

Влияние электрического поля на структурные преобразования и фазовую границу в монокристаллах $\text{PMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

© Л.С. Камзина, Н. Луо*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2009 г.)

Исследовалось влияние разных режимов приложения постоянного электрического поля ($0 < E < 4 \text{ kV/cm}$) на структурные фазовые преобразования и поведение фазовой границы в $[001]$ ориентированных монокристаллах $\text{PMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT) с составами, лежащими вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) ($x = 28$ и 32%) и вдали от нее ($x = 13\%$). Использовались оптические методы исследования, а именно оптическое пропускание и малоугловое рассеяние света. Обнаружено, что число, симметрия и стабильность возникающих в поле фаз зависят от режима приложения поля. Обнаружено, что при охлаждении кристаллов PMN-28PT из кубической фазы в поле (FC-режим) тетрагональная фаза индуцируется уже в совсем малых полях $\sim 0.5 \text{ kV/cm}$, в то время как даже поля 3 kV/cm недостаточно, чтобы индуцировать эту фазу, прикладывая поле в сегнетоэлектрической фазе. В кристалле PMN-32PT, более близком по составу к МФГ, чем PMN-28PT, и в FC-режиме, и в случае приложения поля в сегнетоэлектрической фазе даже в малых электрических полях удалось индуцировать тетрагональную фазу, хотя она и была нестабильной во втором случае. 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. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых различий.

Работа выполнена при поддержке гранта НШ 2628.2008.2 и программы ОФН РАН.

PACS: 77.80.Bh, 78.20.Ci

1. Введение

Твердые растворы $\text{PMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT) интенсивно исследуются последние 20 лет из-за их уникальных диэлектрических и электромеханических свойств. Эта система обнаруживает большое разнообразие физических свойств и поэтому очень интересна не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения. Если симметрия чистого PMN со структурной точки зрения остается кубической вплоть до очень низких температур, то замещение ионами Ti^{4+} комплекса $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ приводит к уменьшению беспорядка в системе и появлению макроскопической сегнетоэлектрической фазы [1]. Система PMN- x PT при низких концентрациях PT ($x > 5\%$) является сегнетоэлектрической и имеет ромбоэдрическую симметрию вплоть до определенных концентраций PT. При высоких концентрациях PT ($\sim 35\%$) твердые растворы претерпевают морфотропный фазовый переход и становятся тетрагональными [2].

Индукруемый электрическим полем ромбоэдрический (R)—тетрагональный (T) фазовый переход был предложен Park и Shrout в [3] для объяснения происхождения ультравысоких электромеханических характеристик. Сосуществованием только двух фаз и практически вертикальной морфотропной фазовой границы (МФГ) между R - и T -фазами трудно объяснить тот факт, что наибольшие значения пьезокоэффициентов у

кристаллов наблюдаются при поляризации вдоль направления $[001]$, хотя полярная ось в них лежит вдоль направления $[111]$ [3,4]. Возникновение в электрическом поле промежуточных сегнетоэлектрических моноклиновых фаз (одной или двух), являющихся „мостом“ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, приводит к тому, что МФГ становится уже не такой вертикальной, и это может служить причиной огромных величин электромеханического отклика [5,6]. В реальных кристаллах и керамиках МФГ размывается, что свидетельствует о существовании морфотропной области, ширина которой зависит от условий изготовления образцов.

На фазовой диаграмме этих соединений в зависимости от содержания $\text{Ti}^{4+}(x)$ различаются четыре характерные области с разными физическими свойствами: 1 — псевдокубическая область ($0 < x < 5\%$), 2 — ромбоэдрическая область ($5 < x < 30\%$), 3 — область морфотропной фазовой границы ($31 < x < 37\%$), 4 — тетрагональная область ($x > 37\%$). Особенно интенсивно изучаются составы PMN- x PT из второй и третьей областей, лежащие вблизи и в самой морфотропной области, так как они являются технологически многообещающими для электромеханических преобразователей и актуаторов. Рентгеновские и нейтронные исследования фаз, возникающих в электрическом поле, показали, что их число и симметрия зависят как от способа приложения электрического поля, так и от его направления, особенно в области МФГ [7–9]. Так,

разные моноклинные фазы (M_a и M_c) возникали при приложении электрического поля вдоль [001] в соединениях с разной величиной x . Например, кристаллы PMN-30PT при охлаждении в нулевом поле (ZFC) ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_{\max \epsilon}$ имели ромбоэдрическую симметрию R , а при охлаждении в поле (FC) — M_a -симметрию. При охлаждении этого кристалла в поле, приложенном вдоль [001], возникает следующая последовательность фаз: C (кубическая)– T – M_c – M_a , а в поле, приложенном вдоль [110], — C – T – O (орторомбическая)– M_b . При увеличении электрического поля после охлаждения кристалла в нулевом поле последовательность фаз другая — R – M_a – M_c – T – C [10]. В то же время в составах PMN-32PT как при охлаждении в поле, так и при охлаждении в отсутствие электрического поля возникала одна и та же последовательность фаз C – T – M_c [11].

