

Оптические исследования структурных фазовых преобразований в монокристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, лежащих на морфотропной фазовой границе

© Л.С. Камзина, Н. Luo*, J. Xu*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 200050, PR China

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2008 г.)

Исследовано влияние постоянного электрического поля ($0 < E < 4 \text{ kV/cm}$) на оптическое пропускание монокристаллических соединений $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT), лежащих на границах морфотропной области (МО) ($x = 32$ и 36.5%) и непосредственно в центре МО ($x = 35\%$). Показано, что при температурах, близких к температуре морфотропного фазового перехода, в электрическом поле в кристаллах PMN-32PT и PMN-35PT индуцируются два фазовых перехода, а в PMN-36.5PT — только один. Тетрагональная (T) фаза, индуцируемая во всех трех соединениях, остается стабильной после снятия электрического поля только в кристаллах с $x = 35$ и 36.5% , в то время как в кристаллах PMN-32PT, лежащих на границе МО с ромбоэдрической стороны, фаза T является метастабильной и трансформируется в моноклинную фазу M_c после выключения поля. Обнаружено, что промежуточная фаза M_c в PMN-35PT, индуцируемая в электрическом поле, является неоднородной, а переход из M_c в тетрагональную фазу носит непрерывный характер. Высказано предположение, что присутствие третьей орторомбической фазы является необходимым условием для объяснения непрерывного характера перехода между фазами M_c и T в кристаллах PMN-35PT. Полученные результаты объясняются в рамках теории Девоншира для сильно ангармоничных кристаллов. Построены $E-T$ -фазовые диаграммы для всех кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-02-17835), Программы ОФН РАН и Фонда поддержки естественных наук Китая (гранты № 50672111, 50432030, 50777065, 50602047).

PACS: 77.80.Bh, 78.20.Ci

Классические релаксоры со структурой перовскита, такие как магнониобат свинца — $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), характеризующиеся беспорядком в расположении ионов и зарядов [1], остаются в кубической фазе вплоть до низких температур. Хотя в этих релаксорах и не обнаружено изменения симметрии при охлаждении, в них существуют широкие, сильно зависящие от частоты пики в температурных зависимостях диэлектрического и электромеханического откликов, характерные для дипольных стекол [2,3]. В противоположность дипольным стеклам сегнетоэлектрическая фаза может быть индуцирована в релаксорах приложением электрического поля [4]. Это связано с тем фактом, что релаксоры состоят из малых, пространственно ориентированных полярных нанобластей [5], связанных с электрическим полем более эффективно, чем отдельные диполи в дипольных стеклах. Связь с электрическим полем станет еще сильнее, если уменьшить беспорядок, а именно добавить сегнетоэлектрик PbTiO_3 (PT) к PMN [6]. Система PMN- x PT для $x > 5\%$ при низких температурах является сегнетоэлектриком и имеет ромбоэдрическую симметрию вплоть до определенных концентраций PT. При высоких концентрациях PT ($x \sim 35\%$) твердые растворы претерпевают морфотропный фазовый переход (T_{tr}) и становятся тетрагональными [7]. Гигантский

пьезоэлектрический отклик, на порядок больший, чем в обычной пьезоэлектрической керамике PZT, наблюдается вблизи этого перехода, что связывается с существованием практически вертикальной морфотропной фазовой границы (МФГ) между этими фазами. При высоких температурах система становится параэлектрической и кубической для всех концентраций PT. В реальных кристаллах и керамиках четкая МФГ размывается и, как правило, свидетельствует о существовании морфотропной области (МО), ширина которой зависит от условий получения образцов. В соединениях PMN- x PT обычно МО наблюдается при $31 < x < 37\%$.

До недавнего времени считалось, что в этих соединениях на МФГ сосуществуют только две сегнетоэлектрические фазы с разными параметрами и формами решеток — ромбоэдрическая (R) (PMN) и тетрагональная (T) (PT). При переходе из одной фазы в другую полярный вектор доменов меняет направление ориентации и поэтому в соединениях, близких к МФГ, электрическое поле может его легко наклонить. Это приводит к сильной пьезоэлектрической активности.

