

06

## Комплексные исследования кинетики индуцированного фазового перехода в [001], [011] и [111]-ориентированных монокристаллических релаксорных твердых растворах

© Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2017 г.

В окончательной редакции 5 декабря 2017 г.)

При комнатной температуре исследована кинетика индуцированного фазового перехода в монокристаллических релаксорных твердых растворах  $33\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-35\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-32\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-29\text{PbTiO}_3$  при приложении электрического поля вдоль трех направлений [001], [011] и [111]. Проведены совместные измерения оптического пропускания на разных длинах волн, диэлектрических свойств, а также скорости и затухания звука. Обнаружено, что даже в небольших полях ( $E \sim 2 \text{ kV/cm}$ ), приложенных в направлениях [011] и [111], максимальные изменения всех трех характеристик, а также совпадение временных зависимостей оптического пропускания на разных длинах волн света происходят в одном и том же временном интервале. Установлено, что в том же интервале полей, направленных вдоль [001], аномалии оптических свойств не совпадают по времени с аномалиями акустических и диэлектрических свойств. Полученные результаты объясняются индуцированием монокристаллической и многокристаллической фаз.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45793.297

### 1. Введение

Необычные свойства релаксоров связаны с присутствием в параэлектрической фазе локальных пространственно ориентированных сегнетоэлектрических наноразмерных областей ромбоэдрической симметрии (полярные нанообласти PNR). Эти области возникают при температуре Бернса ( $T_B \sim 620-650 \text{ K}$ ), значительно превышающей температуру максимума диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), и имеют размеры 2–10 нм. При понижении температуры ниже температуры максимума  $\epsilon$  PNR начинают увеличиваться в размерах до температуры замерзания  $T_f$  (или температура Фогеля–Фулчера). Ниже  $T_f$  возникает неэргодическое стеклоподобное состояние, в котором размеры PNR остаются неизменными (10–30 нм). В таком замороженном релаксорном состоянии PNR приобретают слабую кинетику, но не образуют дальнего порядка. Они ведут себя как большие дипольные моменты, совершающие тепловые флуктуации между эквивалентными потенциальными ямами, и наблюдаемые свойства релаксоров связаны с переориентацией этих диполей. Широкий спектр времен релаксации спонтанной поляризации является основной чертой неравновесного состояния стекловидной системы. Он связан как с распределением величин потенциальных барьеров, разделяющих состояния с различной ориентацией, так и с разными размерами полярных областей. Свойства кристалла в таком неравновесном состоянии должны зависеть от времени. Макромоментное состояние с дальним порядком возникает только в электрическом поле.

При исследовании нейтронов, а также диэлектрических свойств классического релаксора  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) и ряда релаксорных твердых растворов на его основе  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-6\text{PbTiO}_3$  (PMN–6PT) и  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-12\text{PbTiO}_3$  (PMN–12PT), авторы [1–5] обнаружили, что при приложении электрического поля в стеклоподобной фазе фазовый переход в макромоментное состояние проходит в два этапа.

Во время первого этапа кинетика определяется приблизительно логарифмическим ростом поляризации в стекловидной фазе, при этом формируются малые области ромбоэдрической фазы. На втором этапе происходит укрупнение и слияние полярных областей, что приводит к индуцированию сегнетоэлектрического фазового перехода и образованию дальнего порядка. В наших последующих работах [6–10] мы продолжили изучение кинетики индуцированного фазового перехода, расширив класс веществ и используя другие методики измерений, а именно оптические и акустические. Исследовались двойные PMN– $x$ PT и тройные твердые растворы  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PIN–PMN– $x$ PT) с разной величиной  $x$ , лежащие как вдали от морфотропной фазовой границы (МФГ), так и вблизи нее. Мы показали, что при приложении электрического поля ниже температуры морфотропного фазового перехода (МФП), фазовый переход в макромоментное состояние проходит в два этапа даже в соединениях, лежащих вблизи МФГ, что свидетельствует о существовании в них небольшой доли релаксорной фазы. В нашей работе [10] мы проводили совместные наблюдения изменений во времени оптических и акустиче-

