

Промежуточная моноклинная фаза и электромеханические взаимодействия в кристаллах $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

© В.Ю. Тополов, А.В. Турик

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

E-mail: topolov@phys.rnd.runnet.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2001 г.)

Исследовано упругое согласование фаз вблизи морфотропной границы в кристаллах $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, помещенных во внешнее электрическое поле с напряженностью $E \parallel [001]$. На основе экспериментальных полевых зависимостей параметров ячейки моноклинной фазы при $0 \leq E \leq 2 \text{ MV/m}$ проанализированы особенности электромеханического поведения кристаллов с $0.08 \lesssim x \lesssim 0.09$, в которых данная фаза расположена между ромбоэдрической и тетрагональной фазами и может сосуществовать с ними. Впервые установлена и интерпретирована связь между оптимальными объемными концентрациями доменов или двойников в различных двухфазных состояниях.

В последнее десятилетие интенсивно исследуются сегнетоэлектрики и родственные материалы, в которых обнаружены промежуточные фазы. Например, промежуточная сегнетоэлектрическая фаза $3m$ в кристаллах PbZrO_3 [1,2] и твердых растворах $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{ZrO}_3$ [3] термодинамически устойчива в узком интервале температур T при молярной концентрации $x \rightarrow 0$ и сосуществует с одной из соседствующих фаз — параэлектрической $m3m$ или антисегнетоэлектрической mmm . Промежуточная сегнетоэластическая фаза $2/m$ индуцируется гидростатическим сжатием или при термоциклировании [4] в кристаллах KCN , испытывающих фазовый переход первого рода $m3m-mmm$. Фаза $\bar{4}2m$ в $\text{Sr}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ — единственная антисегнетоэлектрическая фаза в кристаллах со структурой типа борацита [5] — индуцируется электрическим полем или механическими напряжениями в двухфазном состоянии $\bar{4}2m-mm2$. Благодаря уникальным пьезо- и диэлектрическим свойствам и в связи с недавним обнаружением промежуточных фаз вблизи морфотропной границы большое внимание привлекают системы сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой типа перовскита $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [6–13], $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PT-PZN) [7,8,14–19] и $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [20,21]. Экспериментально установлено, что промежуточные фазы в данных системах твердых растворов являются моноклинными сегнетоэлектрическими [10,11,17,20,21] и могут сосуществовать с одной из сегнетоэлектрических фаз (тетрагональной $4mm$ или ромбоэдрической $3m$) в определенных интервалах температур T и молярных концентраций x (двухфазные состояния $3m-m$ и $4mm-m$ в кристаллитах керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [12]) или напряженности электрического поля E (что следует из данных [17,18] по кристаллам PT-PZN). Теоретическое исследование особенностей упругого согласования фаз в $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [13] позволило установить связь между фазовыми границами на уточненной x , T -диаграмме [12] и межфазными границами в кристаллитах. Показано, что межфазные гра-

ницы $3m-4mm$, $3m-m$ и $4mm-m$ ориентируются вдоль плоскостей нулевых средних деформаций (ПНСД), обеспечивая снижение до нуля упругой и электрострикционной энергий взаимодействующих фаз. Линия ПНСД, рассчитанная для сосуществующих фаз $4mm$ и m [13], практически параллельна экспериментальной фазовой границе $4mm-m$ на x , T -диаграмме [12]. Такое проявление упругого взаимодействия фаз в $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и экспериментальные данные [17,18] по кристаллам PT-PZN побудили нас проанализировать особенности гетерофазных состояний этих кристаллов вблизи морфотропной границы во внешнем электрическом поле E . Цель данной работы — исследование влияния промежуточной моноклинной фазы на упругое согласование фаз и электромеханические взаимодействия в кристаллах PT-PZN с $0.08 \lesssim x \lesssim 0.09$.

1. Полидоменные (сдвойникованные) фазы и их упругое согласование

Предполагается, что механически свободный кристалл PT-PZN может испытывать фазовый переход первого рода в некоторых интервалах x и E . Ориентации доменов — компонентов механических двойников — задаются базисными векторами (\mathbf{a}_i ; \mathbf{b}_i ; \mathbf{c}_i) элементарных ячеек в прямоугольной системе координат $(x_1x_2x_3)$, оси Ox_j которой параллельны осям перовскитовой ячейки в параэлектрической фазе $Pm3m$. Четыре типа $71^\circ(109^\circ)$ доменов ромбоэдрической фазы описываются базисными векторами ячеек (\mathbf{a}_{ri} ; \mathbf{b}_{ri} ; \mathbf{c}_{ri}) и объемными концентрациями n_{ri} ($i = 1-4$). Векторы (\mathbf{a}_{ri} ; \mathbf{b}_{ri} ; \mathbf{c}_{ri}) ориентируются с учетом углов сдвига ω_r [12,22] перовскитовой ячейки вдоль следующих направлений [23]: ($[100]$; $[010]$; $[001]$) ($i = 1$), ($[\bar{1}00]$; $[010]$; $[00\bar{1}]$) ($i = 2$), ($[0\bar{1}0]$; $[\bar{1}00]$; $[00\bar{1}]$) ($i = 3$), ($[010]$; $[\bar{1}00]$; $[00\bar{1}]$) ($i = 4$). Объемные концентрации n_{ri} определяются через параметры $0 \leq u_r \leq 1$ и $0 \leq g_r \leq 1$ как $n_{r1} = (1 - u_r)(1 - g_r)$, $n_{r2} = (1 - u_r)g_r$, $n_{r3} = u_r(1 - g_r)$ и $n_{r4} = u_r g_r$. Тетра-