Однако существованием только двух фаз трудно объяснить тот факт, что наибольшие значения пьезокоэффициентов у кристаллов наблюдаются при поляризации вдоль направления [001], несмотря на то что полярная

ось в них лежит вдоль направления [111] [8,9]. Этот факт является предметом многочисленных дискуссий уже длительное время. В последние годы наибольшее признание получили модели, связывающие огромные величины электромеханического отклика с наличием на x - T -фазовой диаграмме еще одной или нескольких промежуточных фаз между фазами R и T . Однако ни число этих метастабильных фаз, ни их симметрия до сих пор окончательно не установлены. Эта симметрия зависит от того, по какому пути вращается вектор поляризации при переходе из R - в T -фазу, а именно от концентрации РТ, температуры, предыстории образца, напряженности внешнего электрического поля и кристаллографической ориентации образца. Особенно много разногласий возникает для составов, принадлежащих к МО. В недопированных кристаллах PMN кроме сегнетоэлектрической фазы, индуцированной электрическим полем при $E > E_c$, при высоких температурах наблюдается эргодическое релаксорное состояние, а при низких (при $E < E_c$) — неэргодическое релаксорное состояние. При достаточно высоких концентрациях РТ при низких температурах могут появиться сегнетоэлектрическая тетрагональная, ромбоэдрическая, моноклиническая и орторомбическая фазы в зависимости от величины x , а при высоких температурах — параэлектрическая кубическая фаза. При определенной концентрации РТ возможно появление даже трех разных моноклинических фаз (M_a, M_b, M_c) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами [10,11]. Фазовый переход между R - и T -сегнетоэлектрическими фазами, наблюдаемый многими авторами, вырождается вблизи МФГ. Авторы [12] заключили, что R - T -фазовый переход появляется как вращение поляризации через M -фазу. В [13] был изучен механизм вращения поляризации в электрических полях с помощью вычислений из первых принципов. Механизм вращения прямо подтвержден нейтронографическими и рентгеновскими методами [11]. С помощью этих методов изучались свойства соединений PMN- x РТ, находящихся в МО, а также влияние на эти свойства незначительного изменения концентрации ионов Тi. Данные, приведенные в литературе, очень противоречивы. Рентгеновские дифракционные исследования, проведенные в [14], показали, что принадлежащие МО составы PMN-35РТ ($x = 35\%$), поляризованные вдоль [001], имеют M_a -симметрию, а неполяризованные — чисто ромбоэдрическую симметрию. Это противоречит результатам более ранней работы [15], в которой сообщалось о ромбоэдрических и тетрагональных доменах. В то же время нейтроно- и рентгенодифракционные исследования обнаружили существование моноклинической фазы типа M_c в неполяризованных PMN-35РТ при низких температурах, а в PMN-34РТ — при комнатной температуре. Основываясь на результатах синхротронных исследований керамических порошков составов из МО [16], авторы сделали вывод, что фаза M_c не существует как отдельная фаза ни в одном из изученных образцов. В соединении PMN-35РТ при комнатной

температуре сосуществуют фазы M и T , а в PMN-37РТ при низких температурах сосуществует смесь фаз M_c и T в соотношении 55:45, в то время как при комнатной температуре преобладающей является T -фаза. Более сложная картина наблюдается в составах PMN-35РТ, в которых, согласно данным [16], при комнатной температуре сосуществуют три фазы: моноклиническая и орторомбическая ($\sim 35\%$), параметры решетки которых при 300 К невозможно различить, и тетрагональная фаза ($\sim 65\%$).