ских свойств в электрическом поле, приложенном вдоль направления [001], в кристаллах 20PIN–55PMN–25PT, 33PIN–35PMN–32PT (PT32) и PMN–29PT (PT29). Было обнаружено, что во всех исследованных кристаллах резкое уменьшение оптического пропускания в видимой области спектра наблюдается раньше, чем аномалии акустических свойств, в то время как в инфракрасном диапазоне оно происходит в более широком временном интервале и наблюдается даже после аномалий акустических параметров. Из полученных данных был сделан вывод, что зависимость пропускания от длины волны света связана только с увеличением размеров нанообластей в процессе прохождения фазового перехода. На основании этих результатов нами было высказано предположение, что используемые в работе электрические поля, приложенные в направлении [001], приводят не к полной (моноклинное состояние), а только к частичной поляризации образца, и дальний порядок возникает в части объема кристалла. Как следует из рентгеновских и доменных исследований [11,12], поле, приложенное вдоль направления [001], индуцирует в этих соединениях переход в моноклинную фазу, а вдоль [011] — в орторомбическую.

Каким образом проявляется кинетика образования зародышей новой фазы в электрических полях, приложенных в других направлениях, было не известно. Кроме того, не исследовалась динамика изменений со временем диэлектрических свойств в данных кристаллах, а также связь этих изменений с изменениями оптических и акустических свойств при совместных измерениях всех трех величин. В настоящей работе проведены одновременные измерения изменений оптических (для двух длин волн), акустических и диэлектрических свойств в кристаллах PT29 и PT32 в электрических полях, приложенных в направлениях [001], [011] и [111], с целью получения более полной информации о поляризации образцов и механизмах, определяющих изменения этих свойств в различных геометриях приложения электрического поля.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Кристаллы выращивали прямо из расплава модифицированным методом Бриджмена [13]. Были получены высококачественные монокристаллы 33PIN–35PMN–32PT (PT32) и PMN–29PT (PT29). Кристаллы PT32 ориентировались и затем разрезались вдоль плоскостей (011), а кристаллы PT 29 вдоль плоскостей (001) и (111). Как следует из рентгеновских и нейтронных исследований, симметрия всех исследуемых в работе образцов при комнатной температуре в отсутствие электрического поля в целом кубическая. Эта симметрия является усредненной и играет роль матрицы, в которую внедрены нанообласти разной локальной симметрии. Основная часть таких областей имеет ромбоэдрическое искажение с поляризацией вдоль [111]. Наряду с ними

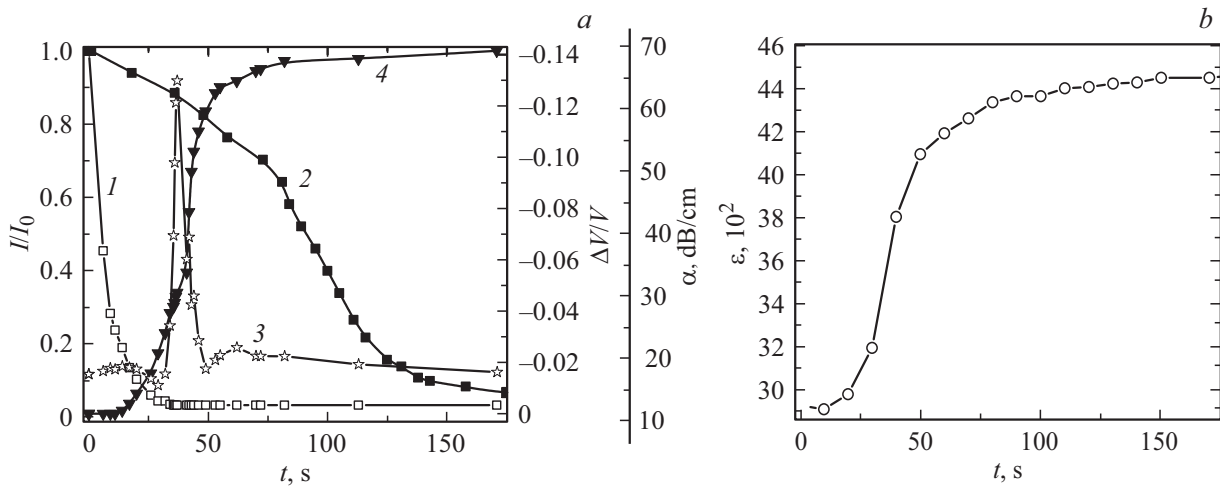
присутствуют отдельные PNR моноклинной, орторомбической и тетрагональной фаз [14].