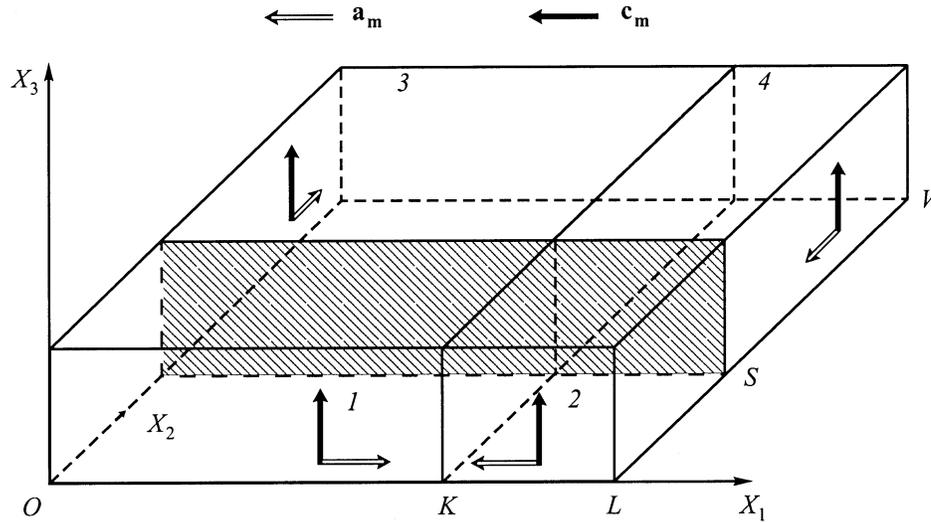


Рис. 1. Схематическое изображение доменной структуры индуцированной электрическим полем $E \parallel [001]$ моноклинной фазы кристаллов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы. $f_m = |OK|/|OL|$ и $v_m = |LS|/|LV|$ — объемные концентрации двойников, сформированных из доменов типов (1;3) и (1;2) соответственно. Заштрихованная область — доменная стенка, параллельная плоскости (010) перовскитовой ячейки.

гональная фаза содержит 90° домены двух типов. Их базисные векторы (\mathbf{a}_{ij} ; \mathbf{b}_{ij} ; \mathbf{c}_{ij}) ориентируются вдоль $([100]; [010]; [001])$ ($j = 1$) и $([010]; [001]; [100])$ ($j = 2$), а объемные концентрации равны n_i и $1 - n_i$ соответственно. Моноклинная фаза предполагается разбитой на домены четырех типов [17] с базисными векторами (\mathbf{a}_{mk} ; \mathbf{b}_{mk} ; \mathbf{c}_{mk}) (рис. 1) и объемными концентрациями n_{mk} , где $\mathbf{c}_{mk} \parallel [001]$ и $k = 1-4$. Объемные концентрации $n_{m1} = f_m v_m$, $n_{m2} = (1 - f_m) v_m$, $n_{m3} = f_m (1 - v_m)$ и $n_{m4} = (1 - f_m) (1 - v_m)$ выражаются через параметры (объемные концентрации механических двойников) f_m и v_m , изменяющиеся в интервале $[0;1]$.

Матрицы дисторсий ромбоэдрической, тетрагональной [13] и моноклинной фаз соответственно имеют вид

$$\|N_r\| = \begin{pmatrix} \mu_a & \mu(2g_r - 1) & \mu(2u_r - 1)(2g_r - 1) \\ \mu(2g_r - 1) & \mu_a & \mu(2u_r - 1) \\ \mu(2u_r - 1)(2g_r - 1) & \mu(2u_r - 1) & \mu_a \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\|N_t\| = n_t \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} + (1 - n_t) \begin{pmatrix} \cos \varphi_t & 0 & -\sin \varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_t & 0 & \cos \varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$\|N_m\| = v_m \begin{pmatrix} \eta_a & 0 & \eta(2f_m - 1) \\ 0 & \eta_b & 0 \\ 0 & 0 & \eta_c \end{pmatrix} + (1 - v_m) \begin{pmatrix} \cos \varphi_{ab} & -\sin \varphi_{ab} & 0 \\ \sin \varphi_{ab} & \cos \varphi_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_b & 0 & 0 \\ 0 & \eta_a & \eta(2f_m - 1) \\ 0 & 0 & \eta_c \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Дисторсии отдельных доменов выражаются через параметры ячеек a_r , ω_r ромбоэдрической фазы, a_t ,

