} = 40 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ для образца *B* было намного больше, чем для лучших образцов керамики, приготовленных в [4].

На рис. 6 представлены зависимости полуволнового напряжения, рассчитанного по формуле (3) для разных составов монокристаллов PMN-xPT и прозрачной керамики 3/75/25. Самое низкое значение напряжения $\sim 230 \text{ V}$ у прозрачной керамики, что существенно меньше, чем у керамики PLZT 9/65/35 ($V_\pi = 1054 \text{ V}$).

4. Обсуждение результатов

Фазовый переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние в составах PMN-xPT с $x < 20\%$ может быть индуцирован только в присутствии внешнего элек-

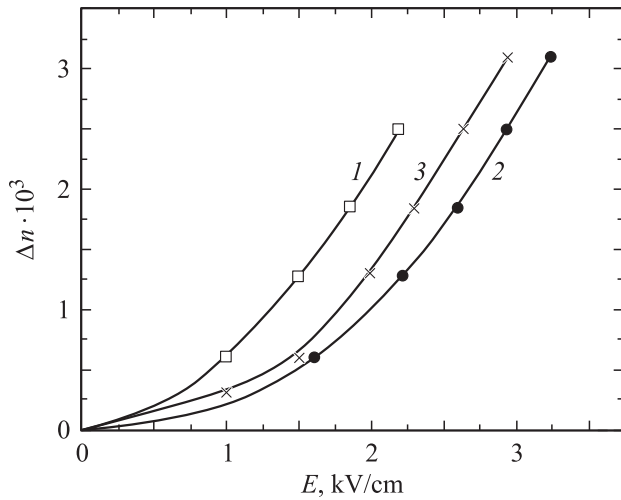


Рис. 3. Зависимости двулучепреломления Δn от напряженности поля при комнатной температуре для трех образцов прозрачной керамики PLMN–PT 3/75/25, приготовленных при различных температурах. 1 — A, 2 — B, 3 — C.

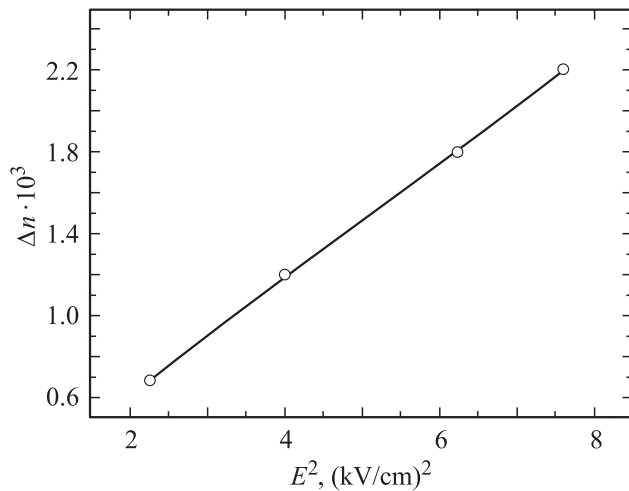


Рис. 4. Квадратичная зависимость Δn от напряженности электрического поля для прозрачной керамики PLMN–PT 3/75/25.

трического поля. Этот переход появляется, если электрическое поле, приложенное к образцу (E_{th}), превышает энергетический барьер, который препятствует переходу вещества при низких температурах в нормальную сегнетоэлектрическую фазу с дальним порядком [11]. Индуцированное электрическим полем сегнетоэлектрическое состояние нестабильно, и образец возвращается в изотропное состояние после снятия электрического поля. Малое пороговое поле свидетельствует о маленьком энергетическом барьере; следовательно, образец более чувствителен к приложенному полю. Составы с относительно малым пороговым полем E_{th} должны обнаруживать большой квадратичный ЭО-эффект. Если E_{th} велико, то большой энергетический барьер в образце будет препятствовать процессу индуцирования.