Как следует из многочисленных публикаций (см. [10–13]), фазовая стабильность PMN- x PT, возникающая при охлаждении образца в электрическом поле, связана с электрической предысторией образца и меняется в зависимости от направления приложения электрического поля. Однако систематическое изучение фазовой стабильности в составах с разными значениями x еще далеко от завершения.

В настоящей работе мы сообщим об оптических исследованиях, а именно о температурных зависимостях оптического пропускания и малоуглового рассеяния света (MPC) в [001]-ориентированных монокристаллах PMN- x PT разного состава со значениями x , лежащими вблизи МФГ и вдали от нее. Рассмотрим, как меняется стабильность промежуточных фаз (в частности, тетрагональной фазы) и их эволюция в зависимости от способа приложения электрического поля. Оптические методы исследования являются более чувствительными методами по сравнению, например, с диэлектрическими, особенно для изучения изменения размеров неоднородностей при фазовых переходах. Если фазовый переход проходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой на пороге протекания стремится к размеру образца, образуется крупномасштабная неоднородная структура, и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально узкого пика интенсивности MPC (минимумом оптического пропускания) [14]. Такие переходы были обнаружены в соединениях $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ в отсутствие электрического поля [15] и в кристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в электрическом поле [16].

2. Образцы и методика измерений

В качестве объектов исследования были выбраны три состава PMN- x PT: состав с $x = 13\%$, лежащий вдали от МФГ, и составы с $x = 28$ и 32% , лежащие в непосредственной близости от МФГ. Монокристалл с $x = 13\%$ был выращен в Южном федеральном университете методом массовой кристаллизации [17]. Монокристаллы с $x = 28$ и 32% выращивались нами модифицированным методом Бриджмена [18] в запаянных

платиновых тиглях, чтобы предотвратить испарения PbO при высоких температурах. Эти монокристаллы имели диаметр 40 mm и длину 80 mm. Кристаллы разрезались на пластинки толщиной 1–2 mm перпендикулярно направлению [001] и полировались. Пластинки после полировки имели светло-желтую окраску.

Твердые растворы PMN-13PT в отсутствие электрического поля обнаруживали типично релаксорное поведение с температурой максимума диэлектрической проницаемости, измеренной при охлаждении в режиме ZFC, $T_{\max \epsilon} \sim 280$ K. В составах с $x = 28\%$, так же как и в составах PMN-13PT, на температурной зависимости ϵ в отсутствие электрического поля наблюдался только один размытый максимум при $T_{\max \epsilon} \sim 390$ K, характерный для релаксорных сегнетоэлектриков, а аномалий, соответствующих переходу в тетрагональную фазу и морфотропному фазовому переходу, не наблюдалось. Это согласуется также с диэлектрическими измерениями, приведенными в работах [19,20]. В кристаллах PMN-32PT при охлаждении в отсутствие поля на температурной зависимости ϵ наблюдались перегиб при $T \sim 400$ K, соответствующий переходу в тетрагональную фазу ($T_{\max \epsilon} \sim 425$ K), и небольшая аномалия при $T_{\text{tr}} \sim 368$ K, соответствующая температуре морфотропного фазового перехода между M - и T -фазами.

На этих образцах была проведена серия экспериментов, в которых исследовалась температурная зависимость оптического пропускания и MPC при разных режимах приложения электрического поля. Поле прикладывалось в направлении [001], свет распространялся в направлении [100]. Для оптических измерений применялся He-Ne-лазер.

Было проведено два цикла измерений. В первой серии экспериментов изучался индуцированный фазовый переход в случае, когда начальным состоянием являлась эргодическая релаксорная фаза (для $x = 13\%$) или кубическая фаза (для $x = 28$ и 32%). Образец сначала нагревался без поля до температур, превышающих температуру $T_{\max \epsilon}$ на ~ 100 K, и выдерживался при этой температуре 10–15 min, чтобы устранить в образцах эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля. Затем прикладывалось электрическое поле разной амплитуды от 0 до 4 kV/cm, и образец охлаждался в поле (FC-процесс). После этого образец нагревался в поле той же напряженности (FNaFC-процесс). В обоих случаях при охлаждении в поле и при нагреве в поле измерялось MPC или оптическое пропускание.

Во второй серии экспериментов изучалось поведение оптического пропускания и MPC при фиксированных температурах, близких к температуре индуцированного фазового перехода (для кристалла с $x = 13\%$), или температуре морфотропного фазового перехода T_{tr} (для кристаллов с $x = 28$ и 32%) при увеличении электрического поля. Кристалл, предварительно нагретый выше $T_{\max \epsilon}$, охлаждался без поля до температур, лежащих ниже температуры индуцирования сегнетоэлектрической фазы T_{ind} ($x = 13\%$) или температуры T_{tr} . Температура