Для оптических измерений использовались He–Не-лазер ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ , непрерывный режим) и полупроводниковый лазер ( $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ , импульсный режим). Измерения проводили при комнатной температуре. Электрическое поле прикладывалось в направлениях [001], [011] и [111] в стеклоподобной релаксорной фазе и совпадало по направлению с распространением звуковой волны. Пропускание света измеряли в перпендикулярном направлении. При непрерывном режиме работы лазера ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ) импульс света формировался дисковым прерывателем. Им же вырабатывался импульс синхронизации запуска ВЧ генератора, вырабатывающего акустический импульс. В инфракрасном диапазоне ( $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ ) синхронизация оптических и акустических импульсов осуществлялась сигналом ВЧ генератора. Для измерения акустических свойств кристаллов использовали эхо-импульсную методику [15]. Ультразвуковые импульсы частотой 20 MHz и длительностью до  $0.5 \mu\text{s}$  возбуждались с помощью генератора сигналов AFG фирмы INSTЕК резонансными пластинками из пьезоэлектрической керамики, приклеиваемыми к образцу. Широкополосный (полоса 200 MHz) осциллограф (фирмы Tectronix) и камера Sony Cybershot использовались для фиксированной и непрерывной записи поведения оптических и акустических импульсов, а также изменения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), которая регистрировалась измерителем иммитанса E 7-15 на частоте 1 kHz.

Перед каждым измерением образцы отжигали в течение часа при  $\sim 500 \text{ K}$ . После отжига образцы охлаждали без поля до комнатной температуры. Электрическое поле с напряженностью, достаточной для индуцирования фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние, прикладывалось через  $\sim 40 \text{ min}$  после отжига кристалла.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a, b* представлены временные зависимости изменений оптического пропускания на разных длинах волн, одновременно измеренные с ним скорости и затухания звука при фиксированной частоте, а также изменения диэлектрической проницаемости в кристалле PT29 в электрическом поле, приложенном вдоль [001]. Как видно из рис. 1, *a*, перед началом измерений в отсутствие поля, оптическое пропускание максимально на обеих длинах волн. Из этого следует, что в этом кристалле в отсутствие поля в стеклоподобной релаксорной фазе все сосуществующие нанообласти имеют размеры меньше длины волны света, как для  $0.63 \mu\text{m}$ , так и для  $1.3 \mu\text{m}$ . При приложении электрического поля со временем оптическое пропускание в видимой области на длине  $0.63 \mu\text{m}$  (кривая 1) резко уменьшается в отличие от его поведения в инфракрасной области ( $1.3 \mu\text{m}$ ) (кривая 2). Следует заметить, что изменение



**Рис. 1.** Временные зависимости основных характеристик кристалла РТ29 в электрическом поле  $E = 1.23 \text{ kV/cm}$ , приложенном вдоль [001], (a) — оптического пропускания (1, 2) при разных длинах волн света,  $\lambda, \mu\text{m}$ : 1 — 0.63, 2 — 1.3; затухания (3) и скорости звука (4); (b) — диэлектрической проницаемости.

