

## Фазовые переходы и оптические свойства в $\langle 001 \rangle$ ориентированных монокристаллах $(1 - x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$

Л. С. Камзина<sup>1)</sup>, Ж. Ху<sup>2)</sup>+, М. Ши<sup>2)</sup>+, Х. Ву<sup>2)</sup>+

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup>Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050 Shanghai, P.R. China

Поступила в редакцию 20 апреля 2005 г.

Исследовано влияние постоянного электрического поля ( $0 < E < 5$  кВ/см) на оптические свойства кристаллов  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PZN- $x$ РТ) при  $x = 7$  и 9%. Показано, что при температурах, близких к температуре перехода из ромбоэдрической ( $R(X)$ ) в тетрагональную (Т) фазу, в электрическом поле наблюдаются два индуцированных фазовых перехода, связанных с возникновением новых промежуточных фаз  $M_a$  и  $M_c$  ( $R(X) - M_a - M_c - T$ ). Установлена корреляция между этими переходами и концентрацией  $\text{PbTiO}_3(x)$ . Построены Е-Т-фазовые диаграммы. Обнаружено, что в кристаллах PZN-9РТ фаза  $M_c$  остается основным состоянием кристалла и после снятия электрического поля, тогда как в кристаллах PZN-7РТ фаза  $M_c$  является метастабильной и трансформируется в фазу  $M_a$  после снятия поля.

PACS: 77.80.Bh, 78.20.Ci

Твердые растворы  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PZN), содержащие несколько процентов  $\text{PbTiO}_3$  (PZN- $x$ РТ), являются релаксорными сегнетоэлектриками с очень большим пьезоэлектрическим откликом, который на порядок больше, чем в обычной пьезоэлектрической керамике типа  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  (PZТ). Они имеют кубическую симметрию (С) при высоких температурах и претерпевают размытый фазовый переход при понижении температуры. Материалы в сегнетоэлектрической области в зависимости от структуры имеют или ромбоэдрическую (R) или тетрагональную (Т) симметрии, которые разделяются морфотропной фазовой границей (МФГ) при  $x \sim 9$ –10%, подобно хорошо известной пьезоэлектрической системе PZТ.

Необычно высокие величины электромеханической связи и механических напряжений наблюдались в ромбоэдрических кристаллах, близких к МФГ, которые поляризовались вдоль направления  $[001]$  [1], несмотря на то, что фактически полярная ось в них лежит вдоль направления  $[111]$  [2]. Происхождение экстремально высокого пьезоэлектричества на МФГ этих материалов и влияние электрического поля на поведение поляризации изучалось теоретически и экспериментально во многих работах. Механизм вращения вектора поляризации, предложенный в [3], объяснял огромные величины электромеханического отклика в PZN- $x$ РТ. Согласно этой модели, приложение поля вдоль направления  $[001]$  в ромбоэдрических

кристаллах PZN- $x$ РТ индуцирует вращение вектора поляризации в плоскости  $(110)$  из ромбоэдрической в тетрагональную фазу через промежуточную третью моноклинную (М) фазу. В работе [4] было отмечено, что этот переход в электрическом поле необратим. Вопрос о точной симметрии этой промежуточной фазы в соединениях с разными  $x$  дискуссионный. Эта симметрия зависит от того, по какому пути вращается вектор поляризации при переходе из фазы R в фазу Т. На примере кристаллов PZN-4.5РТ и PZN-8РТ [5–7] с помощью нейтронных и рентгеновских методов исследовались фазовые переходы, индуцированные электрическим полем. Было показано, что в кристаллах PZN-4.5РТ, лежащих дальше от МФГ, вектор поляризации вращается прямо от направления  $[111]$  к  $[001]$  через моноклинную  $M_a$  фазу. В то же самое время в соединениях PZN-8РТ, лежащих ближе к МФГ, вектор сначала следует по направлению R- $M_a$ -Т, а затем скачком идет по новому пути в плоскости, содержащей орторомбическую и тетрагональную полярные оси (то есть R- $M_a$ - $M_c$ -Т) [4, 5, 8]. Хотя существование низкосимметричных моноклинных фаз в сегнетоэлектрической системе со структурой перовскита вблизи МФГ является необычным, авторам работы [9] его удалось объяснить в рамках теории Девоншира для сильно ангармонических кристаллов, для которых важную роль играют члены высоких порядков. Их работа позволила построить новую фазовую диаграмму для сегнетоэлектрических перовскитов, которая включает три разных

<sup>1)</sup> e-mail: kamzin@AK12758.spb.edu

<sup>2)</sup> J. Xu, M. Shi, X. Wu.

