

06

Индукцированный электрическим полем фазовый переход в релаксорной керамике на основе PMN–PT

© М.В. Таланов, О.А. Бунина, М.А. Бунин, И.Н. Захарченко, Л.А. Резниченко

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: tmikle-man@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 июля 2012 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии проанализированы механизмы формирования плато на зависимостях реверсивной диэлектрической проницаемости от величины напряженности внешнего электрического поля в керамическом образце системы $y\text{PZN}-m\text{PMN}-n\text{PNN}-x\text{PT}$ ($x = 0, 3$, $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$). Показано, что в электрических полях, соответствующих аномалии диэлектрической проницаемости, происходит индуцированный фазовый переход из гетерофазного (тетрагонального + псевдокубического) в монофазное (тетрагональное) состояние. При этом наблюдаются значительные деформации тетрагональной ячейки (до 0.1%) и прекращение 90° -ных доменных переключений. Представлена качественная модель формирования наблюдаемой диэлектрической аномалии, основанная на выделении двух процессов, протекающих при увеличении напряженности электрического поля: роста полярных областей тетрагональной фазы и их переключения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 16.513.11.3032.

1. Введение

Материалы на основе твердых растворов (ТР) сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN), или $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) с титанатом свинца (PT), лежащие вблизи морфотропных границ между ромбоэдрической (Rh) и тетрагональной (T) фазами, привлекают неослабевающий практический интерес, обусловленный обнаруженными у этих составов высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и диэлектрических откликов.

Под действием постоянного электрического поля в монокристаллах морфотропных ТР PMN–PT и PZN–PT может происходить индуцированный переход в Т фазу, сопровождающийся появлением макроскопической доменной структуры и аномалиями диэлектрических и деформационных свойств в окрестности перехода [1,2]. Одной из таких аномалий, механизм формирования которой не выяснен, является плато на зависимости относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) от величины напряженности постоянного электрического поля (E) монокристалла 0.92PZN-0.08PT [2]. Платообразные участки на зависимостях $\epsilon/\epsilon_0(E)$ обнаружены также нами в керамиках ТР на основе многокомпонентной системы $y\text{PZN}-m\text{PMN}-n\text{PNN}-x\text{PT}$ с концентрациями $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$ [3]. В соответствии с фазовой диаграммой этой системы указанный интервал концентраций соответствует морфотропной области [4].

С целью выяснения причин образования плато на зависимостях $\epsilon/\epsilon_0(E)$ в настоящей работе выполнен комплекс экспериментальных исследований, включающий изучение изменений относительной диэлектрической проницаемости керамики и профилей рентгendifракци-

онных рефлексов под действием постоянного электрического поля, а также измерения потенциала и свойств поверхности на атомно-силовом микроскопе (АСМ).

2. Объекты, методы получения и исследования образцов

Объектом настоящего исследования являются керамические образцы ТР системы $y\text{PZN}-m\text{PMN}-n\text{PNN}-x\text{PT}$ с концентрациями $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$, характеризующиеся как сегнетоэлектрики-релаксоры, поскольку в них обнаружен размытый максимум диэлектрической проницаемости со сдвигом в сторону более высоких температур при увеличении частоты измерительного электрического поля [5]. Образцы приготовлены двухстадийным твердофазным синтезом с привлечением колумбитного метода [6] с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Измерения реверсивной относительной диэлектрической проницаемости (диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом переменном электрическом поле при наличии сильного смещающего) $\epsilon/\epsilon_0(E)$ неполяризованных образцов выполнены при комнатной температуре при частоте переменного измерительного электрического поля ($U_{AC} = 1\text{ V}$) 1 kHz на стенде, включающем LCR-meter Agilent 4263B. Измерения проводились при реверсивном изменении напряженности смещающего поля в интервале $(-15 \div +15)\text{ kV/cm}$.

Рентгеновские дифракционные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-7 (CoK_α -излучение), снабженном специальной приставкой, позволяющей проводить измерения при одновременной подаче на образец постоянного электрического поля. Рентгенограммы ре-

гистрировались сканированием с шагом 0.02 deg и временем счета импульсов 10 s в каждой точке. Электрическое поле прикладывалось перпендикулярно рабочей поверхности образца и изменялось с шагом $\cong 1$ kV/cm. Для того чтобы минимизировать механические напряжения в поверхностном слое, перед измерениями поверхность образца подвергалась термообработке при температуре 300°C. Время выдержки до начала регистрации рентгенограммы после подачи или изменения электрического поля составляло 15 min в каждой точке.