образца стабилизировалась, и к нему прикладывалось постоянное электрическое поле, напряженность E которого увеличивалась ступенями от нуля до 3 kV/cm .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости оптического пропускания, измеренные в режимах FC и FNaFC для кристаллов PMN-13PT. В отсутствие электрического поля оптическое пропускание меняется с температурой сравнительно слабо, без каких-либо аномалий (штриховая линия на рисунке), т.е. образец остается в макроскопически кубической фазе. При охлаждении кристаллов в поле при некоторой критической величине E_C наблюдается индуцированный фазовый переход, и кристалл из релаксорного состояния переходит в сегнетоэлектрическую (ромбоэдрическую) фазу, или в смешанное состояние (сегнетоэлектрик + релаксор). Температура этого перехода зависит от величины поля: чем выше поле, тем выше температура перехода (кривые 1, 2). Наблюдаемый индуцированный переход в сегнетоэлектрическую фазу является переходом первого рода, он достаточно резкий с большим температурным гистерезисом. С увеличением напряженности электрического поля гистерезис становится менее выраженным (кривая 2). Заметим, что в исследуемом нами интервале полей индуцируется только один фазовый переход.

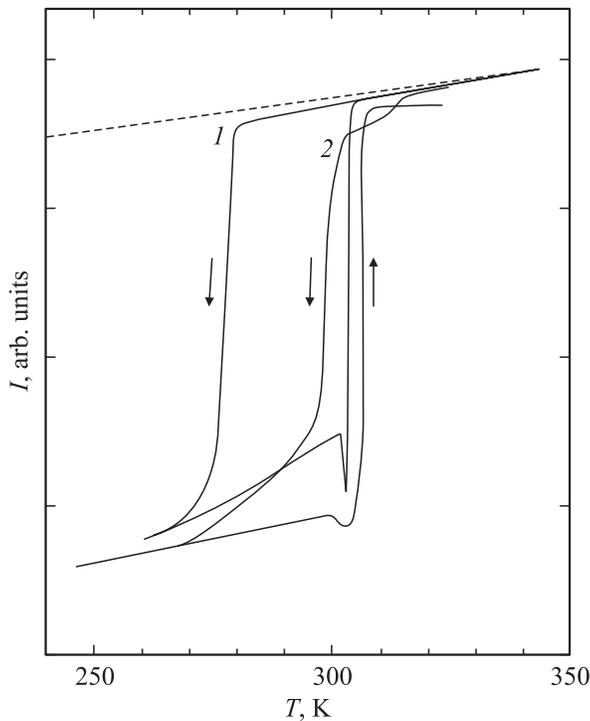


Рис. 1. Температурные зависимости оптического пропускания I для кристалла PMN-13PT, измеренные в режимах FC и FNaFC в различных электрических полях. E , kV/cm : 1 — 0.3, 2 — 1. Штриховая линия соответствует $E = 0$.

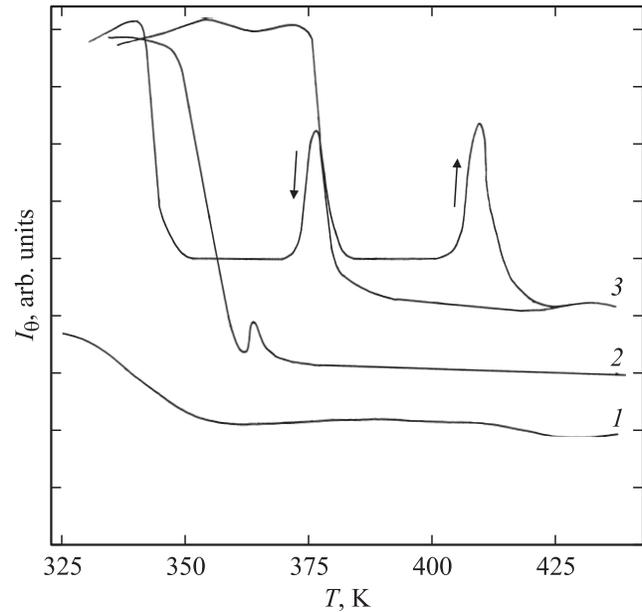


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (угол рассеяния $\theta = 30'$) для кристалла PMN-28PT, измеренные в режимах FC и FNaFC в различных электрических полях. E , kV/cm : 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 3.

На рис. 2 представлены температурные зависимости MPC для кристаллов PMN-28PT, измеренные в отсутствие электрического поля и в режимах FC и FNaFC в разных электрических полях. В отсутствие электрического поля в кристалле PMN-28PT (кривая 1) наблюдается только изменение интенсивности рассеяния при температурах, соответствующих переходу в ромбоэдрическую фазу (или моноклинную), причем это изменение незначительно, т.е. образец практически остается в кубической фазе. При приложении электрического поля картина MPC резко изменяется (кривые 2, 3). На температурной зависимости интенсивности появляются аномалии, связанные с двумя фазовыми переходами: с переходом из кубической фазы в тетрагональную фазу при температуре немного ниже температуры максимума ϵ и с переходом из тетрагональной фазы в моноклинную. Так как из наших оптических измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, здесь и далее используется информация о последовательности фазовых переходов в этих кристаллах, полученная по данным рентгеновских и доменных исследований в работах [11,19]. Согласно этим данным, при комнатной температуре в отсутствие электрического поля кристаллы PMN-28PT находятся в ромбоэдрической фазе, а при охлаждении этого кристалла в поле наблюдается последовательность фаз $C-T-M_a$. Как видно из рис. 2, оба перехода являются переходами первого рода с большим температурным гистерезисом. Несмотря на общий характер обоих переходов, на температурной зависимости видны и различия. При переходе из кубической в тетрагональную фазу четко видны узкие максимумы интенсивности MPC, свидетельствующие о