типа моноклинных фаз  $M_a$ ,  $M_b$  и  $M_c$  (вектор поляризации лежит в псевдокубической  $\{1\bar{1}0\}$  плоскости для  $M_a$ ,  $100$  – для  $M_b$  и  $\{010\}$  для  $M_c$  фаз. Для обоих кристаллов тетрагональная фаза наблюдалась только в сильных электрических полях  $\sim 10$ – $20$  кВ/см. При понижении электрического поля вектор поляризации вращается от тетрагонального направления  $[001]$  до орторомбического через фазу  $M_c$  и начальное ромбоэдрическое состояние не возникает даже после снятия поля (Т- $M_c$ ). В работе [10] на основании сложных нейтронно-дифракционных измерений была построена Е-Т-фазовая диаграмма для PZN-8РТ кристаллов, которая подтвердила выводы работ [6, 7]. Кроме того, авторы нашли, что система при охлаждении даже в 0 поле (ZFC) не переходит в R фазу, как считалось ранее, а переходит в некоторую неиндефицированную R(X) фазу. Впоследствии существование этой новой R(X) фазы было подтверждено в работах [11, 12].

Несмотря на огромное число работ по нейтронным и рентгеновским исследованиям, посвященным индуцированным фазовым переходам в системе PZN- $x$ РТ и происхождению экстремально высокого пьезоэлектричества на МФГ, в литературе нет единого мнения не только о симметрии возникающих в поле промежуточных фаз, но даже и их числе. Для полного понимания картины, наблюдаемой в электрических полях, необходимы как большее количество исследуемых кристаллов с разными  $x$ , так и различные методы исследований, в том числе и оптические. Об оптических свойствах этих соединений практически нет сведений, за исключением нашей работы [13] и нескольких работ по доменной структуре [14, 15]. В то же время оптические исследования, а именно, измерения оптического пропускания и малоуглового рассеяния света (МРС) [13] 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.

В данной работе мы приводим результаты исследований оптического пропускания на кристаллах PZN-9РТ и PZN-7РТ, лежащих вблизи МФГ, в температурном интервале 273–500 К при разных режимах приложения постоянного электрического поля  $0 < E < 5$  кВ/см.

Монокристаллы PZN-9РТ и PZN-7РТ выращивались нами модифицированным методом Бриджмена в расплаве 50 мол.% PbO [16]. Кристаллы имели ромбоэдрическую симметрию при комнатной температуре. Максимальные размеры кристаллов достигали

30 мм в диаметре и имели длину 28 мм. Кристаллы разрезались на несколько частей толщиной 1–1.5 мм перпендикулярно направлению  $[001]$ . Электрическое поле прикладывалось в направлении  $[001]$ , свет распространялся вдоль  $[100]$ . Температура Кюри для PZN-9РТ  $T_c \sim 443$ – $453$  К, а морфотропного фазового перехода между R(X) и Т фазами  $T_{tr} \sim 333$ – $343$  К. Для PZN-7РТ  $T_c \sim 452$  К,  $T_{tr} \sim 393$  К. Чтобы выяснить влияние электрического поля на последовательность фазовых переходов, мы провели два цикла измерений: 1) изучалась температурная зависимость оптического пропускания при охлаждении кристалла в разных электрических полях (FC), 2) изучалось оптическое пропускание при фиксированных температурах в фазе R(X) 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 (ZFC), после чего нагревался до температуры измерения (ZFH). Температура стабилизировалась и прикладывалось электрическое поле разной амплитуды. Для оптических измерений использовался He-Ne-лазер.

На рис.1 приведены зависимости оптического пропускания ( $I$ ) от электрического поля, измеренные

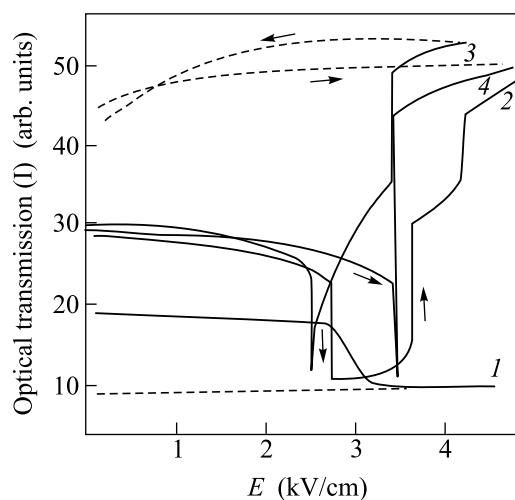


Рис.1. Температурные зависимости оптического пропускания ( $I$ ), снятые при увеличении электрического поля при фиксированных температурах (К), для кристалла PZN-9РТ: 1 – 289, 2 – 320, 3 – 332, 4 – 346