c_t тетрагональной фазы, a_m , b_m , c_m , ω_m моноклинной фазы и a_0 кубической фазы следующим образом: $\mu_a = a_r \cos \omega_r / a_0$, $\mu = a_r \sin \omega_r / a_0$, $\varepsilon_a = a_t / a_0$, $\varepsilon_c = c_t / a_0$, $\eta_a = a_m \cos \omega_m / a_0$, $\eta_b = b_m / a_0$, $\eta_c = c_m / a_0$ и $\eta = a_m \sin \omega_m / a_0$. Углы $\varphi_t = \arccos[2\varepsilon_a \varepsilon_c / (\varepsilon_a^2 + \varepsilon_c^2)]$ и $\varphi_{ab} = \arccos[2\eta_a \eta_b / (\eta_a^2 + \eta_b^2)]$ из формул (2), (3) характеризуют вращение кристаллографических осей [13,24] сопряженных доменов тетрагональной и моноклинной фаз с $\varepsilon_a \neq \varepsilon_c$ и $\eta_a \neq \eta_b$ соответственно. Дальнейший анализ матриц (1)–(3) проводится по формулам [1,24] с целью определения возможностей упругого согласования фаз вдоль ПНСД и соответствующих оптимальных объемных концентраций доменов (например, $n_{t,\text{opt}}$ или $n'_{t,\text{opt}}$ в тетрагональной фазе) или двойников (например, $v_{m,\text{opt}}$ или $v'_{m,\text{opt}}$ в моноклинной фазе).

2. Результаты расчетов и обсуждение

2.1. Плоскости нулевых средних деформаций в двухфазных состояниях. В табл. 1 приведены результаты расчетов оптимальных объемных концентраций различных типов доменов или двойников в двухфазных кристаллах РТ-РЗН вблизи морфотропной границы. Для численных оценок использованы данные по параметрам перовскитовой ячейки, измеренным при комнатной температуре авторами [17] (ромбоэдрическая и моноклинная фазы, $x = 0.08$) и [22] (тетрагональная фаза, $x \approx 0.09$). Анализ экспериментальных данных показывает, что параметры ячейки тетрагональной фазы $a_t = 0.4037$ нм и $c_t = 0.4080$ нм при $E = 0$ [22] хорошо согласуются с параметрами перовскитовой ячейки, оцениваемыми при экстраполяции кривых $a_m(E)$ и $b_m(E)$ из работы [17] к значе-

Таблица 1. Упругое согласование фаз в кристаллах $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, помещенных в электрическое поле $\mathbf{E} \parallel [001]$

Сосуществующие фазы и фиксированные объемные концентрации отдельных типов доменов	x	E , MV/m	Оптимальные объемные концентрации доменов или двойников, соответствующие упругому согласованию фаз вдоль ПНСД
Ромбоэдрическая ($u_r = g_r = 0$), тетрагональная	0.09	0	$n_{t,\text{opt}} = 0.620$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.380$
Ромбоэдрическая ($u_r = g_r = 1/2$), моноклинная ($f_m = 1/2$)	0.08	0 5 10 15 20	$v_{m,\text{opt}} = 0.775$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.225$ $v_{m,\text{opt}} = 0.801$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.199$ $v_{m,\text{opt}} = 0.873$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.127$ $v_{m,\text{opt}} = 0.980$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.020$ $v_{m,\text{opt}} > 1$ или $v'_{t,\text{opt}} < 0$ (отсутствие ПНСД)
Моноклинная, тетрагональная ($v_m = 1, f_m = 1/2$ при увеличении E ; $n_t = 1, f_m = 1/2$ при уменьшении E)	0.08–0.09	0 5 10 15 20 30–35 20 15 10 5 0	Фазовый переход при увеличении E $n_{t,\text{opt}} = 0.438$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.562$ $n_{t,\text{opt}} = 0.461$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.539$ $n_{t,\text{opt}} = 0.519$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.481$ $n_{t,\text{opt}} = 0.588$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.412$ $n_{t,\text{opt}} = 0.762$ или $n'_{t,\text{opt}} = 0.238$ $n_{t,\text{opt}} \approx 1$ или $n'_{t,\text{opt}} \approx 0$ Фазовый переход при уменьшении E $v_{m,\text{opt}} = 0.429$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.571$ $v_{m,\text{opt}} = 0.274$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.726$ $v_{m,\text{opt}} = 0.245$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.755$ $v_{m,\text{opt}} = 0.224$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.776$ $v_{m,\text{opt}} = 0.217$ или $v'_{m,\text{opt}} = 0.783$

Примечание. Расчетные значения $n_{t,\text{opt}}$ и $n'_{t,\text{opt}}$ для ромбоэдрическо-тетрагонального фазового перехода определялись [25] до обнаружения промежуточной моноклинной фазы в РТ–PZN. Сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз в кристаллах РТ–PZN с $x = 0.08$ в некотором интервале E недавно наблюдалось авторами [19], однако из-за отсутствия в литературе экспериментальных зависимостей $a_r(E)$, $\omega_r(E)$, $a_t(E)$ и $c_t(E)$ расчеты $n_{t,\text{opt}}(E)$ и $n'_{t,\text{opt}}(E)$ не проводились.

ниям $a_m(E') = b_m(E') \neq c_m(E')$, которые соответствуют возможности протекания индуцированного моноклинно-тетрагонального фазового перехода. Наши численные оценки, полученные с помощью полиномиальной экстраполяции зависимостей $a_m(E)$ и $b_m(E)$ для кристаллов РТ–PZN с $x = 0.08$, дают $a_m(E') = b_m(E') \approx 0.4030 \text{ nm}$, $c_m(E') \approx 0.4090 \text{ nm}$ и $E' \approx 3.0\text{--}3.5 \text{ MV/m}$. Примечательно, что значения E' практически совпадают с экспериментальными значениями [14] напряженности поля $E'' \approx 2.5\text{--}4.0 \text{ MV/m}$, при которых индуцируется тетрагональная фаза.