Все эти результаты указывают на то, что фазовый состав кристаллов PMN- x РТ, принадлежащих к МО, очень сложен. Для полного понимания превращений, наблюдаемых в электрическом поле, а также для получения сведений об эволюции промежуточных фаз, возникающих на МФГ, необходимо как большее количество исследуемых составов с разными x , так и различные методики исследования, в том числе и оптические. Об оптических свойствах этих соединений, лежащих в МО, практически нет сведений, за исключением наших работ [17-19] и отдельных публикаций, посвященных изучению доменной структуры [20,21]. В то же время оптические исследования, а именно измерения оптического пропускания, важны не только для практического применения. Они помогут получить дополнительную информацию о физических свойствах этих веществ, так как являются более чувствительными методами по сравнению, например, с диэлектрическими, особенно для изучения изменений размеров неоднородностей при фазовых переходах.

Чтобы проследить последовательность преобразований разных фаз в электрическом поле при изменении содержания РТ (x), в настоящей работе изучены оптические свойства соединений PMN- x РТ, лежащих в МО, в области температур 273–500 К при увеличении постоянного электрического поля $0 < E < 4$ кВ/см. В качестве объектов выбраны три состава: лежащие слева на границе МО с ромбоэдрической стороны ($x = 32\%$), непосредственно в центре МО ($x = 35\%$) и справа на границе МО с тетрагональной стороны ($x = 36.5\%$).

Монокристаллы выращивались нами модифицированным методом Бриджмена [22] в запаянных платиновых тиглях, для того чтобы предотвратить испарение РbО при высоких температурах. Выращенные монокристаллы имели размер 40×80 мм. Кристаллы разрезались на пластинки толщиной 1–2 мм перпендикулярно направлению [001] и полировались. Пластинки после полировки имели светло-желтую окраску. Концентрация Тi (x) определялась по температуре t_c , отвечающей максимуму диэлектрической проницаемости $\epsilon(t_c)$, по формуле $x = (t_c + 10)/5$, где t_c — температура в °С [23]. Электрическое поле прикладывалось в направлении [001], свет распространялся вдоль [100]. Температура Кюри для PMN-32РТ $T_c \sim 424$ – 428 К, а морфотропного фазового перехода между M - и T -фазами $T_{tr} \sim 368$ К; для PMN-35РТ $T_c \sim 435$ К, $T_{tr} \sim 370$ – 375 К, для PMN-36.5РТ $T_c \sim 440$ – 445 К. Для того чтобы выяснить влияние электрического поля на число и после-

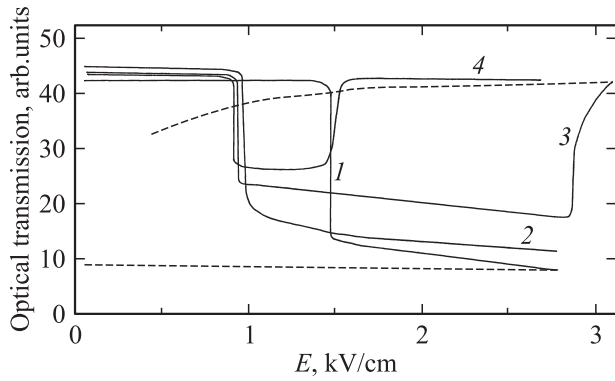


Рис. 1. Температурные зависимости оптического пропускания, полученные при увеличении электрического поля для кристаллов PMN–32PT при фиксированных температурах: 299 (1), 341 (2), 356 (3), 361 К (4).

довательность фазовых переходов, изучалось оптическое пропускание при фиксированных температурах в сегнетоэлектрической фазе вблизи T_{tr} при увеличении электрического поля. Для этого кристалл перед каждым измерением нагревался выше температуры T_c , затем охлаждался до комнатной температуры, лежащей в сегнетоэлектрической фазе, после чего нагревался до температуры измерения. Температура стабилизировалась, и прикладывалось электрическое поле разной амплитуды. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер.