по циклу 2, при некоторых фиксированных температурах в сегнетоэлектрической фазе, близких к  $T_{tr}$ , для кристаллов PZN-9РТ. Из рисунка четко видна эволюция  $I$  в электрическом поле, связанная с индуцированными фазовыми переходами. Здесь необходимо заметить, что изменения  $I$  не связаны с воз-

никновением тетрагональной фазы, так как измерения проводились на достаточно толстых образцах и тетрагональная фаза, возникающая в сильных электрических полях, не могла быть достигнута до разрушения образца. В малых электрических полях оптическое пропускание для всех температур практически неизменно (кривые 1–4). Далее при некотором пороговом поле наблюдается резкое уменьшение пропускания, связанное с индуцированным фазовым переходом в другую фазу, по-видимому,  $M_a$ . Так как из наших оптических измерений невозможно определить симметрию возникающих фаз, то в дальнейшем мы будем использовать обозначения фаз, предложенные в работах [5, 8]. Поле, при котором индуцируется эта фаза, тем меньше, чем ближе температура измерения к температуре морфотропного фазового перехода  $T_{tr}$  (рис.1, кривые 1–3). Уменьшение пропускания при переходе в моноклинную фазу  $M_a$  свидетельствует об увеличении рассеяния света в этой фазе по сравнению с ромбоэдрической  $R(X)$ . Так как рассеяние зависит от отношения размера частицы к длине волны света, то, следовательно, размер рассеивателей (доменов или полярных областей) в фазе  $M_a$  увеличивается. При дальнейшем увеличении поля наблюдается еще один индуцированный фазовый переход в новую фазу, по-видимому, в фазу  $M_c$ . Область существования фазы  $M_a$  тем больше, чем дальше температура измерения от  $T_{rt}$  (кривые 2,3). При температурах, далеких от  $T_{rt}$  (кривая 1), в исследуемых электрических полях мы не наблюдали индуцирования фазы  $M_c$ . Пропускание в фазе  $M_c$  значительно больше, чем в фазах  $M_a$  и  $R(X)$ , что свидетельствует о меньших размерах доменов в этой фазе. Ступенчатое возрастание оптического пропускания с изменением поля при индуцировании фазы  $M_c$  (кривые 2,3) связано, скорее всего, с неоднородностью фазы. При температурах измерения вблизи  $T_{rt}$  область существования фазы  $M_a$  схлопывается и кристалл из ромбоэдрической сразу переходит в фазу  $M_c$  (кривые 3,4). При этом переходе наблюдается резкий минимум оптического пропускания, подтверждающий перколяционный характер индуцированного полем перехода из фазы  $R(X)$  в моноклинную фазу, и возникновение крупномасштабной структуры, обнаруженные нами в работе [13]. Если фазовый переход проходит по перколяционному типу, то средний размер кластера новой фазы на пороге протекания стремится к размеру образца, образуется крупномасштабная неоднородная структура, и фазовый переход должен сопровождаться появлением аномально узкого пика интенсивности МРС и, следовательно, минимумом оптического пропускания [17].

Фазы  $M_a$  и  $M_c$ , индуцированные полем в кристаллах PZN-9PT, остаются стабильными и после снятия поля, о чем свидетельствуют пунктирные линии на кривых 1,3,4, то есть кристалл остается в моноклинной фазе даже после снятия поля. В работе [10] сообщалось, что фаза  $M_a$  остается стабильной при комнатной температуре более двух недель после снятия поля.

Аналогичные зависимости были получены и в кристаллах PZN-7PT. Так же как и в PZN-9PT, в исследуемых электрических полях наблюдалось два индуцированных фазовых перехода. Существенным отличием кристалла PZN-7PT является нестабильность фазы  $M_c$  при снятии электрического поля и переход системы в фазу  $M_a$ . Здесь интересно отметить, что в кристаллах PZN-4.5PT, лежащих дальше от МФГ, чем PZN-7PT, эта фаза  $M_c$  вообще не наблюдалась в электрическом поле ( $R-M_a-T$ ), в то время как в кристаллах PZN-8PT [5, 6] и PZN-9PT (настоящая работа) фаза  $M_c$  ( $R-M_a-M_c-T$ ) оставалась стабильной после снятия поля. Проведенные в данной работе измерения оптического пропускания на кристаллах PZN-7PT показали, что эти кристаллы лежат на границе составов, в которых возможно возникновение в небольших электрических полях второй моноклинной фазы  $M_c$ , но стабильной фазой остается только фаза  $M_a$ .