Из расчетов оптимальных объемных концентраций доменов или двойников следует, что значения $n_{t,\text{opt}}$, $n'_{t,\text{opt}}$, $v_{m,\text{opt}}$ и $v'_{m,\text{opt}}$ изменяются менее чем на 1% даже при значительных изменениях параметров концентрации u_r , g_r и f_m в интервале $[0;1]$. Практическое постоянство упомянутых оптимальных концентраций связано со слабым влиянием сдвиговых дисторсий перовскитовых ячеек ромбоэдрической и моноклинной фаз на формирование плоских недеформированных межфазных границ. Слабость этого влияния обусловлена недиагональными элементами матриц $\|N_r\|$ и $\|N_m\|$, зависящими от u_r , g_r и f_m (см. (1), (3)) и малыми по модулю по сравнению с диагональными элементами тех же матриц.

Как видно из табл. 1, упругое согласование фаз вдоль ПНСД реализуется при двух значениях оптимальных объемных концентраций, например $n_{t,\text{opt}}$ и $n'_{t,\text{opt}}$. Эти значения определяются в интервале $[0;1]$ из уравнения [1,24] вида

$$\sum_{q=0}^6 a_q n_t^q = 0, \tag{4}$$

где a_q — коэффициенты, выражающиеся через элементы матриц дисторсий (1)–(3). С учетом того, что при индуцированном моноклинно-тетрагональном фазовом переходе с ростом E следует ожидать увеличения объемной концентрации доменов с $\mathbf{P}_{s1} \uparrow \uparrow \mathbf{E} \parallel OX_3$ (при этом объемная плотность энергии электростатического взаимодействия $w_{es,1} = -(\mathbf{P}_{s1}\mathbf{E})$ [26] становится наименьшей), из приведенных в табл. 1 полевых зависимостей следует, что $n_{t,\text{opt}}(E)$ имеет физический смысл и обеспечивает в предельном случае $n_{t,\text{opt}}(E') \rightarrow 1$. В отличие от $n_{t,\text{opt}}(E)$ расчетная зависимость $n'_{t,\text{opt}}(E)$ приводит к лишенному физического смысла результату $n'_{t,\text{opt}}(E') \rightarrow 0$ и не рассматривается в дальнейшем.

2.2. Влияние моноклинной фазы на электромеханические свойства кристаллов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Далее показано, что результаты анализа упругого согласования ромбоэдри-

ческой и моноклинной фаз позволяют объяснить обнаруженные экспериментально особенности [15,17,18,27] электромеханического поведения кристаллов РТ–РЗН с $x = 0.08$ в окрестности $E = E_0 = 1.5 \text{ MV/m}$. Рассчитанные оптимальные концентрации двойников моноклинной фазы $v_{m,\text{opt}} \approx 1$ и $v'_{m,\text{opt}} \approx 0$ (табл. 1) свидетельствуют о значительном упрощении доменной структуры, в результате которого базисные векторы \mathbf{b}_{mk} во всем кристалле ориентируются параллельно одной из осей: OX_1 ($k = 3, 4$) или OX_2 ($k = 1, 2$). Смещения под действием электрического поля $E \geq E_0$ доменных (двойниковых) стенок, параллельных плоскости (010) (рис. 1) и разделяющих двойники с $\mathbf{b}_{mk} \parallel OX_1$ и $\mathbf{b}_{mk} \parallel OX_2$, сопровождаются деформациями, индуцируемыми вследствие реализации неравенства $a_m \neq b_m$ и способными влиять на электромеханические свойства кристаллов. Простейшие оценки, основанные на представлениях [28] об упругих смещениях 90° доменных стенок в кристаллитах сегнетопъезокерамики BaTiO_3 , показывают, что индуцированные при $E \approx E_0$ деформации составляют $\xi_{jk}^i \approx (a_m - b_m)/b_m \approx 0.6\%$ и соизмеримы с экспериментально определенной [27] пьезодеформацией кристалла РТ–РЗН $\xi_{33}(E_0) \approx 0.5\%$. По нашему мнению, вследствие смещений доменных стенок типа $\{100\}$ и последующего упрощения доменной структуры характерные скачки пьезомодуля $d_{31}(E)$ и упругой податливости $s_{11}^E(E)$ кристалла, измеренных резонансным методом [15], наблюдаются именно вблизи $E = E_0$. Вместе с тем при $E \approx E_0$ не наблюдается скачка диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^{\sigma}(E)$ [15], что также связывается с упрощением доменной структуры моноклинной фазы.