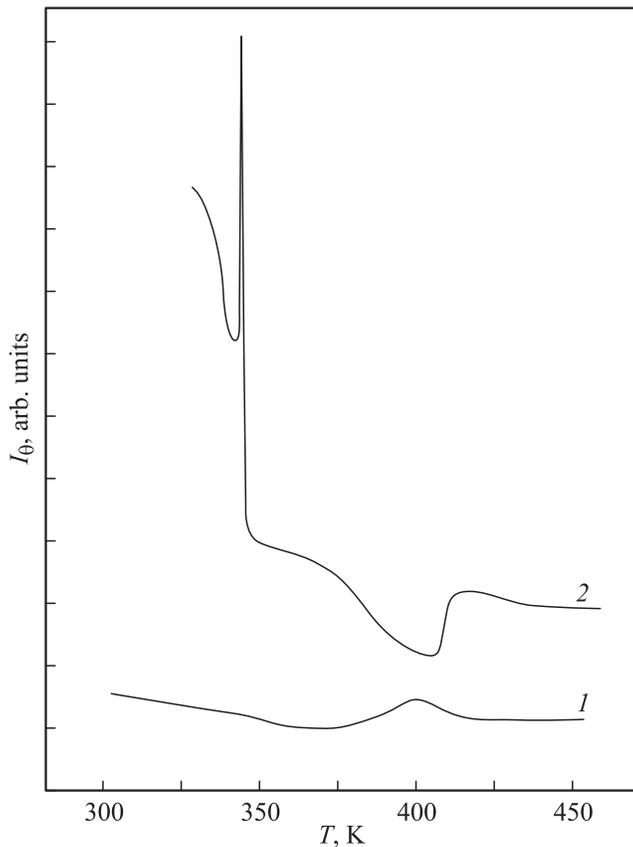


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света I_θ (угол рассеяния $\theta = 30^\circ$) для кристалла PMN-32PT, измеренные в режиме FC в различных электрических полях. E , kV/cm: 1 — 0, 2 — 2.

перекляционном характере перехода и возникновении при этом переходе крупномасштабной неоднородной структуры. При переходе из тетрагональной в моноклинную фазу при T_{tr} аномального пика интенсивности МРС не обнаружено, а наблюдается только ее резкое увеличение. С увеличением напряженности электрического поля интервал существования тетрагональной фазы расширяется (кривая 3). Граница между C - и T -фазами сдвигается в сторону высоких температур, а граница между T - и M -фазами — в сторону низких. Заметим, что индуцирование тетрагональной фазы наблюдается уже в малых электрических полях. Предположение о перекляционном характере перехода между C - и T -фазами (релаксор-нормальное сегнетоэлектрическое поведение) в электрическом поле было сделано в работе [20] по измерениям теплового расширения. Однако только наши измерения МРС позволили впервые подтвердить это экспериментально.

На рис. 3 приведены температурные зависимости интенсивности МРС, измеренные в отсутствие поля и в режиме FC для состава PMN-32PT. В отсутствие поля аномалии на температурной зависимости рассеяния более заметны, чем в кристалле PMN-28PT: наблюдаются небольшой максимум при переходе в тетрагональную

фазу и увеличение рассеяния вблизи морфотропного фазового перехода (кривая 1). Для состава PMN-32PT, находящегося внутри морфотропной области, моноклинная M_c -фаза является стабильной уже при комнатной температуре [11]. Согласно данным этой же работы, при охлаждении кристалла PMN-32PT в поле наблюдается последовательность фаз $C-T-M_c$. На температурных зависимостях интенсивности МРС в режиме FC, приведенных на рис. 3 (кривая 2), видны четкие аномалии при этих переходах. В отличие от кристалла PMN-28PT при температуре перехода в моноклинную фазу наблюдается узкий пик, свидетельствующий о перекляционном характере перехода. Различие в поведении МРС при этих переходах в кристаллах PMN-28PT и PMN-32PT может быть связано не только со структурными особенностями кристаллов, но и с кинетикой доменных стенок, которые пиннируются неупорядоченной системой. Полученные результаты нуждаются в дальнейшем изучении.

Используя данные рис. 1–3 и измерения в других электрических полях, мы построили для исследуемых в настоящей работе составов PMN- x PT $E-T$ -фазовые диаграммы для режима FC, которые приведены на рис. 4, $a-c$. Линии на фазовых диаграммах соответствуют резкому уменьшению оптического пропускания (увеличению МРС) при индуцировании сегнетоэлектрических фазовых переходов. Для кристалла PMN-13PT, лежащего вдали от МФГ, в электрическом поле индуцируется только один фазовый переход из релаксорной в ромбоэдрическую фазу, причем температура этого перехода в малых полях сдвигается в сторону высоких температур, а в полях выше 2 kV/cm практически перестает зависеть от величины поля (рис. 4, a).

