

06,11

Кинетика зарождения термодинамически упорядоченных сегнетоэлектрических фаз в кристаллах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ разного состава

© Л.С. Камзина

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2016 г.)

Исследовалась кинетика зарождения в электрическом поле упорядоченных сегнетоэлектрических фаз из смешанного стеклоподобного релаксорного состояния в ряде монокристаллических твердых растворов $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT) ($x = 29, 33, 35\%$), лежащих в морфотропной фазовой области. Показано, что образованию этих фаз и быстрому установлению макроскопической поляризации предшествует некоторое время задержки, зависящее от величины электрического поля и температуры. Обнаружено, что при комнатной температуре во всех соединениях в исследуемом интервале времен (~ 3000 s) и электрических полей (~ 1 kV/cm) термодинамически устойчивой является моноклинная фаза, в то время как в соединении с $x = 35\%$ при температурах вблизи температуры морфотропного фазового перехода моноклинная фаза трансформируется спустя незначительный промежуток времени ~ 100 s в другую устойчивую сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу.

1. Введение

Сегнетоэлектрические монокристаллические твердые растворы $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN- x PT), представляющие собой смесь релаксора PMN и нормального сегнетоэлектрика PbTiO_3 тетрагональной симметрии (T), интенсивно исследуются в последние годы из-за своих превосходных электро-механических свойств. Если симметрия чистого PMN и PMN- x PT ($0 < x < 5\%$) 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 концентрациях PT от 5 до 30% является сегнетоэлектрической и имеет ромбоэдрическую (R)-симметрию. При увеличении концентрации PT ($x > 35\%$) твердые растворы претерпевают морфотропный фазовый переход (МФП) между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (T_{tr}) и становятся тетрагональными [2]. При правильной ориентации кристаллов, расположенных в морфотропной области (МФО) ($31 < x < 36\%$), их пьезоэлектрические коэффициенты достигают наивысших значений. Поэтому эти материалы широко используются в медицине, в телекоммуникациях, а также в высокотехнологичных устройствах и военной промышленности. Так как физические свойства этих соединений существенно меняются с изменением x , то они представляют интерес и с фундаментальной точки зрения. Несмотря на многочисленные исследования, эти материалы все еще требуют дальнейшего систематического изучения как с целью получения новых результатов, так и интерпретации уже полученных, которые крайне противоречивы. Кроме того, ряд свойств этих соединений все еще не исследован.

PMN- x PT являются прототипом сегнетоэлектрических релаксоров. Релаксоры имеют максимум диэлектрической проницаемости (ϵ) в широком температурном интервале и сильновыраженную частотную зависимость ϵ' . Уникальным свойством релаксоров является существование полярных нанодоменов (PNR $\sim 30-50$ nm) в широком температурном интервале, концепция которых впервые была предложена Burns и Dacol в 1983 году [3]. В работе [4] на примере $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-4\%\text{PbTiO}_3$ (PZN-4PT) предполагалось, что именно наличие этих PNR является одной из причин ультравысоких пьезоэлектрических свойств релаксоров. PNR возникают при температуре Бернса, растут при понижении температуры и замерзают при некоторой температуре T_f , ниже которой возникает замороженное стекловое релаксорное состояние. В этом состоянии нанодомены приобретают слабую кинетику, но не образуют дальнего порядка. Широкий спектр времен релаксации, связанный с разными размерами полярных областей, является основной чертой неравновесного состояния стекловидной системы. Свойства кристалла в таком неравновесном состоянии должны зависеть от времени.