Замещение ионами Ti^{4+} комплекса $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ в состоянии B перовскита приводит к уменьшению неоднородности в распределении B катионов и, следовательно, к уменьшению энергетического барьера и E_{th} и увеличению квадратичного ЭО-эффекта. С этим связано возрастание R_{eff} при увеличении содержания РТ (x) для $0 < x < 13\%$ (рис. 5). Дальнейшее увеличение x ($x > 13\%$) приводит к уменьшению ЭО-эффекта, хотя E_{th} продолжает уменьшаться. Это может быть связано с возникновением другого процесса, а именно с тем, что в части образца возникают области сегнетоэлектрической фазы, обладающие спонтанным фазовым переходом из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние в отсутствие поля. Число же областей с релаксорны-

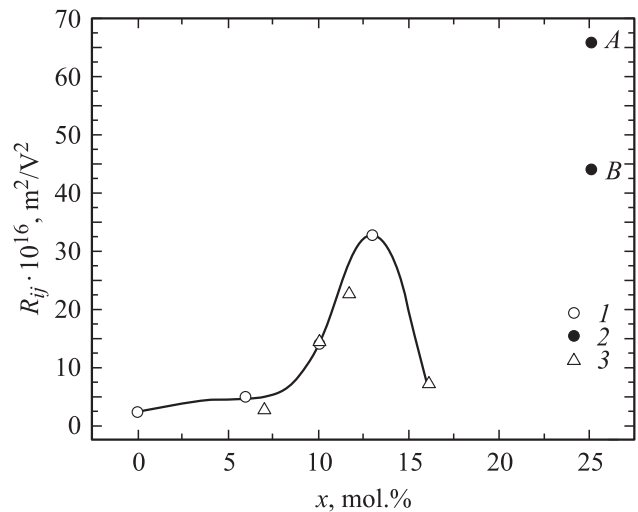


Рис. 5. Зависимость квадратичных электрооптических коэффициентов от концентрации РТ для монокристаллов (1) и прозрачной керамики PLMN–PT 3/75/25 (образцы A и B) (2). 1, 2 — наши измерения, 3 — значения для монокристаллов и керамики, взятые из работ [7,10].

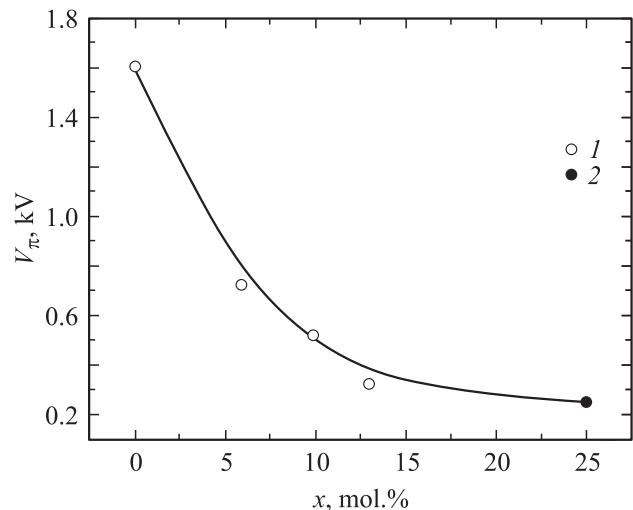


Рис. 6. Полувольтное напряжение V_{π} как функция концентрации РТ для монокристаллов (1) и прозрачной керамики (2).

ми свойствами с большим квадратичным ЭО-эффектом уменьшается.

Таким образом, в образце одновременно существуют два взаимоисключающих процесса, что приводит к возникновению критического состояния с максимальной величиной квадратичных ЭО-коэффициентов при $x \sim 13\%$. Такая картина наблюдается в соединениях PMN-xPT без примеси La.