В кристаллах PMN-28PT и PMN-32PT при охлаждении в поле индуцируются два фазовых перехода. Фазовая граница между кубической и тетрагональной фазами с увеличением электрического поля, сдвигается в сторону высоких температур, а между тетрагональной и моноклинной фазами — в сторону низких, т.е. область существования тетрагональной фазы расширяется. В кристалле PMN-28PT она существенно уже, чем в кристалле PMN-32PT (рис. 4, b, c). Если сравнить скорость сдвига фазовой границы из кубической релаксорной фазы в сегнетоэлектрическую в малых электрических полях, то можно заметить следующую закономерность: чем ближе соединение находится к морфотропной фазовой границе, тем меньше скорость сдвига, т.е. величина $\delta T/\Delta E$ уменьшается с увеличением x . Наши данные согласуются с данными рентгеноструктурных измерений, приведенными в [11]. Возможно, что такое поведение связано с изменением объема сегнетоэлектрической фазы при понижении температуры в электрическом поле. В кристаллах, лежащих вдали от МФГ, в которых фазовый переход более размыт, объем фракции сегнетоэлектрической фазы в электрическом поле существенно увеличивается с понижением температуры в достаточно широком температурном интервале. Это может привести к постепенному изменению параметра решетки. В кристаллах с составами вблизи МФГ доля релаксорной

фазы, в которой сосуществуют кубическая и сегнетоэлектрическая фазы, невелика. Большую часть объема занимает сегнетоэлектрическая фаза, у которой плотность упругой энергии существенно выше, чем у релаксорной

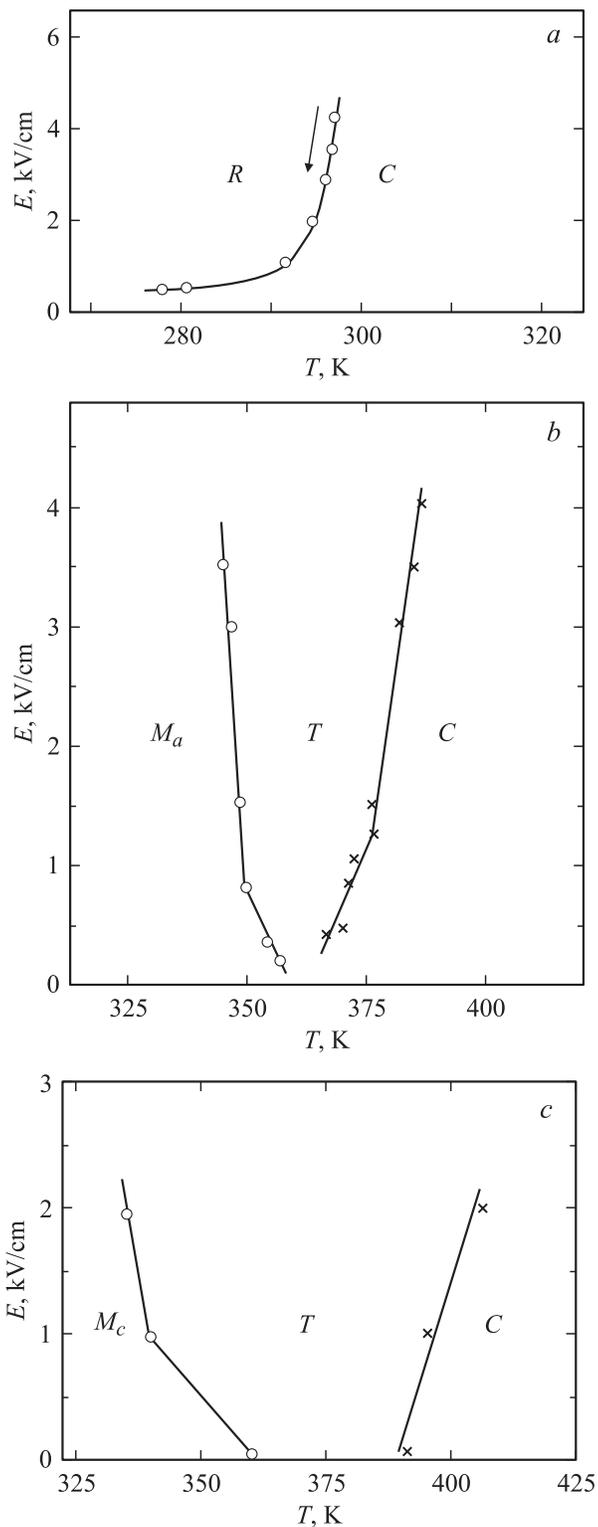


Рис. 4. E - T -фазовые диаграммы для кристаллов PMN-13PT (a), PMN-28PT (b) и PMN-32PT (c), полученные в режиме FC.