В электрическом поле картина становится более сложной и часто мнения разных авторов о симметрии возникающих в поле фаз отличаются друг от друга. Приложение постоянного электрического поля индуцирует в релаксорных системах сегнетоэлектрический фазовый переход и возникновение дальнего порядка. В работах [5-7] из рентгеновских и нейтронных исследований было показано, что число и симметрия возникающих в поле фаз зависят как от способа приложения электрического поля, так и от его направления, особенно в области МФП. В соединениях с разной величиной x

при приложении электрического поля вдоль [001] могут возникать моноклинные фазы разной симметрии (M_a , M_b и M_c). Например, кристаллы PMN–30РТ при охлаждении в нулевом поле (ZFC) из кубической (C)-фазы ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_{\max \epsilon}$ имели ромбоэдрическую симметрию (последовательность фаз $C-R$), а при охлаждении в поле, приложенном вдоль [001], возникает следующая последовательность фаз: $C-T-M_c-M_a$. При увеличении электрического поля при температурах ниже температуры морфотропного перехода последовательность фаз другая — $R-M_a-M_c-T-C$ [8]. В то же время в составах PMN–32РТ как при охлаждении в поле, так и при охлаждении в отсутствие электрического поля возникала одна и та же последовательность фаз $C-T-M_c$ [9]. В работе [10] авторы, исследуя доменную структуру кристаллов PMN– x РТ с разным x , обнаружили, что в большом диапазоне составов вокруг МФГ наблюдается сосуществование R - и T -фаз даже при комнатной температуре.

В релаксорных сегнетоэлектриках со структурой перовскита и их твердых растворах PMN– x РТ обнаружено, что в электрическом поле образование сегнетоэлектрической фазы с дальним порядком из стекольной фазы сильно замедленно. Время задержки τ , зависящее от поля и температуры, предшествует довольно быстрому установлению макроскопической поляризации. В [11–16] было показано, что в кристаллах PMN и PMN– x РТ ($x = 6, 12$ и 20%) при приложении электрического поля в неравновесной стекольной фазе трансформация стекольного состояния в фазу с дальним порядком проходит в два этапа. Во время первого этапа кинетика в основном определяется приблизительно логарифмическим ростом поляризации в стекольной фазе, при этом формируются малые области ромбоэдрической фазы (время задержки τ). На втором этапе для полей, больших порогового значения, после времени задержки τ происходит резкое изменение поляризации, которое соответствует укрупнению и слиянию полярных областей, что приводит к индуцированию сегнетоэлектрического состояния. С увеличением x доля релаксорной фазы уменьшается. Однако, даже в образцах, расположенных внутри морфотропной области, наблюдается диффузное рассеяние нейтронов и отклонение от закона Кюри–Вейсса, что обусловлено присутствием полярных областей [15]. В нашей работе [17] при исследовании оптических и акустических свойств тройных систем $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PIN–PMN– x РТ), лежащих в морфотропной области, было обнаружено, что при приложении электрического поля при температурах ниже температуры МФП, индуцированный фазовый переход зависит от времени и проходит в два этапа, причем время задержки τ тем меньше, чем больше x . Других работ, посвященных изучению кинетики фазового перехода в твердых растворах, лежащих в МФО, в литературе нет.

Для того чтобы выяснить роль полярных нанодоменов и их вклад в кинетический характер фазового

перехода в соединениях с максимальными пьезоэлектрическими свойствами, в настоящей работе будут исследованы монокристаллы PMN– x РТ, где $x = 29$ (РТ29), 33 (РТ33) и 35% (РТ35). Можно предположить, что большинство перечисленных выше процессов должно проявляться в полной мере в исследуемом наборе кристаллов. Именно поэтому представляется интересным сравнить кинетику сегнетоэлектрического перехода в этих кристаллах. Будут измерены временные зависимости изменения оптического пропускания в электрическом поле при разных температурах. Исследуемые в работе составы расположены в непосредственной близости от МФО (РТ29) и в самом центре МФО (РТ33, 35).

2. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы выращивались прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена [18]. Были получены высококачественные монокристаллы, которые ориентировались и затем разрезались вдоль плоскостей (001). Электрическое поле прикладывалось в направлении [001]. Пропускание света измерялось в перпендикулярном [100] направлении. Для оптических измерений использовался He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8$ nm). Изучалось изменение оптического пропускания со временем в электрическом поле при разных температурах, начиная от комнатной до температур, близких к температуре МФП (T_{tr}). Для того чтобы устранить эффекты памяти, связанные с приложением электрического поля, образцы перед каждым измерением нагревались без поля до температур, превышающих температуру $T_{\max \epsilon}$ на ~ 100 K и выдерживались при этой температуре 30 min. Затем образец охлаждался без поля до нужной температуры, лежащей ниже температуры T_{tr} . Температура образца стабилизировалась, к нему прикладывалось постоянное электрическое поле и изучалось изменение оптического пропускания во времени. После приложения поля начинался отсчет времени и осуществлялась регистрация изменения оптического пропускания. Измерения проводились непосредственно после отжига кристалла. Во всех исследуемых в работе кристаллах наблюдался МФП. В образцах с $x = 29\%$ аномалия, соответствующая этому переходу, проявлялась на температурной зависимости ϵ только в присутствии электрического поля при температуре ~ 358 K. В образцах PMN– x РТ ($x = 33$ и 35%) небольшая аномалия на температурной зависимости ϵ , связанная с МФП, наблюдалась даже в отсутствие электрического поля при температурах ~ 368 K и $370-375$ K соответственно.

3. Экспериментальные данные

В наших работах [19,20] мы изучали поведение оптического пропускания при изменении электрического поля в кристаллах, исследуемых в настоящей работе, при разных температурах, лежащих ниже T_{tr} . Были построены фазовые диаграммы поле-температура, которые

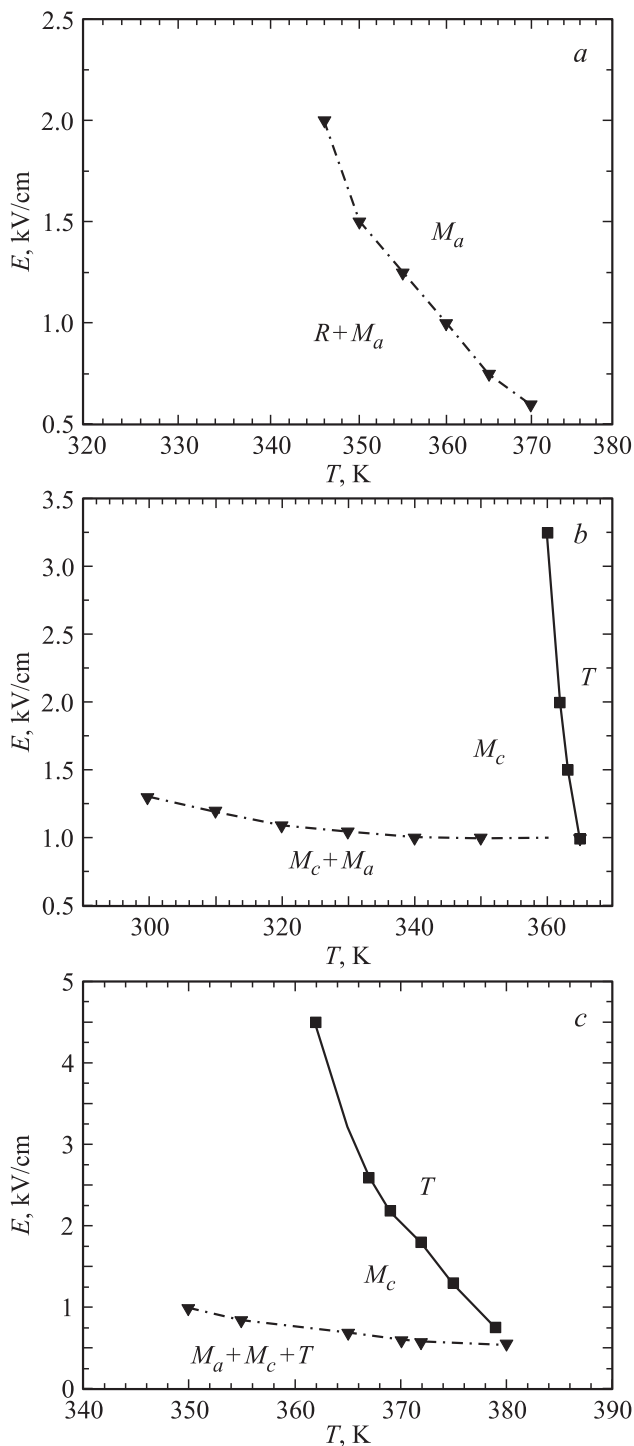


Рис. 1. E – T -фазовые диаграммы для кристаллов PMN–29PT (a), PMN–33PT (b) и PMN–35PT (c), полученные при увеличении электрического поля при фиксированных температурах, лежащих ниже температуры морфотропного фазового перехода.