Из рис. 5 видно, что в прозрачной сегнетокерамике PLMN-25PT квадратичный ЭО-эффект значительно выше, чем в составах PMN-13PT без добавления La, несмотря на то что содержание PT в ней значительно больше. Добавка La приводит к частичному замещению ионов Pb ионами La и появлению Pb-вакансий в состоянии A перовскита. Эти вакансии понижают связь между октаэдрами BO_6 , ослабляют взаимодействие между дипольными моментами и препятствуют возникновению макроскопического дальнего порядка [12]. В работе [13] сообщалось о таком нарушении связи при допировании La и подавлении индуцированного фазового перехода в PMN. Этот эффект уменьшения связи при допировании La может конфликтовать с эффектом увеличения связи, возникающим при допировании PT, что возвращает прозрачную керамику PMN-25PT с 3% содержанием La к состоянию, подобному состоянию чистого PMN-xPT с низким содержанием PT.

5. Заключение

Таким образом, в работе проведено исследование ЭО-свойств монокристаллических твердых растворов PMN-xPT с разным содержанием PT и прозрачной керамики PLMN-25PT с 3% La. Показано, что наибольший квадратичный ЭО-эффект наблюдается в монокристаллах с $x = 13\%$ ($32 \cdot 10^{-16} \text{ (m/V)}^2$). Впервые синтезирована прозрачная оптокерамика состава PLMN-25PT с 3% содержанием La, имеющая высокую прозрачность $\sim 65\%$ в инфракрасной области спектра. Обнаружено, что эта керамика имеет наивысшее значение квадратичных ЭО-коэффициентов ($R_{\text{эф}} = 66 \cdot 10^{-16} \text{ (m/V)}^2$) и наименьшее полуволновое напряжение ($V_{\pi} \sim 230 \text{ V}$) среди всех релаксорных систем. Высказано предположение, что материалы с малым пороговым полем, требующимся для индуцирования фазового перехода, обнаруживают большой квадратичный ЭО-эффект. Предположено, что прозрачная керамика состава PLMN-25PT с 3% содержанием La находится в таком же критическом состоянии (на границе между кубической и сегнетоэлектрической фазами), как и монокристаллические твердые растворы PMN-xPT с малым содержанием PT.

Список литературы

- [1] G.H. Harlling, C.E. Land. J. Am. Cer. Soc. **51**, 1 (1971).
- [2] K.K. Li. US Patent Application 10/139857, 5/6/02.
- [3] K. Uchino. Ceram. Int. **21**, 309 (1995).

- [4] H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, Y. Wang, H. Ming, Z. Zheng. Optoelectronic Devices and Integration. Proc. SPIE **5644**, 380 (2005).
- [5] X. Wan, H. Luo, Z. Zhao, D.Y. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. Appl. Phys. Lett. **85**, 22, 5233 (2004).
- [6] X. Wan, D.Y. Wang, Z. Zhao, H. Luo, H.L.W. Chan, C.L. Choy. Solid State Commun. **134**, 8, 547 (2005).
- [7] D.A. Mchenry, J.R. Giniewicz, T.R. Shrout, S.J. Jang, A.S. Bhalla. Ferroelectrics **102**, 161 (1990).
- [8] S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, Yu.A. Trusov, V.I. Torgashev, P.N. Timonin. Phase Trans. **45**, 2541 (1993).
- [9] S.L. Swartz, T.R. Shrout. Mater. Res. Bull. **17**, 10, 1245 (1982).
- [10] M. Matsuura, K. Hirota, P.M. Gehring, Z.G. Ye, W. Chen, G. Shirane. Phys. Rev. B **74**, 144 107 (2006).
- [11] K. Hirota, Z.G. Ye, S. Walimoto, P.M. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **65**, 104 105 (2002).
- [12] O. Bidault, E. Husson, A. Morell. J. Appl. Phys. **82**, 5674 (1997).
- [13] X. Zhao, W. Qu, H. He, N. Vittayakorn, X. Tan. J. Am. Cer. Soc. **89**, 202 (2006).