

## Новая моноклинная фаза и упругие эффекты в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

© В.Ю. Тополов, А.В. Турик

Ростовский государственный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: topolov@phys.md.runnet.ru; turik@phys.md.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2001 г.)

Исследуются упругое согласование моно- или полидоменных сегнетоэлектрических фаз  $R3m-P4mm$ ,  $Cm-P4mm$  и  $R3m-Cm$  и релаксация механических напряжений в твердых растворах  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . Обсуждаются причины постоянства оптимальных объемных концентраций доменов-двойников фаз  $P4mm$  и  $Cm$  в окрестности морфотропной фазовой границы на  $x, T$ -диаграмме, а также корреляция между морфотропной границей и межфазными границами — плоскостями нулевых средних деформаций.

На протяжении последних десятилетий центральное место в исследованиях [1–3] структуры и свойств твердых растворов оксидов семейства перовскита  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) занимает проблема сосуществования сегнетоэлектрических (СЭ) фаз в области морфотропного перехода [4–7]. В недавних экспериментальных работах [8–10] установлено существование новой моноклинной СЭ-фазы, пространственная группа симметрии  $Cm$  которой является подгруппой симметрии СЭ-фаз  $R3m$  и  $P4mm$ . Авторами [10] проведены прецизионные структурные исследования ряда керамических составов PZT при различных температурах  $T$  и молярных концентрациях  $x$ , определены области сосуществования фаз, а также представлен фрагмент новой  $x, T$ -диаграммы PZT в окрестности морфотропной фазовой границы (в отличие от традиционных представлений [1–3] в работе [10] под морфотропной подразумевается граница  $Cm-P4mm$ ). Цель настоящей работы состоит в исследовании упругого согласования СЭ-фаз ( $R3m-P4mm$ ,  $Cm-P4mm$  и  $R3m-Cm$ ) и выяснении роли новой фазы  $Cm$  в формировании гетерофазных структур в твердых растворах PZT.

Предполагается, что механически свободный кристалл или отдельный кристаллит керамики PZT испытывает фазовый переход I рода между двумя СЭ-фазами. Оси прямоугольной системы координат ( $X_1X_2X_3$ ) ориентируются параллельно кристаллографическим осям перовскитовой ячейки PZT в параэлектрической фазе  $Pm3m$ . В выбранной системе координат базисные векторы ( $\mathbf{a}; \mathbf{b}; \mathbf{c}$ ) элементарных ячеек  $90^\circ$  доменов — механических двойников фазы  $P4mm$  — параллельны ( $[100]; [010]; [001]$ ) и ( $[010]; [001]; [100]$ ), а их объемные концентрации равны соответственно  $n_t$  и  $1-n_t$ . Фаза  $R3m$  может быть разбита на  $71^\circ (109^\circ)$  домены с базисными векторами элементарных ячеек ( $\mathbf{a}_r; \mathbf{b}_r; \mathbf{c}_r$ ), ориентированными с учетом угла сдвига  $\omega$  вдоль ( $[100]; [010]; [001]$ ); ( $[100]; [0\bar{1}0]; [001]$ ), ( $[\bar{1}00]; [010]; [001]$ ) или ( $[\bar{1}00]; [0\bar{1}0]; [001]$ ). Домены-двойники фазы  $Cm$  с базисными векторами элементарных ячеек ( $\mathbf{a}_m; \mathbf{b}_m; \mathbf{c}_m$ ) и объемными концентрациями  $n_m$  и  $1-n_m$  предполагаются ориентированными с поправкой на угол моноклинности  $\beta$  ячейки вдоль ( $[110]; [\bar{1}10]; [001]$ )