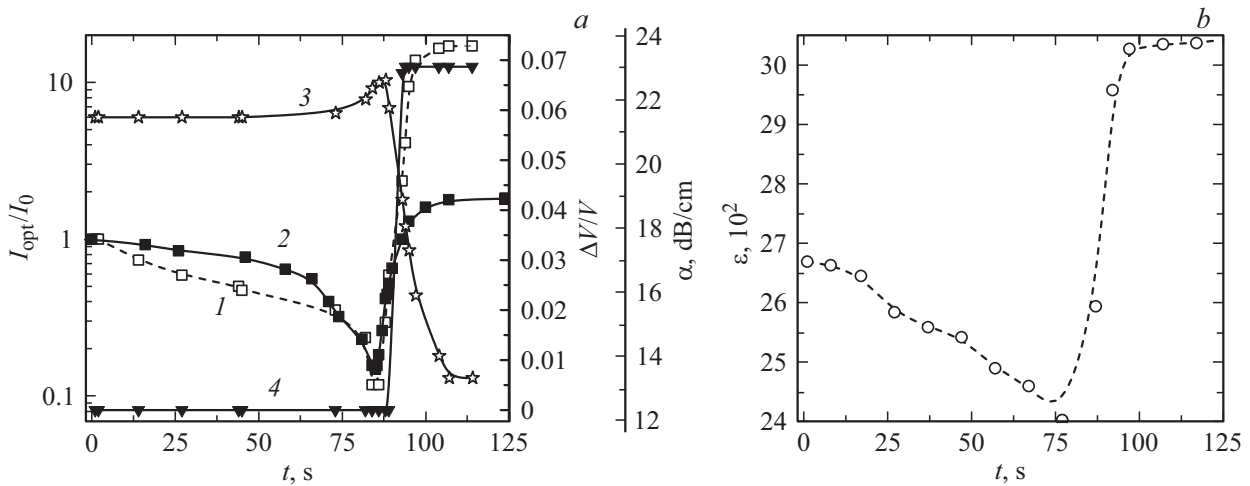
оптического пропускания происходит в другом временном интервале, чем изменение акустических свойств (кривые 3, 4). Наиболее заметное уменьшение оптического пропускания на длине волны  $1.3 \mu\text{m}$ , как видно из рис. 1, a (кривая 2), наблюдается после аномалий акустических свойств (кривые 3, 4). Ранее в работе [9] мы показали, что положение акустических аномалий (резкий рост скорости и максимум затухания) не зависит от частоты, а, следовательно, и от длины волны звука. Из этого можно сделать вывод, что наблюдаемые аномалии не являются размерным эффектом, а возникают вследствие изменения упругих свойств в объеме, которые характерны для фазового перехода. В области фазового перехода в узком интервале времени эти величины резко меняются. Наблюдается большой пик затухания, что является естественным в условиях перестройки кристаллической структуры, и резкое возрастание скорости звука из-за увеличения жесткости решетки, вызванного большим пьезоэлектрическим эффектом в сегнетоэлектрической фазе. Несовпадение по времени максимального изменения оптического пропускания с временными аномалиями акустических свойств свидетельствуют о том, что электрическое поле, используемое в данной работе, не приводит к полной монодоменизации образца [10]. Для полной поляризации всего образца и перехода в монодоменную моноклинную фазу требуется больше времени или большие электрические поля.

В отличие от оптического пропускания, максимальное изменение диэлектрической проницаемости (рис. 1, b) совпадает по времени с акустическими аномалиями. Хорошо известно, что диэлектрические свойства кристалла так же, как и акустические, очень чувствительны к изменению структуры. Приложение поля вдоль направления [001] увеличивает со временем величину  $\epsilon$ . Это может быть связано с тем, что при приложении поля

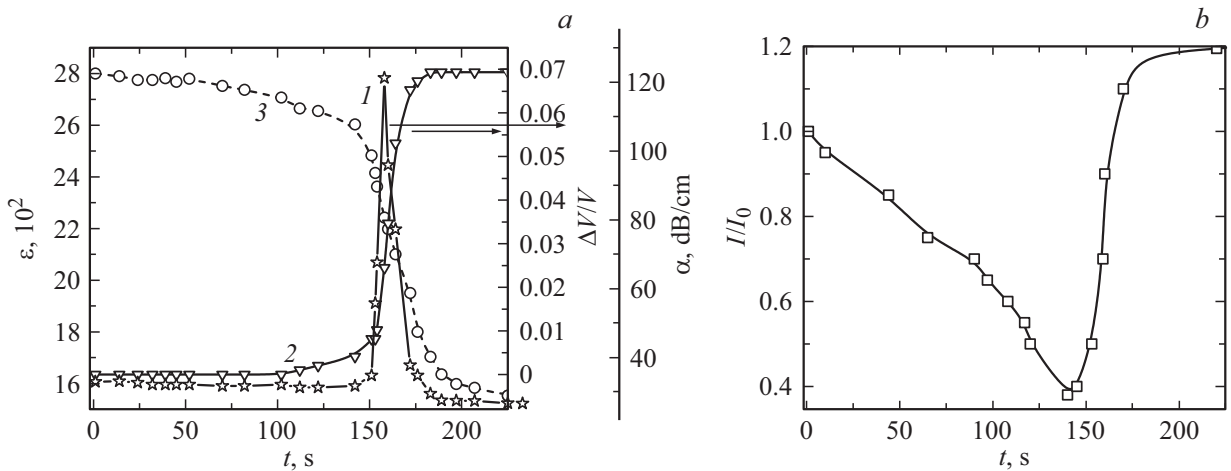
вдоль [001] происходит поворот плоскости поляризации ромбоэдрических областей от направления [111] к направлению [001] через промежуточную моноклинную фазу. Как показывают результаты наших измерений (рис. 1, b), величина  $\epsilon$  существенно возрастает в этой фазе по сравнению с  $\epsilon$  в ромбоэдрической многодоменной фазе, которая существует в отсутствие поля.