На рис. 1 (кривые 1–4) приведены зависимости оптического пропускания I от электрического поля для кристалла PMN–32PT в сегнетоэлектрической фазе при некоторых фиксированных температурах, близких к T_{tr} . Из рис. 1 четко видна эволюция I в электрическом поле, связанная с индуцированными фазовыми переходами. В малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно (кривые 1–4). Далее при некотором пороговом поле наблюдается резкое изменение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в другую фазу. Поле, при котором индуцируется эта фаза, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре морфотропного фазового перехода T_{tr} . Уменьшение пропускания при переходе в другую фазу свидетельствует об увеличении рассеяния света в этой фазе по сравнению с исходной фазой. Так как из наших оптических измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, в дальнейшем будем использовать обозначения фаз, полученные из рентгеновских и доменных исследований в работах [11,24]. Согласно этим данным, основное состояние кристаллов этого состава при комнатной температуре в отсутствие электрического поля — это смесь фаз M_a и M_c . В электрическом поле наблюдается следующая последовательность фазовых переходов: в малых электрических полях при температурах вдали от T_{tr} наблюдается только один переход, по-видимому в фазу M_c (кривые 1, 2 на рис. 1). По мере приближения темпе-

ратуры измерения к T_{tr} в исследуемом нами интервале полей происходит еще один индуцированный фазовый переход: из фазы M_c в тетрагональную фазу (кривые 3, 4 на рис. 1). Заметим, что пропускание в фазе T больше, чем в M , 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 на рис. 1). Из этих измерений следует, что данные кристаллы лежат на границе составов, в которых возможно возникновение в небольших электрических полях тетрагональной фазы, но стабильной фазой остается только фаза M_c .

Поведение оптического пропускания в кристаллах PMN–35PT, лежащих в центре МО, более сложное. На рис. 2 (кривые 1–3) представлено изменение оптического пропускания в электрическом поле для кри-

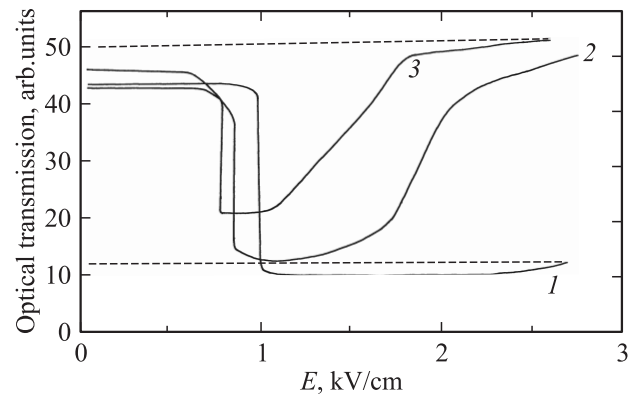


Рис. 2. Температурные зависимости оптического пропускания, полученные при увеличении электрического поля для кристаллов PMN–35PT при фиксированных температурах: 365 (1), 370 (2) и 375 К (3).

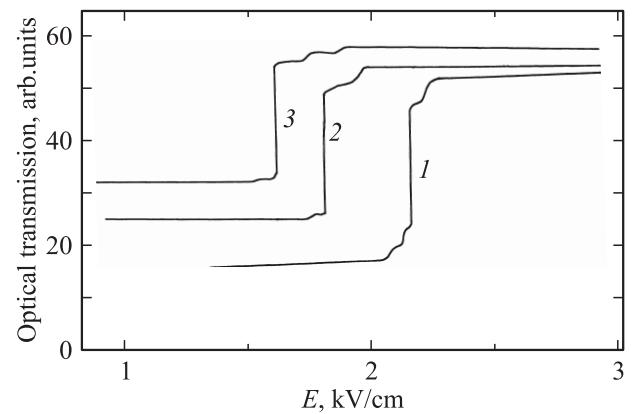


Рис. 3. Температурные зависимости оптического пропускания, полученные при увеличении электрического поля для кристаллов PMN–36.5PT при фиксированных температурах: 313 (1), 343 (2) и 360 К (3).