и ( $[011]; [01\bar{1}]; [100]$ ) соответственно. Согласно [11–14], матрицы дисторсий полидоменных фаз  $P4mm$   $\|N_t\|$  и  $Cm$   $\|N_m\|$  и монодоменной фазы  $R3m$   $\|N_r\|$  записываются в виде

$$\begin{aligned} \|N_t\| &= n_t \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} \\ &+ (1-n_t) \begin{pmatrix} \cos \varphi_t & 0 & -\sin \varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_t & 0 & \cos \varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix}, \\ \|N_m\| &= n_m \begin{pmatrix} \eta_a & \eta_{ab} & \eta_{ac} \\ \eta_{ab} & \eta_b & \eta_{bc} \\ \eta_{ac} & \eta_{bc} & \eta_c \end{pmatrix} \\ &+ (1-n_m) \begin{pmatrix} \cos \varphi_m & 0 & -\sin \varphi_m \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_m & 0 & \cos \varphi_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_c & -\eta_{bc} & -\eta_{ac} \\ -\eta_{bc} & \eta_b & \eta_{ab} \\ -\eta_{ac} & \eta_{ab} & \eta_a \end{pmatrix}, \\ \|N_r\| &= \begin{pmatrix} \mu_a & \mu & \mu \\ \mu & \mu_a & \mu \\ \mu & \mu & \mu_a \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Дисторсии перовскитовых ячеек фаз  $\varepsilon_a, \varepsilon_c$  (фаза  $P4mm$ ),  $\eta_a, \eta_b, \eta_c, \eta_{ab}, \eta_{ac}, \eta_{bc}$  (фаза  $Cm$ ) и  $\mu_a, \mu$  (фаза  $R3m$ ) выражаются через параметры ячеек данных фаз и фазы  $Pm3m$ , углы вращения  $\varphi_t = \arccos[2\varepsilon_a\varepsilon_c/(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_c^2)]$  и  $\varphi_m = \arccos[2\eta_a\eta_c/(\eta_a^2 + \eta_c^2)]$  вводятся для учета взаимного вращения кристаллографических осей доменов в плоскости ( $X_1OX_3$ ) вследствие  $\varepsilon_a \neq \varepsilon_c$  и  $\eta_a \neq \eta_c$  соответственно. Анализ упругого согласования СЭ-фаз и формирующихся межфазных границ проводится в рамках концепции плоскости нулевых средних деформаций (ПНСД) [11–13].<sup>1</sup>

Как следует из результатов анализа, представленных в таблице, температурные и концентрационные зависимости параметров ячейки PZT [10] благоприятствуют формированию ПНСД (точки 1–5, 7 на рисунке) или

<sup>1</sup> Применимость данной концепции к твердым растворам PZT была впервые показана нами [14] на примере упругого взаимодействия полидоменных фаз  $P4mm$  и  $R3m$ .

Особенности упругого согласования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 