Используя данные температурной зависимости оптического пропускания в разных электрических полях, полученные в двух циклах измерений (режим FC и режим рис.1), мы построили E-T-фазовые диаграммы для обоих кристаллов. На рис.2 и 3 приведены фазовые диаграммы для PZN-9PT и PZN-7PT, соответственно. Видно, что фазовые диаграммы для обоих кристаллов практически идентичны. На рис.2а и 3а показаны результаты, полученные при FC процессе. При увеличении электрического поля C-T фазовая граница в обоих кристаллах сдвигается к высоким температурам, а T- $M_c$  – к низким. Это указывает на то, что тетрагональная фаза является устойчивой при высоких электрических полях в обоих кристаллах. Как видно из рис.2а и 3а, фаза  $M_a$  не появляется при режиме FC. В работе [10] показано, что эта фаза не возникала при FC режиме и в кристаллах PZN-8PT даже в совсем низких электрических полях  $\sim 0.5$  кВ/см.

Рисунки 2б и 3б обобщают результаты по оптическому пропусканию, полученные при увеличении электрического поля при фиксированных температурах после ZFC. При высоких температурах C фаза переходит в тетрагональную фазу обратимым образом и фазовая граница ведет себя так же, как и на рис.2а

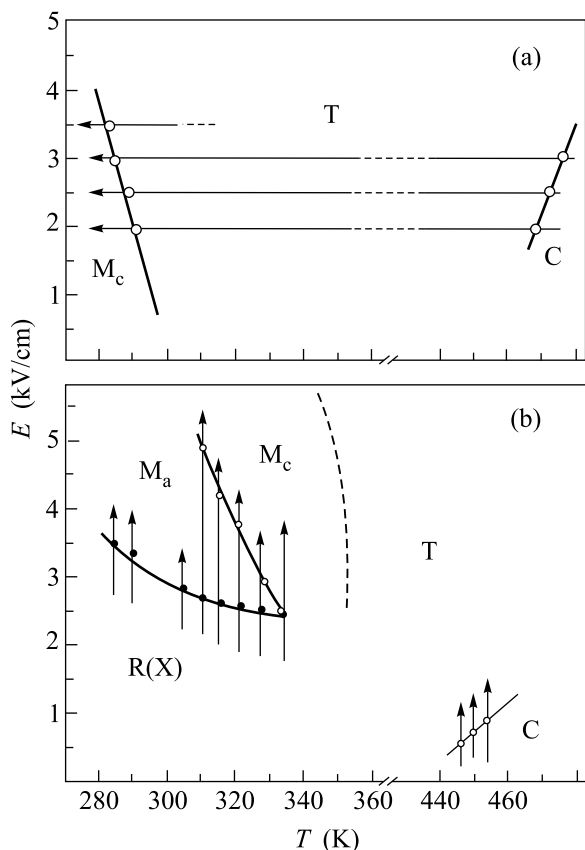


Рис. 2. E-T-фазовая диаграмма для кристалла PZN-9PT, полученная из оптических измерений при FC режиме (a) и при увеличении электрического поля после ZFC (b). Стрелки указывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения. Пунктирная линия соответствует предполагаемой фазовой границе между фазами  $M_c$  и T