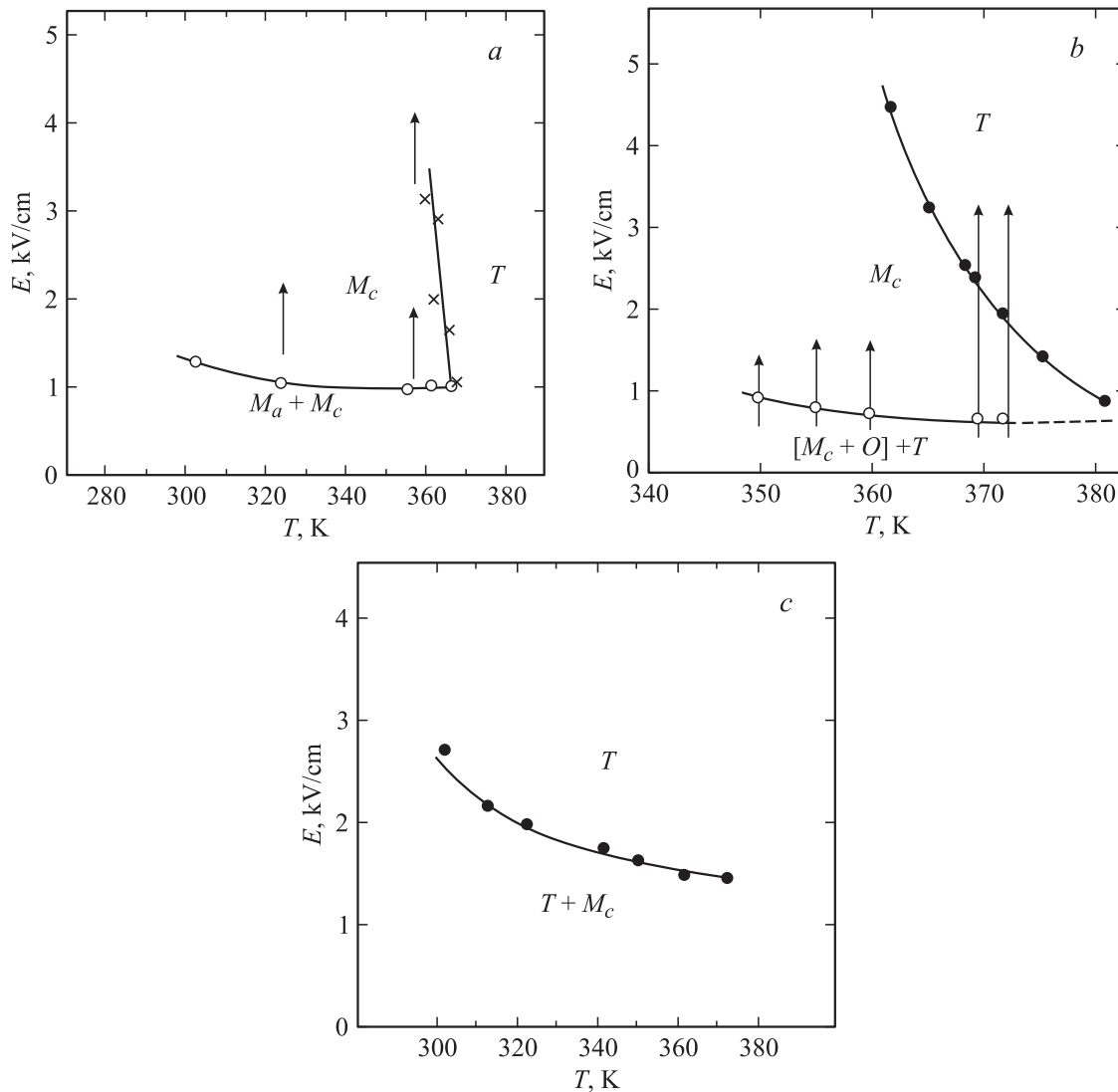


Рис. 4. E – T -фазовые диаграммы для кристаллов PMN–32PT (a), PMN–35PT (b) и PMN–36.5PT (c), полученные из оптических измерений при увеличении электрического поля при фиксированных температурах вблизи T_{tr} . Нагретый до высоких температур кристалл предварительно охлаждался в отсутствие поля. Стрелки показывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения.