Смещения межфазных границ также влияют на пьезоэлектрические свойства кристалла РТ–РЗН. Следуя [16], представим деформацию кристалла вдоль OX_3 , обусловленную смещением (001)-границ вдоль этой же оси, как $\xi_{33,rm}^{\Delta} = z_m \delta_{rm}$, где z_m — объемная концентрация индуцируемой моноклинной фазы, $\delta_{rm} = (c_m - a_r)/a_r$ — коэффициент, зависящий от параметров ячеек сосуществующих фаз, причем во всех доменах базисные векторы $\mathbf{c}_{mk} \parallel OX_3$, а \mathbf{c}_{ri} практически параллельны оси OX_3 . Вклад рассматриваемых смещений в пьезомодуль d_{33} в поле $\mathbf{E} \parallel OX_3$ оценивается по формуле

$$\Delta d_{33,rm} = d \xi_{33,rm}^{\Delta} / dE = (dz_m/dE) \delta_{rm} + z_m (d\delta_{rm}/dE). \quad (5)$$

Отсутствие в литературе экспериментальных данных по кинетике индуцированного ромбоэдрическо-моноклинного фазового перехода, а также электромеханических констант монодоменных моноклинных кристаллов РТ–РЗН затрудняет проведение расчетов по формуле (5). Однако если предположить, что $z_m = 0$ при $E = 0$ и $z_m = 1$ при $E = 2.0 \text{ MV/m}$ (оба условия коррелируют с экспериментальными данными [17,18]), $z_m(E)$ — линейная функция и $a_r(E) = \text{const}$, то удастся получить расчетную полевую зависимость $\Delta d_{33,rm}(E)$ (кривая 1 на рис. 2). Для сравнения приводятся экспериментальные $d_{33,D}(E)$ и $d_{33,P}(E)$ (кривые 2 и 4 на рис. 2)

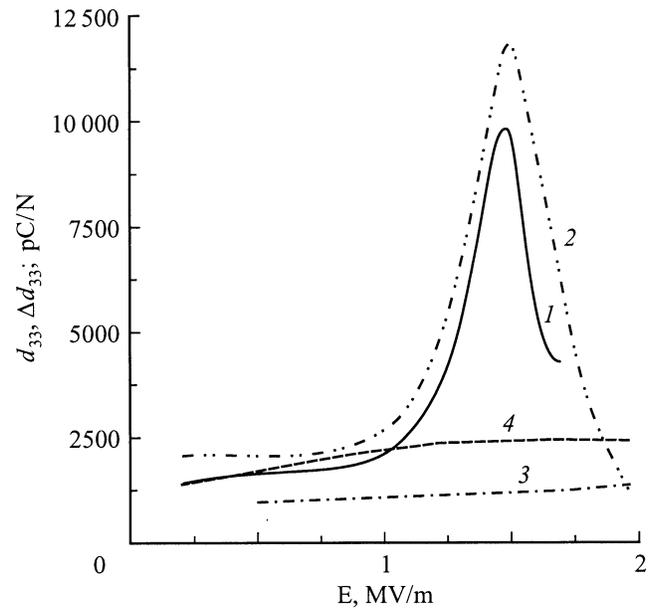


Рис. 2. Расчетные (1,3) и экспериментальные (2,4) полевые зависимости пьезомодуля $d_{33}(E)$ и вклада смещений межфазных границ $\Delta d_{33}(E)$ кристалла $0.08\text{PbTiO}_3-0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: 1 — $\Delta d_{33,rm}(E)$, 2 — $d_{33,D}(E)$ при индуцированном ромбоэдрическо-моноклинном фазовом переходе, 3 — $\Delta d_{33,rr}(E)$, 4 — $d_{33,P}(E)$ в ромбоэдрической фазе. 1 — расчет по формуле (5); 2, 4 — на основе данных [27] и [14] по деформации $\xi_{33}(E)$, измеренной при возрастании напряженности электрического поля; 3 — расчет на основе модельных представлений [16] о смещении доменных стенок (001) в ромбоэдрической фазе, отдельные домены которой характеризуются молярной концентрацией $x_d \neq 0.08$ [25] вследствие флуктуаций состава и других факторов.

и расчетная $\Delta d_{33,rr}(E)$ (кривая 3 на рис. 2) зависимости. Приведенные результаты свидетельствуют о корреляции полевых зависимостей $\Delta d_{33,rm}(E)$ и $d_{33,D}(E)$, а также $\Delta d_{33,rr}(E)$ и $d_{33,P}(E)$. Независимо от симметрии фаз и особенностей доменной структуры вклады $\Delta d_{33,rm}$ и $\Delta d_{33,rr}$ в сильных электрических полях могут достигать 50–90% от измеренных значений пьезомодуля $d_{33,D}(E)$ и $d_{33,P}(E)$ соответственно. Сходство кривых $d_{33,D}(E)$ и $\Delta d_{33,rm}(E)$, (см. кривые 1, 2 на рис. 2) объясняется аналогичной конфигурацией кривых $\xi_{33}(E)$ [27] и $c_m(E)$ [17] или $\delta_{rm}(E)$. Пики рассматриваемых кривых $d_{33,D}(E)$ и $\Delta d_{33,rm}(E)$ вблизи $E = E_0$ обусловлены наибольшим углом наклона кривых $\xi_{33}(E)$ и $c_m(E)$ соответственно. Отметим, что ранее авторами [17] подчеркивалась аналогия полевых зависимостей $\xi_{33}(E)$ и $c_m(E)$, однако при этом не затрагивались пьезоэлектрические и другие свойства кристаллов РТ–РЗН.