фазы, что может привести к тому, что электрическому полю будет трудно сдвинуть фазовую границу. В полях выше 2 kV/cm для кристалла PMN-13PT и 1 kV/cm для PMN-28PT на фазовой диаграмме наблюдается практически вертикальный участок, на котором температура индуцирования слабо зависит от электрического поля. В работах [21,22] обсуждались причины появления такой квазивертикальной линии при охлаждении твердых растворов PMN- x PT ($6 < x < 30\%$) в электрическом поле. Положение этой линии близко к температуре Фогеля-Фулчера, а свойства твердых растворов выше и ниже этой температуры существенно различаются. Например, при этой температуре происходит деполаризация поляризованного образца в нулевом поле, прекращается частотная дисперсия ϵ при FC-процессе, свидетельствующая о „заморзании“ полярных нанодоменов, а сами области резко увеличиваются в размерах. Эта линия, скорее всего, означает появление макроскопического метастабильного состояния, возникшего вследствие замерзания больших полярных областей [23]. Выше этой линии сегнетоэлектрическая фаза нестабильна, а ниже является метастабильной и может образоваться выше некоторого порогового значения электрического поля.

Во второй серии экспериментов мы измеряли зависимости оптического пропускания I при увеличении электрического поля при некоторых фиксированных температурах в сегнетоэлектрической фазе, близких к температуре индуцированного фазового перехода T_{ind} (для кристалла с $x = 13\%$), и температуре морфотропного фазового перехода T_{tr} (для кристаллов с $x = 28$ и 32%). Эти зависимости приведены на рис. 5, a-c. Из рисунка четко видна эволюция I в электрическом поле, связанная с индуцированными фазовыми переходами. Во всех исследованных в работе кристаллах в малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно. Далее при некотором пороговом поле наблюдается резкое изменение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом. Поле, при котором индуцируется фазовый переход, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре Фогеля-Фулчера, интерпретируемой как температура „статического замерзания“ (для $x = 13\%$), или температуре морфотропного фазового перехода T_{tr} (для $x = 28, 32\%$). Уменьшение пропускания при переходе в другую фазу свидетельствует об увеличении рассеяния света в этой фазе по сравнению с исходной фазой. В релаксорных кристаллах PMN-13PT наблюдается только один фазовый переход, по-видимому, в ромбоэдрическую фазу (рис. 5, a). В кристаллах PMN-28PT (рис. 5, b) в исследуемом нами интервале полей при увеличении электрического поля индуцируется одна фаза. Согласно рентгеновским данным [12], основное состояние кристаллов с $x = 28\%$ при комнатной температуре в отсутствие электрического поля — ромбоэдрическое, а при увеличении поля наблюдается последовательность фаз R - M_a - T - C . В исследуемых нами полях до 3 kV/cm индуцируется только одна моноклинная фаза M_a . Для того чтобы индуцировать тетрагональную фазу, нужны