сталла PMN–35PT. В соединении этого состава при комнатной температуре в отсутствие электрического поля, согласно [16], сосуществуют три фазы: M_c , орторомбическая (O) и T . Так же как и в PMN–32PT, в PMN–35PT переход в моноклинную фазу M_c при увеличении E происходит резко и является переходом первого рода. Так как фазы M_c и O очень близки по энергии, требуется очень маленькое поле, чтобы индуцировать O – M_c -фазовый переход. При дальнейшем увеличении электрического поля наблюдается еще один индуцированный фазовый переход: из M_c - в T -фазу (кривые 2, 3 на рис. 2). Интересно отметить поведение оптического пропускания при этом переходе. Из рисунка видно, что M_c – T -переход носит непрерывный характер. Хотя однозначного объяснения такого поведения в настоящее время не найдено, можно выдвинуть следующие

предположения. Согласно теории Девоншира, учитывая члены восьмого порядка [25], M_c – T -фазовый переход может быть переходом второго рода, и тогда не должно наблюдаться сосуществования фаз. В нашем случае фазы сосуществуют, а, согласно этой же теории, переход из O - в T -фазу является переходом первого рода, и тогда присутствие O -фазы может объяснить широкую область сосуществования M_c – T -фаз. Индуцируемая тетрагональная фаза остается стабильной и после снятия электрического поля (штриховой участок кривой 3 на рис. 2).

На рис. 3 представлено изменение оптического пропускания в электрическом поле для соединения PMN–36.5PT, лежащего с правой (тетрагональной) стороны МО. В соединениях этого состава при комнатной температуре, согласно [16], сосуществуют две фазы: тет-

рагональная и моноклинная, причем по мере повышения температуры доля моноклинной фазы резко уменьшается. Из кривых 1–3 (рис. 3) видно, что в электрическом поле вплоть до высоких температур ~ 360 К наблюдается индуцированный фазовый переход в тетрагональную фазу, т.е. в исследуемых нами образцах даже при этой температуре остается еще небольшая доля моноклинной фазы. Оптическое пропускание в тетрагональной фазе выше, чем в моноклинной. Заметим, что, так же как и в случае PMN–35РТ, в этом соединении существует температурный интервал, в котором меняется соотношение фаз M_c и T .

Используя данные температурной зависимости оптического пропускания в разных электрических полях и при разных температурах (рис. 1–3), мы построили фазовые диаграммы поле–температура, приведенные на рис. 4, *a–c*, для всех трех соединений. Из рисунка четко видно, что даже незначительное изменение содержания РТ существенно влияет на поведение фазовой диаграммы. В кристаллах PMN–32РТ при низких температурах фаза M_a необратимым образом переходит в фазу M_c , которая при более высоких полях трансформируется в фазу T . Возникающая фаза T является нестабильной, о чем свидетельствует почти вертикальная граница между фазами M_c и T на фазовой диаграмме (рис. 4, *a*). При температуре T_{tr} кристалл переходит в однофазную фазу T . По мере увеличения содержания РТ в кристалле PMN–35РТ в электрическом поле, так же как и в PMN–32РТ, наблюдаются два индуцированных фазовых перехода, причем стабильность T -фазы увеличивается, о чем свидетельствует более пологая фазовая граница $M_c–T$ (рис. 4, *b*). В отличие от PMN–32РТ в кристаллах PMN–35РТ при температуре T_{tr} не весь объем кристалла переходит в T -фазу, в нем остается небольшая доля M_c -фазы. При дальнейшем росте температуры немного выше T_{tr} доля M_c -фазы уменьшается, и только при температурах значительно выше T_{tr} кристалл переходит в однофазное тетрагональное состояние, т.е. при T_{tr} наблюдается сосуществование фаз.