приведены на рис. 1. Из рисунка четко видно, что даже незначительное изменение содержания РТ существенно влияет на поведение фазовой диаграммы. В кристаллах РТ(28–29) в полях до 3 kV/cm наблюдается только один

фазовый переход из ромбоэдрической в моноклинную фазу. В кристаллах РТ(32–33) 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. 1, b). При температуре T_{tr} кристалл переходит в однофазную T -фазу. По мере увеличения содержания РТ в кристалле РТ35 в электрическом поле, так же как и в РТ32, наблюдаются два индуцированных фазовых перехода, причем стабильность T -фазы увеличивается, о чем свидетельствует более пологая фазовая граница M_c – T (рис. 1, c). Так как из наших данных невозможно однозначно определить симметрию фаз, то мы будем придерживаться обозначения фаз, полученные из рентгеновских и доменных исследований в [21,22]. Как видно из рис. 1 кристаллы РТ33 и РТ35 структурно отличаются друг от друга. Так, в кристалле РТ35 имеется область сосуществования моноклинной и тетрагональной фаз, которая, согласно данным [10], наблюдается в широком температурном интервале 385–305 К. Поэтому в этом кристалле в достаточно маленьком поле ~ 2 kV/cm при температурах, близких к T_{tr} , удается индуцировать тетрагональную фазу. Следует заметить, что симметрия образца, определенная из рентгеновских измерений, является усредненной и играет роль матрицы, в которую внедрены нанодомены разной локальной симметрии. В кристаллах РТ29, имеющих при комнатной температуре в среднем ромбоэдрическую симметрию, это области моноклинной M_a -фазы, а в РТ33 и РТ35 картина более сложная. В РТ33 помимо M_a -фазы существует еще одна моноклинная M_c и совсем небольшая доля тетрагональной фазы, а в РТ35, согласно данным [10,23], помимо фаз с моноклинной симметрией еще и области тетрагональной симметрии в соотношении 35 : 65%.

Измерения временных зависимостей изменения оптического пропускания при прохождении фазового перехода в электрическом поле при разных температурах представлены на рис. 2, (a–c) для кристаллов РТ29, РТ33 и РТ35. Видно, что для всех кристаллов при температурах вдали от температуры МФП, фазовый переход проходит в два этапа. На первом этапе сразу после включения электрического поля наблюдается практически логарифмическая зависимость изменения интенсивности света со временем. Этот этап связан с преобразованием стеклоподобной релаксорной фазы, частично присутствующей в этих образцах. На этом этапе возникают новые области сегнетоэлектрической фазы с ближним порядком. В кристаллах РТ29 это области моноклинной M_a -фазы, в РТ33 и РТ35 — области моноклинной M_c -фазы. Наличие такой логарифмической зависимости для кристаллов РТ33 и РТ35 служит подтверждением частичного присутствия стекольной фазы и в этих образцах. Время задержки τ по мере приближения температуры к T_{tr} уменьшается, т.к. доля стекольной фазы уменьшается. В кристалле РТ35 в непосредственной близости от T_{tr} (рис. 2, кривые 2, 3) время задержки практически