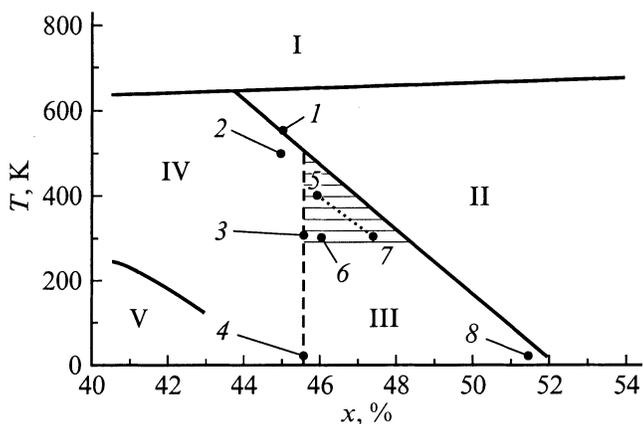
Сосуществующие фазы	$x$	$T, \text{K}$	Точки на рисунке	Оптимальные объемные концентрации доменов, соответствующие упругому согласованию фаз вдоль межфазных границ — ПНСД	Условия существования слабodeформированных межфазных границ (если ПНСД отсутствует)
$P4mm, R3m$	0.45	550	1	$n_{r,\text{opt}} = 0.691$ или $n'_{r,\text{opt}} = 0.309$	—
		500	2	$n_{r,\text{opt}} = 0.698$ или $n'_{r,\text{opt}} = 0.302$	—
$R3m, Cm$	0.45–0.46	300	3	$n_{m,\text{opt}} = 0.700$ или $n'_{m,\text{opt}} = 0.300$	—
		20	4	$n_{m,\text{opt}} = 0.724$ или $n'_{m,\text{opt}} = 0.276$	—
$P4mm, Cm$	0.46	400	5	$n_{r,\text{opt}} = 1; n_{m,\text{opt}} = 1$ или $n'_{r,\text{opt}} = 0; n'_{m,\text{opt}} = 0$	—
		300	6	—	$n_r \rightarrow 1; n_m \rightarrow 1$ или $n'_r \rightarrow 0; n'_m \rightarrow 0$
	0.47–0.48	300	7	$n_{r,\text{opt}} = 1; n_{m,\text{opt}} = 1$ или $n'_{r,\text{opt}} = 0; n'_{m,\text{opt}} = 0$	—
	0.51–0.52	20	8	—	$n_r \rightarrow 1; n_m \rightarrow 1$ или $n'_r \rightarrow 0; n'_m \rightarrow 0$

Примечание. Экспериментальные значения параметров ячеек взяты из работы [10]. Фаза  $R3m$  предполагается всюду монодоменной, а соответствующие базисные векторы элементарной ячейки — ориентированными с учетом угла сдвига  $\omega$  вдоль  $(100)$ ;  $(010)$ ;  $(001)$ .

слабodeформированных межфазных границ (точки 6, 8 на рисунке). Последние могут быть плоскими [12] или коническими [13] поверхностями с достаточно малой кривизной. Внутренние механические напряжения, возникающие в случае слабodeформированных межфазных границ, равны по модулю  $|\sigma_{fg}| \ll c_{fgij}^E |\xi_{ij}^s|$ , где  $c_{fgij}^E$  — модули упругости монодоменного СЭ перовскитового кристалла, измеренные в электрическом поле  $E = \text{const}$ ,  $\xi_{ij}^s$  — спонтанные деформации перовскитовых ячеек сосуществующих фаз. Что же касается межфазных границ — ПНСД, то их ориентации в системе координат  $(X_1X_2X_3)$  определяются в соответствии с формулами [11,12] индексами Миллера  $\{0kl\}$ . Установленное очень слабое изменение оптимальных объемных концентраций доменов-двойников  $n_{r,\text{opt}}$  и  $n_{m,\text{opt}}$  (или соответственно  $n'_{r,\text{opt}}$  и  $n'_{m,\text{opt}}$ ) и существование межфазных границ — ПНСД — при упругом согласовании монодоменной фазы  $R3m$  с полидоменной фазой  $P4mm$  или  $Cm$  (см. точки 1–4 в таблице) характерны для

достаточно узкого концентрационного ( $\Delta x \approx 0.01$ ) и широкого температурного ( $\Delta T > 500 \text{ K}$ ) интервалов. Разбиение фазы  $R3m$  на домены-двойники, независимо от их объемных концентраций, практически не влияет на результаты (см. таблицу): расчетные значения  $n_{r,\text{opt}}$ ,  $n'_{r,\text{opt}}$ ,  $n_{m,\text{opt}}$  и  $n'_{m,\text{opt}}$  изменяются менее чем на 1%, что связано с малостью недиагональных элементов матрицы  $\|N_r\|$  по сравнению с диагональными. Значения  $n'_{r,\text{opt}}$ , соответствующие ПНСД при согласовании фаз  $P4mm$  и  $R3m$ , хорошо коррелируют с оценками [12,14], сделанными с использованием экспериментальных данных по параметрам ячейки керамических составов PZT и PZT + 2 at.% Nd, синтезированных различными методами.