Зависимость $\Delta d_{33,rm}(E)$, рассчитанная по формуле (5), становится некорректной при $E > E_0$ из-за неучета вышеупомянутого упрощения доменной структуры в моноклинной фазе, нелинейного характера зависимости $z_m(E)$ и скачка $c_m(E)$. Упрощение доменной структуры

Таблица 2. Связь между оптимальными объемными концентрациями доменов (двойников) и взаимной ориентацией векторов спонтанной поляризации доменов сосуществующих фаз

Условие для оптимальных объемных концентраций	Условие для углов между векторами спонтанной поляризации доменов	Ограничения, налагаемые на индексы Миллера ПНСД	Пределы применимости условий (6)–(9)
(6)	$\alpha \approx (\mathbf{P}_{Mc,a}, \hat{\mathbf{P}}_{Mc,b})$	$h_a \lesssim 1; h_b \ll 1$	Для (6), (7): $300 \leq T \leq 550$ K, $0.45 \leq x \leq 0.46$ (по численным оценкам [13]), $E = 0$
(7)	$\pi/2 - \alpha \approx (\mathbf{P}_{Mc,a}, \hat{\mathbf{P}}_{Mc,c})$	$h_a \lesssim 1; h_c \approx 1/4$	
(8)	$\alpha \approx (\mathbf{P}_{Mc,d}, \hat{\mathbf{P}}_{Mc,e})$	$k_d \lesssim 1; h_e \ll 1$	Для (8), (9): $T \approx 300$ K, $0.08 \leq x \leq 0.09$, $0 \leq E \leq 1.0$ MV/m
(9)	$\pi/2 - \alpha \approx (\mathbf{P}_{Mc,d}, \hat{\mathbf{P}}_{Mc,f})$	$k_d \approx h_f \lesssim 1/4$	

Примечание. Векторы спонтанной поляризации отдельных доменов ромбоэдрической и тетрагональной фаз задаются согласно [7] в перовскитовых осях в виде $\mathbf{P}_{Rh} \parallel [111]$ и $\mathbf{P}_{Tg} \parallel [001]$ соответственно. В моноклинной фазе $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ аналогичный вектор $\mathbf{P}_{Mc,i} \parallel [h_i h_i 1]$ совершает поворот от $[111]$ к $[001]$, где $0 < h_i < 1$. В моноклинной фазе PT-PZN поворот характеризуется следующей последовательностью векторов спонтанной поляризации: $\mathbf{P}_{Mc,d} \parallel [1k_d 1] \rightarrow \mathbf{P}_{Mc,g} \parallel [1k_g 1] \rightarrow \mathbf{P}_{Mc,f} \parallel [h_f 01] \rightarrow \mathbf{P}_{Mc,e} \parallel [h_e 01]$, где $k_d \gg k_g$ и $h_f \gg h_e$.

влияет на упругие, пьезо- и диэлектрические свойства моноклинной фазы, а следовательно, изменяет внутренние механические и электрические поля и условия смещения межфазной границы. Скачок параметра ячейки c_m при $E \approx E_0$ приводит к изменению матричного элемента $N_{m,33}$ в (3) и перераспределению внутренних полей, что также влияет на смещение межфазной границы.

Предположение [18] о сосуществовании моноклинной и тетрагональной фаз в отсутствие электрического поля \mathbf{E} подтверждается расчетными данными из табл. 1. Кроме того, как при прямом, так и при обратном фазовом переходе в широком интервале E межфазные границы могут ориентироваться вдоль ПНСД. При индуцированном переходе в тетрагональную фазу ее монодоменизация (т.е. $n_{t,\text{opt}} \rightarrow 1$) вблизи $E = 3.0$ MV/m также может повлиять на полевые зависимости $d_{33}(E)$ и других электромеханических констант кристалла PT-PZN.

2.3. Сравнение с результатами для твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Проводя сравнение представленных в табл. 1 расчетных данных по ПНСД в PT-PZN с полученными ранее [13] для $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, отметим прежде всего малые (менее 10%) различия в значениях $n_{t,\text{opt}}$ или $n'_{t,\text{opt}}$ для ромбоэдрическо-тетрагонального фазового перехода при $E = 0$. Этот результат объясняется примерным равенством отношений спонтанных деформаций $\xi_{11,t}^s / \xi_{33,t}^s = (\varepsilon_a - 1) / (\varepsilon_c - 1)$ перовскитовых ячеек тетрагональных фаз PT-PZN и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ вблизи морфотропной границы, а также слабым влиянием сдвиговых спонтанных деформаций $\xi_{ik,t}^s = \mu$ ячеек ромбоэдрических фаз на внутренние механические поля. Электрическое поле \mathbf{E} влияет на параметры ячейки a_m и c_m кристаллов PT-PZN [17] и, следовательно, изменяет анизотропию спонтанных деформаций $\xi_{11,m}^s = \eta_a - 1$, $\xi_{22,m}^s = \eta_b - 1$ и $\xi_{33,m}^s = \eta_c - 1$, что в итоге приводит к заметным изменениям значений $v_{m,\text{opt}}$ и $n_{t,\text{opt}}$ или $v'_{m,\text{opt}}$ и $n'_{t,\text{opt}}$ (табл. 1). Полученные по формулам [24] ориентации межфазных границ, являющихся ПНСД в кристаллитах $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [13]

и кристаллах PT-PZN, близки к плоскостям $\{0kl\}$ перовскитовой ячейки, а особенности температурных, концентрационных [10,12] и полевых [17] зависимостей параметров ячейки и доменных структур моноклинных фаз [12,13,17] определяются различными отношениями индексов Миллера k/l .