При дальнейшем увеличении содержания РТ в соединении PMN–36.5РТ, лежащем с правой стороны МО, в исследуемых нами электрических полях индуцируется только один фазовый переход (рис. 4, *c*). Видно, что в отсутствие электрического поля и в малых полях даже при температурах выше комнатной существует смесь двух фаз: моноклинной M_c и тетрагональной T . Это соединение в основном находится в тетрагональном состоянии, а в электрическом поле в тетрагональное состояние переходит и небольшая доля фазы M_c ; никаких промежуточных фаз в поле не возникает.

Таким образом, в работе впервые на основе оптических измерений построены $E–T$ -фазовые диаграммы для составов PMN–32РТ, PMN–35РТ и PMN–36.5РТ, лежащих на границах и в центре МО. Установлена корреляция между индуцированными фазовыми переходами в этих кристаллах и концентрацией $PbTiO_3(x)$. Обнаружено, что в кристаллах PMN–35РТ и PMN–36.5РТ

индуцируемая тетрагональная фаза остается основным состоянием кристалла и после снятия электрического поля, тогда как в кристаллах PMN–32РТ, лежащих на границе МО с ромбоэдрической стороны, фаза T является метастабильной и трансформируется в фазу M_c после снятия поля. Показано, что необратимый фазовый переход из моноклинной в тетрагональную фазу возможен только в составах с $x > 32\%$. Высказано предположение, что присутствие третьей орторомбической фазы является необходимым условием для объяснения непрерывного характера перехода между M_c - и T -фазами в кристаллах PMN–35РТ, лежащих в центре МО между ромбоэдрической и тетрагональной фазами.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985).
- [2] I.E. Cross. Ferroelectric ceramics. Birkhauser, Berlin (1993).
- [3] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidi. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- [4] G. Schmidt, H. Arndt, J. von Cierninski. Krist. Tech. **15**, 1415 (1980).
- [5] G. Burns, F.H. Dacol. Solid State Commun. **48**, 853 (1983).
- [6] E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Vieland. J. Appl. Phys. **83**, 3298 (1998).
- [7] G. Xu, D. Vieland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **68**, 212 410 (2003).
- [8] S.-E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [9] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. Ferroelectrics **37**, 579 (1981).
- [10] D. Vieland, J. Powers. J. Appl. Phys. **89**, 1820 (2001).
- [11] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. Phys. Rev. B **73**, 014 115 (2006).
- [12] R.R. Chien, V.H. Schmidt, C.-S. Tu, L.-W. Hung, H. Luo. Phys. Rev. B **69**, 172 101 (2004).
- [13] H. Fu, R.E. Cohen. Nature (London) **403**, 281 (2000).
- [14] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. B **64**, 184 114 (2001).
- [15] Z.-G. Ye, M. Dong. J. Appl. Phys. **87**, 2312 (2000).
- [16] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **66**, 054 104 (2002).
- [17] Л.С. Камзина, И.П. Раевский, Е.В. Снеткова. Письма в ЖТФ **32**, 85 (2006).
- [18] Z. Feng, X. Zhao, H. Luo. J. Appl. Phys. **100**, 024 104 (2006).
- [19] X. Wan, H. Xu, Di Lin, H. Luo. J. Appl. Phys. **93**, 4766 (2003).
- [20] R.R. Chien, H. Schmidt, L.-W. Hung, C.-S. Tu, H. Luo. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 8337 (2006).
- [21] R.R. Chien, H. Schmidt, L.-W. Hung, C.-S. Tu. J. Appl. Phys. **97**, 114 112 (2005).
- [22] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wang, Z. Yin. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5581 (2000).
- [23] Z.Y. Feng, H.S. Luo, Y.P. Guo, T. He, H. Xu. Solid State Commun. **126**, 347 (2003).
- [24] P. Bao, F. Yan, X. Li, J. Zhu, H. Shen, Y. Wang. Appl. Phys. Lett. **88**, 092 905 (2006).
- [25] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. B **63**, 094 108 (2001).