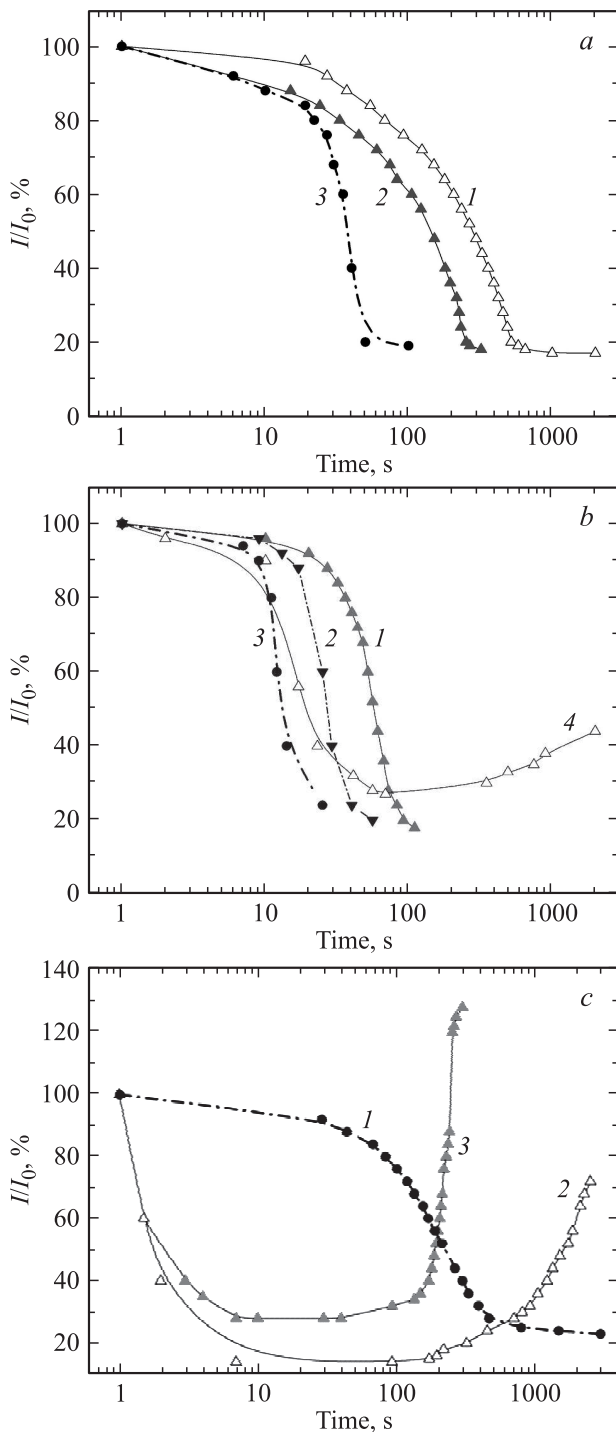


Рис. 2. Изменение оптического пропускания со временем (I/I_0) при разных температурах в фиксированном электрическом поле (kV/cm) в кристаллах PMN–29PT (*a*), PMN–33PT (*b*) и PMN–35PT (*c*), *a*: $E = 0.75$; 1 — 321 К, 2 — 333 К, 3 — 350 К; *b*: $E = 0.96$; 1 — 297 К, 2 — 321 К, 3 — 340 К, 4 — 354 К; *c*: $E = 1.33$; 1 — 295 К, 2 — 346 К, 3 — 363 К.

равно 0. На втором этапе прохождения фазового перехода при некотором времени τ , когда концентрация областей сегнетоэлектрической фазы достигает критиче-

ской величины, наблюдается более быстрое изменение интенсивности, связанное с индуцированным фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу и образованием дальнего порядка. Симметрия кристаллов РТ29 после перехода моноклинная M_a , а в РТ33 и РТ35 — моноклинная M_c . При комнатной температуре эти фазы остаются стабильными в течение длительного времени (~ 3000 с). В кристаллах РТ35 при температурах вблизи температуры МФП по истечении небольшого промежутка времени удалось обнаружить возникновение еще одного фазового перехода, по-видимому, из моноклинной в тетрагональную фазу (рис. 2, *c*, кривые 2, 3). Возникшая тетрагональная фаза остается стабильной и термодинамически упорядоченной и после снятия электрического поля. Область существования моноклинной фазы тем меньше, чем больше величина электрического поля и ближе температура измерения к температуре МФП. В кристалле РТ33, в отличие от РТ35, в исследуемом временном интервале заметно лишь небольшое увеличение интенсивности света, связанное, по-видимому, с возникновением областей тетрагональной фазы. Причем, как следует из нашей работы [19], тетрагональная фаза в РТ33 нестабильна, и после снятия электрического поля образец переходит в M_c -фазу. Это согласуется с фазовой диаграммой, представленной на рис. 1 (*b, c*). Чтобы индуцировать в кристалле РТ33 тетрагональную фазу требуется, по-видимому, значительно больший временной интервал.