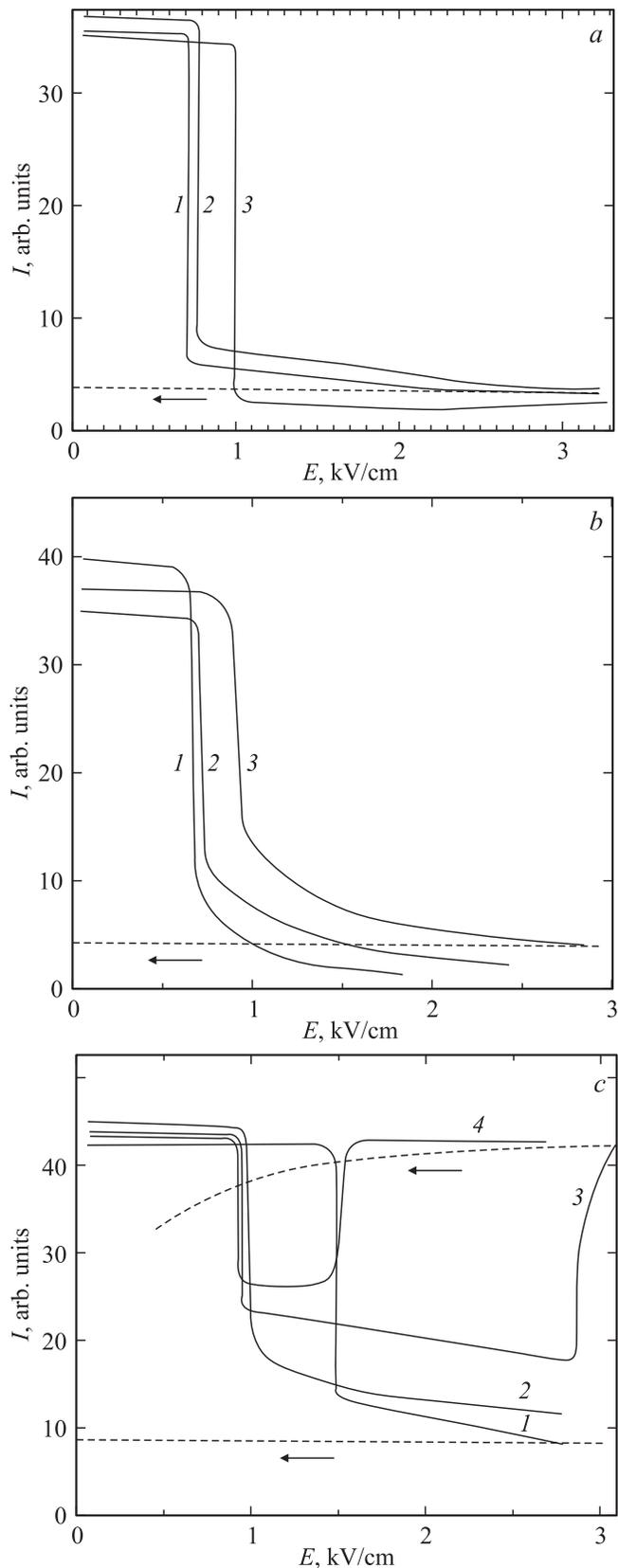


Рис. 5. Зависимости оптического пропускания I от электрического поля для кристаллов PMN-13PT (*a*); PMN-28PT (*b*) и PMN-32PT (*c*) при фиксированных температурах T , К: *a*) 1 — 283, 2 — 273, 3 — 244; *b*) 1 — 370, 2 — 364, 3 — 356; *c*) 1 — 299, 2 — 341, 3 — 356, 4 — 361.

большие электрические поля. Например, даже для соединения PMN-30PT, согласно данным [12], для индуцирования T -фазы требуются поля, больше 10 kV/cm. Индуцируемая M_a -фаза остается стабильной и после снятия поля, о чем свидетельствует штриховая линия (рис. 5, *b*). В составе PMN-32PT в исследуемых в работе полях индуцируется уже две фазы (рис. 5, *c*). Основное состояние кристаллов этого состава при комнатной температуре в отсутствие электрического поля — это смесь M_a - и M_c -фаз [6,24]. В электрическом поле наблюдается следующая последовательность фазовых переходов: в исследуемых электрических полях при температурах вдали от T_{tr} наблюдается только один переход, по-видимому, в M_c -фазу (кривые 1, 2). По мере приближения температуры измерения к T_{tr} в исследуемом нами интервале полей происходит еще один индуцированный фазовый переход из M_c в тетрагональную фазу (кривые 3, 4). Заметим, что пропускание в T -фазе больше, чем в M -фазе, что связано с меньшими размерами неоднородностей. Видно, что оба перехода происходят резко и являются переходами первого рода. Фаза M_c остается стабильной и после снятия электрического поля, о чем свидетельствует штриховой участок кривой 1, в то время как индуцированная тетрагональная фаза нестабильна и кристалл переходит в фазу M_c после выключения поля (штриховой участок кривой 3). Из этих измерений следует, что кристаллы PMN-32PT лежат на границе составов, в которых возможно возникновение уже в небольших электрических полях тетрагональной фазы, но стабильной фазой остается только фаза M_c .

Используя данные температурной зависимости оптического пропускания в разных электрических полях и при разных температурах (рис. 5, *a-c*), мы построили фазовые диаграммы поле-температура, приведенные на рис. 6, *a-c*, для всех трех соединений. Из рисунка четко видно, что изменение содержания PT существенно влияет на поведение фазовой диаграммы. Так, в кристаллах PMN-13PT, в которых наблюдается чисто релаксорное поведение, при индуцировании сегнетоэлектрической фазы из неэргодической релаксорной фазы (рис. 5, *a*) в исследуемых нами полях наблюдается только один переход в ромбоэдрическую фазу, а в кристаллах PMN-28PT — в моноклинную. Обе фазы остаются стабильными и после снятия электрического поля. В кристаллах PMN-32PT при низких температурах M_a -фаза необратимым образом переходит в M_c -фазу, которая при более высоких полях трансформируется в T -фазу. Возникающая T -фаза является нестабильной, о чем свидетельствует почти вертикальная граница между M_c - и T -фазами на фазовой диаграмме (рис. 6, *c*). При температуре T_{tr} кристалл переходит в T -фазу.

Фазовые диаграммы поле-температура, построенные при разных способах приложения электрического поля, — рис. 4 (FC) и рис. 6 (при увеличении электрического поля после ZFC) — отличаются друг от друга. Это связано как с разным начальным состоянием образца, из которого начинаются измерения (эргодическое и неэргодическое состояния для релаксоровых