Практическое постоянство оптимальных объемных концентраций доменов (см. точки 1–4 на рисунке и в таблице), по нашему мнению, связано с тем, что параметры перовскитовых ячеек фаз  $Cm$  ( $n_m = 1$ ) и  $P4mm$  ( $n_r = 1$ ) в исследуемых областях значений  $(x, T)$  удовлетворяют условиям  $\xi_{11,Cm}^s \approx \xi_{22,Cm}^s \approx \xi_{rr,P4mm}^s$  ( $r = 1, 2$ ) и  $\beta - 90^\circ < 0.5^\circ$ . Вследствие выполнения этих условий монодоменные фазы  $Cm$  и  $P4mm$  могут упруго согласоваться вдоль ПНСД или слабodeформированных границ (см. точки 5–8 на рисунке и в таблице) при  $(x, T)$ , соответствующих новой морфотропной границе [10]. Ориентации ПНСД, разделяющих вышеуказанные монодоменные фазы, в системе координат  $(X_1X_2X_3)$  близки к  $\{001\}$ . Интересно отметить, что отрезок, соединяющий точки 5 и 7 (см. рисунок) и соответствующий межфазным границам — ПНСД, расположен параллельно морфотропной границе  $Cm$ – $P4mm$ . Такая корреляция между фазовой границей и ПНСД установлена нами впервые и нуждается в дальнейшем экспериментальном исследовании. Взаимное расположение отрезка 5–7 и морфотропной границы  $Cm$ – $P4mm$  в PZT означает, что вблизи данного отрезка границы раздела монодоменных фаз  $Cm$  и  $P4mm$  являются слабodeформированными и соответствующие внутренние механические напряжения  $\sigma_{fg}$  оказываются недостаточными для стимулирования процесса разбиения одной из фаз на домены-двойники. Значения  $\sigma_{fg}$  меняются слабо как при приближении к



Фрагмент  $x, T$ -диаграммы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [10] в окрестности морфотропной фазовой границы. Области стабильности фаз обозначены римскими цифрами I ( $Pm3m$ ), II ( $P4mm$ ), III ( $Cm$ ), IV ( $R3m$ ) и V ( $R3c$ ), область сосуществования фаз  $Cm$  и  $P4mm$  показана штриховкой. Точки 1–8 соответствуют различным вариантам упругого согласования СЭ-фаз, представленным в таблице.

морфотропной границе  $Cm-P4mm$ , так и при удалении от нее (см., например, точку *b* на рисунке). Такое поведение  $\sigma_{fg}(x, T)$ , по-видимому, характерно для всей экспериментально определенной [10] области сосуществования фаз  $Cm$  и  $P4mm$ .

Данные таблицы согласуются с предположениями [10] об активной роли не  $180^\circ$  доменов в релаксации механических напряжений при сосуществовании СЭ-фаз в PZT. Возможности упругого согласования двух моноклинных (несдвоенных) фаз вдоль ПНСД (см. таблицу) представляются достаточно редкими (см., например, [12–14]) и, вероятно, не реализуются в керамических образцах PZT вследствие внутренних механических напряжений, флуктуаций состава и т. п.