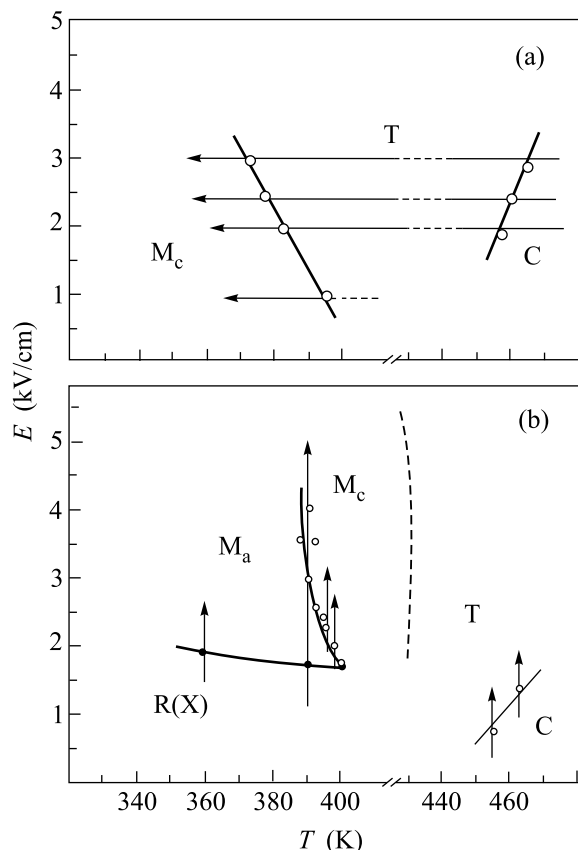


Рис. 3. E-T-фазовая диаграмма для кристалла PZN-7PT, полученная из оптических измерений при FC режиме (a) и при увеличении электрического поля после ZFC (b). Стрелки указывают направление приложения электрического поля. Точки соответствуют температурам переходов и полям, определенным для каждого конкретного измерения. Пунктирная линия соответствует предполагаемой фазовой границе между фазами  $M_c$  и T

и 3а. При низких температурах фаза R(X) необратимым образом переходит в фазу  $M_a$ , которая при более высоких полях трансформируется в фазу  $M_c$ . Заметим, что фазы R(X) и  $M_a$  становятся стабильными, как только температура понижается, причем область существования фазы  $M_a$  в кристаллах PZN-7PT шире, чем в PZN-9PT. По мере приближения температуры к температуре  $T_{rt}$  область существования фазы  $M_a$  схлопывается и кристалл сразу из фазы R(X) при некотором пороговом поле переходит в фазу  $M_c$ . Здесь необходимо отметить разницу в поведении двух кристаллов. Как только в кристалле PZN-9PT возникает фаза  $M_c$ , фазы R(X) и  $M_a$  в нем долго не восстанавливаются и только уже при более высоких полях имеет место  $M_c$ -T-фазовый переход. В то же самое время в кристаллах PZN-7P фаза  $M_c$  не является стабильной после снятия поля, что подтверждает

и почти вертикальная фазовая граница  $M_a$ - $M_c$ , приведенная на рис.3б. Пунктиром на рис.2б и 3б проведена предполагаемая фазовая граница между фазами  $M_c$  и T (подобно приведенной в [10] для состава PZN-8PT).

Таким образом, построены E-T-фазовые диаграммы для составов PZN-9PT и PZN-7PT. Установлена корреляция между индуцированными фазовыми переходами в этих кристаллах и концентрацией  $RbTiO_3(x)$ . Обнаружено, что в кристаллах PZN-9PT фаза  $M_c$  остается основным состоянием кристалла и после снятия электрического поля, тогда как в кристаллах PZN-7PT фаза  $M_c$  является метастабильной и трансформируется в фазу  $M_a$  после снятия поля. Показано, что необратимый фазовый переход R(X)- $M_c$  возможен только в составах с  $x > 7\%$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-02-17835), Академии наук Китая и Шанхайского комитета науки и технологии (грант # 02DJ14041).

1. S.-E. Park and T.R. ShROUT, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
2. J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
3. H. Fu and R.E. Cohen, *Nature (London)* **403**, 281 (2000).
4. B.K. Durbin, E.W. Jacobs, J.C. Hicks et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2848 (1999).
5. B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox et al., *Phys. Rev.* **B65**, 224101 (2002).
6. B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891 (2001).
7. K. Ohwada, K. Hirota, P. Rehrig et al., *J. Phys. Soc. Jap.* **70**, 2778 (2001).
8. R. Guo, L.E. Cross, S.E. Park et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5423 (2000).
9. D. Vanderbilt and M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **B63**, 094108 (2001).
10. K. Ohwada, K. Hirota, P. Rehrig et al., *cond.mat/0207726* (2002).
11. G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing et al., *Phys. Rev.* **B67**, 104102 (2003).
12. P.M. Gehrig, W. Chen, Z.-G. Ye et al., *cond.mat/0304289* (2003).
13. Л. С. Камзина, Ж. Ху, М. Ши et al., *Письма в ЖТФ* **30**, 62 (2004).
14. Y. Uezu, Y. Yamada, K. Fujishiro et al., *Ferroelectrics* **217**, 319 (1998).
15. K. Fujishiro, R. Vloch, Y. Uezu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5246 (1999).
16. J. Xu, S. Fan, B. Lu et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7000 (2002).
17. Л. С. Камзина, А. Л. Корженевский, *Письма в ЖЭТФ* **50**, 146 (1989).