4. Заключение

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты показали, что во всех исследованных кристаллах PMN– x PT ($x = 29, 33, 35\%$), индуцированный фазовый переход в электрическом поле зависит от времени и проходит в два этапа: первый этап — инкубационный период, связанный с незначительным изменением поляризации в части образца, которая находится в стеклоподобной фазе. В течение этого этапа наблюдается практически логарифмическая зависимость оптического пропускания от времени. Второй этап происходит спустя время τ и связан с быстрым ростом поляризации и образованием дальнего порядка. Обнаружено, что время τ зависит от близости температуры измерения к температуре МФП: чем ближе температура измерения к МФП, тем меньше инкубационный период. Впервые обнаружено, что моноклинная фаза, возникшая в кристалле РТ35 в электрическом поле 1.33 kV/cm, трансформируется спустя незначительный промежуток времени ~ 100 с в другую сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу. Эта фаза остается стабильной в течение длительного времени и после снятия электрического поля. Возникновение второго перехода в этом кристалле при температурах, близких к T_{tr} , ранее наблюдалось только при увеличении электрического поля. В кристаллах РТ29 и РТ33 в электрическом поле возникали M_a - и M_c -фазы соответственно. Эти фазы оставались

стабильными после снятия электрического поля. Возникновения второй термодинамически устойчивой фазы в этих кристаллах при температурах, близких к T_{tr} , в исследуемом временном интервале (~ 3000 s) наблюдать не удалось.

Авторы благодарят Н. Luo (Шанхайский институт керамики) за предоставленные кристаллы и О.Е. Квятковского за полезные обсуждения.

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] G. Xu, D. Vieland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **68**, 212410 (2003).
- [3] G. Burns, F.H. Dacol. *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [4] B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, P. Rehrig. *Phys. Rev. B* **65**, 224101 (2002).
- [5] J.M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin. *Phys. Rev. B* **65**, 064106 (2002).
- [6] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **64**, 184114 (2001).
- [7] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
- [8] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Vieland, P.M. Gehring, G. Xu, G. Shirane. *J. Appl. Phys.* **96**, 1620 (2004).
- [9] H. Cao, F. Bai, J. Li, D. Vieland, G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane. *J. Appl. Phys.* **97**, 094101 (2005).
- [10] O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin. *J. Appl. Phys.* **79**, 4291 (1996).
- [11] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [12] E.V. Colla, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **72**, 104106 (2005).
- [13] E.V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **75**, 214201 (2007).
- [14] E.V. Colla, N. Jurik, Y. Liu, M.E.X. Delgado, M.B. Weissman, D.D. Vieland, Z.-G. Ye. *J. Appl. Phys.* **113**, 184104 (2013).
- [15] E.V. Colla, J.R. Jeliazkov, M.B. Weissman, D.D. Vieland, Zuo-Gang Ye. *Phys. Rev. B* **90**, 024205 (2014).
- [16] A. Slodczyk, Ph. Daniel, A. Kania. *Phys. Rev. B* **77**, 184114 (2008).
- [17] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **58**, 176 (2016).
- [18] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- [19] Л.С. Камзина, H. Luo, J. Xu. *ФТТ* **50**, 1861 (2008).
- [20] Л.С. Камзина, H. Luo, J. Xu. *ФТТ* **51**, 2183 (2009).
- [21] M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter. *Phys. Rev. B* **73**, 014115 (2006).
- [22] P. Bao, F. Yan, X. Li, J. Zhu, H. Shen, Y. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 09205 (2006).
- [23] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).