Как мы уже упоминали выше, в твердых растворах, таких как РТ29 и РТ32, расположенных вблизи морфотропной фазовой границы, помимо PNR ромбоэдрической симметрии могут существовать нанодомены другой локальной симметрии, которые могут переключаться в направлениях [001], [011] и [111] в зависимости от направления приложенного электрического поля. На рис. 2, a представлены в качестве примера временные зависимости изменений оптического пропускания для разных длин волн (кривые 1, 2), скорости и затухания звука при фиксированной частоте (кривые 3, 4), а также диэлектрической проницаемости (рис. 2, b) в кристалле РТ32 в электрическом поле, приложенном вдоль [011]. Так же, как и в случае приложения поля вдоль направления [001] (рис. 1, a, b), фазовый переход происходит в два этапа с временной задержкой, во время которой происходит укрупнение областей релаксорной стеклоподобной фазы и поворот областей ромбоэдрической симметрии в направлении приложения поля [011], что приводит к возникновению областей ромбической симметрии с локальной спонтанной поляризацией, направленной вдоль [011].

Поведение временных зависимостей акустических и диэлектрических аномалий в случае поля вдоль [011] (рис. 2, a, b) идентично, как и для рассмотренного выше случая приложения поля вдоль [001]. Следует заметить, что изменение затухания в области фазового перехода проходит так быстро, что нам не удалось зафиксировать момент максимального значения акустического затуха-



**Рис. 2.** Временные зависимости основных характеристик кристалла РТ32 в электрическом поле  $E = 1.87 \text{ kV/cm}$ , приложенном вдоль [011], (a) — оптического пропускания (1, 2) при разных длинах волн света,  $\lambda, \mu\text{m}$ : 1 — 0.63, 2 — 1.3; затухания (3) и скорости звука (4); (b) — диэлектрической проницаемости.



**Рис. 3.** Временные зависимости основных характеристик кристалла РТ29 в электрическом поле  $E = 1.06 \text{ kV/cm}$ , приложенном вдоль [111], (a) — затухания (1) и скорости звука (2), диэлектрической проницаемости (3); (b) — оптического пропускания  $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ .

ния, и на рисунке виден только небольшой максимум и резкое уменьшение затухания.

Другая картина наблюдается для оптического пропускания, измеренного на двух длинах волн. Как видно из рис. 2, a (кривые 1, 2) аномалии оптического пропускания, измеренные на двух длинах волн, практически совпадают друг с другом и с аномалиями акустических (кривые 3, 4) и диэлектрических свойств (рис. 2, b). Пропускание сначала уменьшается, а потом увеличивается скачком. Уменьшение пропускания связано с увеличением размеров доменов, которое при переходе в орторомбическую фазу приводит к монодоменизации образца и увеличению пропускания. Возникшая при комнатной температуре орторомбическая фаза оставалась стабильной в течение длительного времени и после снятия электрического поля, т.е. в достаточно низком поле  $\sim 2 \text{ kV/cm}$  в кристалле возникла необратимая ор-

торомбическая фаза. При этом переходе одновременно меняются и оптическое пропускание, и скорость звука. Эти данные согласуются с результатами работы [16] по исследованию деформации в кристаллах РМН–32РТ, в которых однодоменная орторомбическая фаза в поле [011] возникла в полях, меньших  $2.2 \text{ kV/cm}$ .

На рис. 3, a, b представлены временные зависимости оптических, акустических и диэлектрических свойств в поле вдоль [111] в кристаллах РТ29. Так же, как и в двух предыдущих случаях, индуцированный фазовый переход происходит с временной задержкой, так как в образце имеются доли областей как релаксорной стеклоподобной, так и ромбоэдрической фазы, которые начинают поворачиваться в направлении приложения поля. Так как наибольшее число этих ПНР имеет локальную ромбоэдрическую симметрию, их вектор спонтанной поляризации ориентирован вдоль направления [111] [17].