Соответствующие ПНСД оптимальные объемные концентрации доменов или двойников в окрестности трехфазных точек удовлетворяют условиям

$$n_{t,\text{opt}}(Rh - Tg) \approx n_{m,\text{opt}}(Rh - Mc) \cdot n_{m,\text{opt}}(Tg - Mc), \quad (6)$$

$$n'_{t,\text{opt}}(Rh - Tg) \approx n'_{m,\text{opt}}(Rh - Mc) \cdot n_{t,\text{opt}}(Mc - Tg) \quad (7)$$

для кристаллитов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и

$$n_{t,\text{opt}}(Rh - Tg) \approx v_{m,\text{opt}}(Rh - Mc) \cdot v'_{m,\text{opt}}(Tg - Mc), \quad (8)$$

$$n'_{t,\text{opt}}(Rh - Tg) \approx v_{m,\text{opt}}(Rh - Mc) \cdot n_{t,\text{opt}}(Mc - Tg) \quad (9)$$

для кристаллов PT-PZN.¹ Если оптимальной концентрации $n_{t,\text{opt}}(Rh - Tg)$ поставить в соответствие угол $\alpha = (\mathbf{P}_{Rh}, \hat{\mathbf{P}}_{Tg})$ между векторами спонтанной поляризации отдельных доменов ромбоэдрической и тетрагональной фаз, а правым частям равенств (6) и (8) — углы между векторами спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{Mc,a}$, $\mathbf{P}_{Mc,b}$, ... доменов моноклинной фазы, то можно обнаружить корреляцию между оптимальными концентрациями и взаимным расположением данных векторов (табл. 2). Аналогичная корреляция имеет место при одновременной замене $n_{t,\text{opt}}(Rh - Tg)$ на $n'_{t,\text{opt}}(Rh - Tg)$ из (7), (9) и угла α на $\pi/2 - \alpha$. Примечательно, что приведенные в табл. 2 равенства углов достигаются, несмотря на различные траектории $[111] \rightarrow [001]$, описываемые [7] концами векторов типа $\mathbf{P}_{Mc,a}$ в $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и PT-PZN.

¹ Выражения (6)–(9) представлены в виде $A \approx BC$. В скобках (I–II) указаны двухфазные состояния, где I и II — сосуществующие моно- и полидоменная фазы соответственно, а оптимальные концентрации рассчитаны для определенного типа доменов или двойников фазы II (см. табл. 1 и работу [13]). Сосуществующие фазы для краткости обозначены следующим образом: Mc — моноклинная, Rh — ромбоэдрическая, Tg — тетрагональная.

При этом между термодинамическими параметрами T , x , E и индексами Миллера $h_a, h_b, \dots, h_f, k_d$ устанавливается некоторое соответствие: все перечисленные величины изменяются в достаточно узких интервалах. В целом, обнаруженная корреляция значительно расширяет представления о моноклинной фазе как о мосте [10] между тетрагональной и ромбоэдрической фазами. Однако отсутствие в литературе экспериментальных данных по электрострикционным коэффициентам и спонтанной поляризации монодоменных фаз рассматриваемых твердых растворов при различных T , x и E не позволяет провести подробное исследование этой корреляции.

Наивысшее (пиковое) значение пьезомодуля $d_{33, \text{sup}} \approx 3000 \text{ pC/N}$, зафиксированное недавно при индуцированном ромбоэдрическо-моноклинном фазовом переходе в неупорядоченных кристаллах $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ [9], примерно в 15 раз превышает экспериментальное значение $d_{33, \text{PZT}}^*$ сегнетопьезокерамики [6] и почти в 8 раз больше теоретического значения $d_{33, \text{PZT}}$ монодоменного кристалла [29] того же состава в отсутствие поля. Однако $d_{33, \text{sup}}$ приблизительно в 4 раза ниже максимального значения пьезомодуля $d_{33, \text{max}}$ кристалла PT-PZN с $x = 0.08$ (кривая 2 на рис. 2). Различия пьезомодулей $d_{33, \text{sup}}$, $d_{33, \text{PZT}}^*$ и $d_{33, \text{PZT}}$ обусловлены присутствием моноклинной фазы в образцах, исследованных в [9], и эффектами, связанными с движением межфазных и доменных (двойниковых) границ в поле $\mathbf{E} \parallel \text{OX}_3$. Одна из причин различий $d_{33, \text{sup}}$ и $d_{33, \text{max}}$, возможно, связана с различными упругими податливостями s_{33}^E данных кристаллов вблизи морфотропной границы: даже в слабом поле \mathbf{E} податливость s_{33}^E кристалла PT-PZN [14] примерно в 4 раза превышает s_{33}^E , оцениваемую [30] для монодоменного кристалла $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. Уменьшение s_{33}^E и других компонент тензора упругих податливостей, означающее повышение жесткости кристалла, влияет на смещение межфазных границ [16] в поле \mathbf{E} и способствует снижению вкладов от этих смещений в пьезомодули d_{ij} и другие электромеханические константы. Другая причина различий пьезоэлектрических свойств индуцированных моноклинных фаз состоит в различных путях переориентации вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_{sc} доменов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и PT-PZN [7,17] и находит свое отражение в конфигурациях кривых $d_{33}(E)$ [9] и $d_{33, D}(E)$ (кривая 2 на рис. 2). Из-за недостатка экспериментальных данных по моноклинным фазам пока трудно определить, какая из двух вышеуказанных причин является более весомой. Экспериментальные исследования по этому вопросу, а также по проблеме влияния различных физических факторов на электромеханические свойства гетерофазных твердых растворов PT-PZN и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ представляют самостоятельный интерес.