Полученные выше результаты интересно сравнить с данными анализа упругого взаимодействия фаз  $m3m$ ,  $mmm$  и  $2/m$  в сегнетоэластическом кристалле KCN [15]. Промежуточная моноклинная фаза  $2/m$  способствует значительной релаксации внутренних механических напряжений при охлаждении трехфазного кристалла. В ходе анализа параметров ячеек кристаллов  $(KBr)_{1-y}(KCN)_y$  установлен оригинальный переход от ромбоэдрической-моноклинной межфазной границы — ПНСД ( $y \leq 0.65$ ) — к деформированной конической границе ( $y \geq 0.70$ ) [15]. Изменение формы межфазной границы согласуется с экспериментальными данными [16] об изменении рода фазового перехода: при возникновении значительных внутренних механических напряжений вследствие увеличения  $y$  в кристаллах  $(KBr)_{1-y}(KCN)_y$  наблюдается фазовый переход II рода. Добавим, что на  $y, T$ -диаграмме  $(KBr)_{1-y}(KCN)_y$  [17] при  $T \leq 100$  К и  $0.60 \leq y \leq 0.90$  наблюдается чередование сегнетоэластических фаз, подобное чередованию СЭ-фаз PZT в окрестности морфотропной границы (см. рисунок): при возрастании  $y$  стабильными последовательно являются ромбоэдрическая, моноклинная и тетрагональная фазы. В ограниченной области ( $y, T$ ) имеет место сосуществование ромбоэдрической и моноклинной фаз или формирование состояний, зависящих от предыстории кристаллов  $(KBr)_{1-y}(KCN)_y$ . Вышеупомянутые результаты работ [15–17] и расчетные данные таблицы указывают на необходимость экспериментального исследования влияния доменной (двойниковой) структуры фазы  $Cm$  и внутренних механических напряжений на фазовый переход  $R3m-Cm$  в твердых растворах PZT.

Представленные в настоящей работе результаты иллюстрируют различные пути релаксации внутренних напряжений при упругом согласовании СЭ-фаз в твердых растворах PZT. Важную роль в осуществлении релаксации напряжений играет фаза  $Cm$ , что подтверждается расчетными данными таблицы. Проведенное нами исследование относится к объемным кристаллическим образцам или отдельным кристаллитам, условия релаксации напряжений в которых при сосуществовании фаз несколько отличаются от аналогичных условий в керамических образцах. Тем не менее особенности изменения

параметров ячеек, их спонтанных деформаций и дисторсий в различных интервалах ( $x, T$ ) остаются важнейшим фактором, определяющим формирование гетерофазных структур и пути релаксации напряжений в них.

## Список литературы

- [1] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Пер. с англ. Мир, М. (1974). С. 126.
- [2] 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). С. 357.
- [3] Keramik / Hrsg. H. Schaumburg, B.G. Teubner. Stuttgart (1994). S. 417.
- [4] В.А. Исупов. ФТТ **22**, 1, 172 (1980).
- [5] W. Wersing, W. Rossner, G. Eckstein, G. Tomandl. Silicat. Ind. **50**, 3–4, 41 (1985).
- [6] М.Ф. Куприянов, Г.М. Константинов, А.Е. Панич. Сегнетоэлектрические морфотропные переходы. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1991). 245 с.
- [7] А.В. Гориш, В.П. Дудкевич, М.Ф. Куприянов, А.Е. Панич, А.В. Турик. Пьезоэлектрическое приборостроение. Т. 1. Физика сегнетоэлектрической керамики. ИПРЖ Радиотехника, М. (1999). С. 159.
- [8] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. **B61**, 13, 8687 (2000).
- [9] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **84**, 23, 5423 (2000).
- [10] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. Phys. Rev. **B63**, 1, 14 103 (2001).
- [11] G. Metrat. Ferroelectrics **26**, 1–4, 801 (1980).
- [12] V.Yu. Topolov, A.V. Turik. Def. Diff. Forum. Pt. A. **123–124**, 31 (1995).
- [13] В.Ю. Тополов, Л.Е. Балонис, А.В. Турик, О.Е. Фесенко. Кристаллография **35**, 3, 755 (1990).
- [14] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки **1**, 72 (1990); Деп. в ВИНТИ 03.03.87, рег. № 1546-B87. Ростов н/Д (1987). 47 с.
- [15] V.Yu. Topolov. Z. Phys. **B100**, 1, 27 (1996).
- [16] K. Knorr, A. Loidl. Phys. Rev. **B31**, 8, 5387 (1985).
- [17] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 5, 405 (1990).