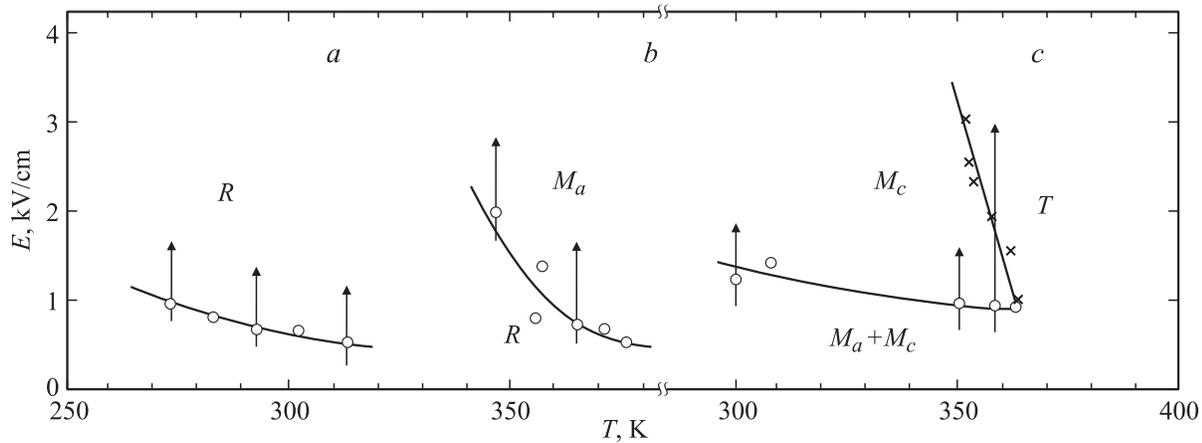


Рис. 6. E – T -фазовые диаграммы для кристаллов PMN–13PT (*a*), PMN — 28PT (*b*) и PMN–32PT (*c*), полученные при увеличении электрического поля при фиксированных температурах. Кристалл предварительно охлаждался от высоких температур в отсутствие поля.

соединений), так и с разной последовательностью фаз, возникающих при разном способе приложения поля. Так, чтобы индуцировать новую сегнетоэлектрическую фазу из эргодической релаксорной кубической фазы в режиме FC, требуются меньшие поля, чем при индуцировании из неэргодической релаксорной или сегнетоэлектрической фазы. От способа приложения электрического поля зависит и стабильность промежуточной (например, тетрагональной) фазы. Чем дальше кристалл от МФГ, тем бóльшие поля требуются, чтобы ее индуцировать. В кристаллах PMN–13PT даже в очень больших электрических полях (> 30 kV/cm) ни при каком способе приложения поля не удается индуцировать тетрагональную фазу. При охлаждении кристалла PMN–28PT из кубической фазы в электрическом поле при температуре перехода из релаксорной в сегнетоэлектрическую фазу тетрагональная фаза индуцируется уже в совсем малых полях ~ 0.5 kV/cm (рис. 4, *b*). Если охлаждать этот же кристалл без поля до температуры немного ниже температуры, при которой в электрическом поле индуцируется тетрагональная фаза, и пытаться ее индуцировать, прикладывая электрическое поле, то даже поля 3 kV/cm оказывается недостаточно (рис. 6, *b*). В кристалле PMN–32PT, близком к МФГ, даже в малых электрических полях в обеих сериях экспериментов удалось индуцировать тетрагональную фазу, хотя она и была нестабильной в случае увеличения E после ZFC (рис. 5, *c* и 6, *c*).

Список литературы

- [1] E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehand. *J. Appl. Phys.* **83**, 3298 (1998).
- [2] G. Xu, D. Viehand, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **68**, 212 410 (2003).
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [5] D. Viehand, J. Powers. *J. Appl. Phys.* **89**, 1820 (2001).
- [6] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B* **73**, 014 115 (2006).
- [7] J.M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhill, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin. *Phys. Rev. B* **65**, 064 106 (2002).
- [8] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **64**, 184 114 (2001).
- [9] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **66**, 054 104 (2002).
- [10] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehand, P.M. Gehring, G. Xu, G. Shirane. *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).
- [11] H. Cao, F. Bai, J. Li, D. Viehand, G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane. *J. Appl. Phys.* **97**, 094 101 (2005).
- [12] H. Cao, F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehand, G. Xu, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **72**, 064 104 (2005).
- [13] Y. Lu, D.-Y. Jeong, Z.-Y. Cheng. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3109 (2001).
- [14] Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский. *Письма в ЖЭТФ* **50**, 3, 146 (1989).
- [15] А.Л. Корженевский, Л.С. Камзина, О.Ю. Коршунов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 214 (1995).
- [16] Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, О.Ю. Коршунов. *ФТТ* **37**, 2765 (1995).
- [17] S.M. Emelyanov, F.I. Savenko, Yu.A. Trusov, V.I. Torgashev, P.N. Timonin. *Phase Trans.* **45**, 251 (1993).
- [18] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- [19] H. Cao, J. Li, D. Viehand, G. Xu. *Phys. Rev. B* **73**, 184 110 (2006).
- [20] H. Cao, J. Li, D. Viehand. *J. Appl. Phys.* **100**, 034 110 (2006).
- [21] S.I. Raevskaya, A.S. Emelyanov, F.I. Savenko, S. Panchelyuga, I.P. Raevskii, S.A. Prosandeev, E.V. Colla, H. Chen, S.G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhill, L.S. Kamzina. *Phys. Rev. B* **76**, 060 101 (2007).
- [22] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc. *Nature (London)* **441**, 956 (2006).
- [23] I.P. Raevskii, S.A. Prosandeev, A.S. Emelyanov, S.I. Raevskaya. *Phys. Rev. B* **72**, 184 104 (2005).
- [24] P. Bao, F. Yan, X. Li, J. Zhu, H. Shen, Y. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 092 905 (2006).