Таким образом, в настоящей работе были получены следующие результаты.

1) Полевые зависимости параметров ячейки моноклинной фазы кристаллов PT-PZN предопределяют

формирование ромбоэдрическо-моноклинных и моноклинно-тетрагональных межфазных границ, ориентированных вдоль ПНСД в широком интервале напряженностей электрического поля \mathbf{E} . Соответствующие доменные структуры сосуществующих фаз характеризуются оптимальными объемными концентрациями определенных типов доменов или механических двойников, играющих решающую роль в осуществлении полной релаксации внутренних механических напряжений.

2) Обнаруженные в экспериментальных работах особенности поведения пьезомодуля $d_{31}(E)$, упругой податливости $s_{11}^E(E)$ и параметра ячейки $c_m(E)$ моноклинной фазы вблизи $E = 1.5 \text{ MV/m}$ связаны с упрощением доменной структуры кристаллов PT-PZN при индуцированном ромбоэдрическо-моноклинном фазовом переходе. При этом смещения межфазных границ в поле $\mathbf{E} \parallel [001]$ могут вносить значительный вклад Δd_{33} в пьезомодуль d_{33} данных кристаллов, а корреляция между расчетной $\Delta d_{33, \text{rm}}(E)$ и экспериментальной $\Delta d_{33, D}(E)$ зависимостями тесно связана с аналогичной конфигурацией кривых деформации $\xi_{33}(E)$ и параметра ячейки $c_m(E)$ в широком интервале E .

3) Несмотря на симметричные различия доменных структур и различные варианты поворота векторов спонтанной поляризации доменов моноклинных фаз PT-PZN и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, для обеих систем установлена корреляция между оптимальными объемными концентрациями различных типов доменов (двойников) и взаимным расположением векторов спонтанной поляризации отдельных доменов ромбоэдрической, тетрагональной и моноклинной фаз.

Список литературы

- [1] В.Ю. Тополов, Л.Е. Баллонис, А.В. Турик, И.С. Ба, О.Е. Фесенко. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 10, 127 (1992).
- [2] L.E. Balyunis, V.Yu. Topolov, I.S. Bah, A.V. Turik. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 9, 1419 (1993).
- [3] А.С. Тарек, В.Г. Смотраков, А.Т. Козаков, В.А. Демьянченко, О.Е. Фесенко, Н.Г. Леонтьев, И.Г. Сидорцов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 3, 135 (1993).
- [4] F. Schmidt, L. Gruber, K. Knorr. Z. Phys. **B87**, 1, 127 (1992).
- [5] Z.-G. Ye, J.-P. Rivera, H. Schmid. Ferroelectrics **116**, 1-4, 251 (1991).
- [6] 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). 368 с.
- [7] H. Fu, R.E. Cohen. Nature (London) **403**, 6767, 281 (2000).
- [8] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. **B63**, 9, 094 108 (2001).
- [9] L. Bellaiche, A. Garcia, D. Vanderbilt. Phys. Rev. **B64**, 6, 060 103 (2001).
- [10] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. **B61**, 13, 8687 (2000).
- [11] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **84**, 23, 5423 (2000).

- [12] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. *Phys. Rev.* **B63**, 1, 014 103 (2001).
- [13] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. *ФТТ* **43**, 8, 1525 (2001).
- [14] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 4, 1804 (1997).
- [15] D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **85**, 2, 1080 (1999).
- [16] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. *ФТТ* **43**, 6, 1080 (2001).
- [17] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L.E. Cross, Z. Zhong. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 17, 3891 (2001).
- [18] M.K. Durbin, J.C. Hicks, S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **87**, 11, 8159 (2000).
- [19] S. Kim, S.-I. Yang, J.-K. Lee, K. Sun. *Phys. Rev.* **B64**, 9, 094 105 (2001).
- [20] G. Xu, H. Luo, H. Xu, Z. Yu. *Phys. Rev.* **B64**, 2, 020 102 (2001).
- [21] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev.* **B64**, 184 114 (2001).
- [22] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 1-4, 579 (1981).
- [23] S. Wada, S.-E. Park, L.E. Cross, T.R. Shrout. *Ferroelectrics* **221**, 1-4, 71 (2001).
- [24] G. Metrat. *Ferroelectrics* **26**, 1-4, 801 (1980).
- [25] V.Yu. Topolov, Z.-G. Ye. *Ferroelectrics* **253**, 1-4, 71 (2001).
- [26] М. Лайнс, А. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Пер. с англ. Мир, М. (1981). 736 с.
- [27] M.K. Durbin, E.W. Jacobs, J.C. Hicks, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 19, 2848 (1999).
- [28] E.I. Bondarenko, V.Yu. Topolov, A.V. Turik. *Ferroelectrics* **110**, Pt B, 53 (1990).
- [29] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 1-4, 63 (1989).
- [30] V.Yu. Topolov, D. Bolten, U. Böttger, R. Waser. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 5, 711 (2001).