Однако в отсутствие поля спонтанная поляризация PNR пространственно распределена вдоль восьми направлений [111], что приводит к многодоменному состоянию образца и нулевой поляризации. Как видно из рисунка, наибольшее изменение всех трех изучаемых свойств в электрическом поле происходит в одном и том же временном интервале, что свидетельствует о переходе образца в монодоменную ромбоэдрическую фазу. Увеличение оптического пропускания после фазового перехода служит подтверждением этого. Предположение о монодоменизации образца согласуется с данными для электрического поля, приложенного вдоль [011] (рис. 2, *a, b*). В отличие от поля, приложенного вдоль [011], в случае поля [111] индуцируется ромбоэдрическая монодоменная фаза.

Полученные нами результаты согласуются с данными работы [18], посвященной изучению диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в ряде кристаллов  $\text{PMN-xPT}$ , расположенных вблизи МФГ, при приложении электрических полей разного направления. В ней было показано, что приложение электрического поля вдоль оси спонтанной поляризации [111] индуцирует монодоменное состояние образца, при этом диэлектрические и пьезоэлектрические восприимчивости кристаллов очень низкие, так же, как и в нашем эксперименте (см. рис. 3, *a*, кривая 3).

## 4. Заключение

Таким образом, в работе проведены комплексные исследования оптических, акустических и диэлектрических свойств в ряде релаксорных твердых растворов для трех случаев приложения электрического поля. Показано:

1. При приложении электрического поля в разных направлениях после некоторого времени задержки индуцируются фазы разной симметрии, которая зависит от направления приложенного поля.

2. В небольших полях  $\sim 2 \text{ V/cm}$  при приложении поля вдоль [011] и [111] индуцируются монодоменные фазы — ромбическая и ромбоэдрическая соответственно. Подтверждением этого являются максимальные изменения всех трех исследуемых характеристик в одном и том же временном интервале, а также совпадение временных зависимостей оптического пропускания на разных длинах волн света.

3. В отличие от полей, направленных вдоль [011] и [111], приложение поля вдоль [001] индуцирует многодоменную моноклинную фазу, о чем свидетельствует как несовпадение по времени аномалий акустических и диэлектрических свойств с оптическими свойствами, так и разные времена, требуемые для поляризации областей разных размеров (1.3 и  $0.63 \mu\text{m}$ ).

4. Только комплексные одновременные измерения всех трех свойств позволяют сделать вывод о индуцировании монодоменной или многодоменной фазы.

## Список литературы

- [1] S.B. Vakhrushev, J.M. Kiat, B. Dkhil. *Solid State Commun.* **103**, 477 (1997).
- [2] E.V. Colla, E.Y. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [3] E.V. Colla, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **72**, 104106 (2005).
- [4] E.V. Colla, D. Vigil, J. Timmerwilke, M.B. Weissman. *Phys. Rev. B* **75**, 214201 (2007).
- [5] 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).
- [6] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова, Н. Луо. *ФТТ* **56**, 9, 1809 (2014).
- [7] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **58**, 1, 177 (2016).
- [8] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **57**, 11, 2164 (2015).
- [9] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **59**, 2, 290 (2017).
- [10] Л.С. Камзина, Л.А. Кулакова. *ФТТ* **59**, 10, 1945 (2017).
- [11] X. Liu, S. Zhang, J. Luo, T.R. Shrout, W. Cao. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 032902 (2011).
- [12] T.H. Kim, S. Kojima, J.-H. Ko. *J. Appl. Phys.* **111**, 054103 (2012).
- [13] H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wagn. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5581 (2000).
- [14] S.J. Zhang, L. Lebrun, S. Rhee, C.A. Randall, T.R. Shrout. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 892 (2002).
- [15] M. Roth, E. Mojaev, E. Dul'kin, P. Gemeiner, B. Dkhil. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 265701 (2007).
- [16] M. Shanthi, L.C. Lim. *J. Appl. Phys.* **106**, 114116 (2009).
- [17] H. Cao, J. Li, D. Vieland, G. Xu. *Phys. Rev. B* **73**, 184110 (2006).
- [18] Z. Feng, X. Zhao, H. Luo. *J. Appl. Phys.* **100**, 024104 (2006).