Измерения электрического потенциала поверхности выполнены на коммерческом ACM Veeco Multimode VS, контроллер Nanoscope V Digital Instruments методом зонда Кельвина в полуконтактном режиме (Intermittent contact, или tapping mode) по обычной двухпроходной методике: в первом проходе определялся рельеф, во втором измерялся потенциал при постоянной высоте зонда (40 nm) над поверхностью (lift mode). Зонд MESP (Si : As, покрытие Co/Cr, 1 N/m), напряжения смещения в диапазоне (-4 ÷ +6) V прикладывались к зонду. Нижняя посеребренная поверхность образца, приклеенная проводящим клеем к площадке сканера, находилась под нулевым потенциалом. Топография ($z(x, y)$), топографический контраст), потенциал поверхности и фаза сигнала ($\phi(x, y)$, фазовый контраст) регистрировались одновременно, причем $\phi(x, y)$ в двух вариантах — для „обычной“ топографии и в режиме lift mode. Сравнение $z(x, y)$ и $\phi(x, y)$ используется для разделения вкладов в действующие на поверхности силы, например из-за различий в фазовом составе вещества, неоднородностей химического состава микроучастков поверхности, наличия поверхностных (адгезия, трение) либо дальнедействующих сил [7–10]. Если изображения $z(x, y)$ и $\phi(x, y)$ соответствуют друг другу, то такое же можно полагать и для вкладов в силу, действующую на зонд со стороны образца. Несовпадение этих картинок дает основания судить о наличии разных фаз вещества на поверхности, микрон неоднородностях химического состава, об особых вкладах, например, от электрических сил.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Диэлектрическая аномалия

На рис. 1 приведена зависимость реверсивной относительной диэлектрической проницаемости изучаемого образца. При первоначальном увеличении E на кривой $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ не наблюдается выраженных аномалий. При последующем уменьшении поля до нуля $\varepsilon/\varepsilon_0$ монотонно уменьшается и в нулевом поле возвращается к первоначальному значению. Последующая подача поля в противоположном направлении приводит к тому, что в полях $E < 3$ kV/cm наблюдается резкий спад $\varepsilon/\varepsilon_0$, характерный для материалов на основе сегнетоэлектриков-релаксоров [2], и связанный, возможно, с процессами

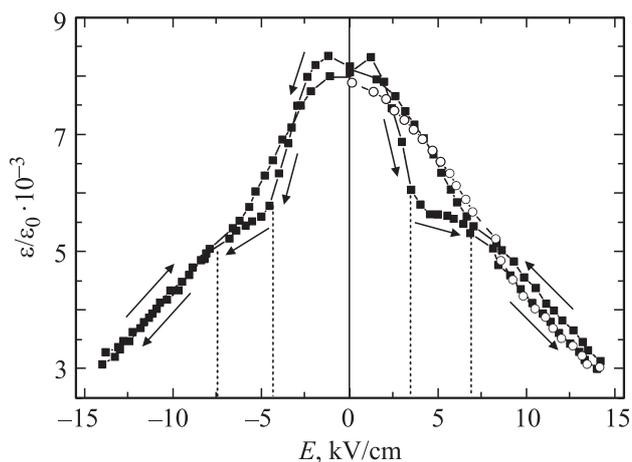


Рис. 1. Зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$, полученная при частоте измерительного электрического поля 1 kHz. Первоначальный ход $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ обозначен белыми кружками. Диапазон значений E , соответствующих обнаруженной аномалии, отмечен пунктирными линиями.

зародышеобразования или роста полярных областей. Дальнейшее повышение E в интервале (3 ÷ 7) kV/cm приводит к образованию плато на кривой $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$. В полях выше 7 kV/cm зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ претерпевает практически линейный спад. Реверсивное уменьшение поля сопровождается монотонным увеличением $\varepsilon/\varepsilon_0$ до значений, близких к начальным.

3.2. Фазовый состав

3.2.1. Рентгеновская дифракция. Для понимания процессов переключения и возможных изменений фазового состава образца при наложении внешнего электрического поля, которые могут привести к формированию диэлектрической аномалии, нам понадобилось уточнить исходный фазовый состав образца в нулевом поле.

Результаты расшифровки мультиплетной структуры рентгенодифракционных рефлексов 200 и 002 приведены на рис. 2 и в таблице. Ввиду отсутствия отчетливого расщепления рефлексов для выявления симметрии фаз профильные данные обработаны в программном комплексе WinPLOTTR с аппроксимацией функцией распределения псевдо-Войгта; во всех случаях получен фактор сходимости расчетных и экспериментальных профилей не хуже 5 wt%. Наилучшая сходимость получена в предположении тетрагональной симметрии элементарной ячейки.

Рефлекс 200 в тетрагональной фазе расщепляется на две компоненты: 200 и 002. Компонента 200 образована отражением от кристаллографических плоскостей (200) и (020) с одинаковыми межплоскостными расстояниями; вклад в это отражение вносят только те кристаллиты, у которых неполярные оси [100] и [010] ориентированы перпендикулярно поверхности образца. Компонента

рефлекса 002 образована отражением от кристаллографических плоскостей (002), и вклад в это отражение вносят кристаллиты, у которых перпендикулярно поверхности ориентированы полярные оси [001]. Для изотропного поликристаллического образца отношение интенсивностей компонент рефлекса $I(200)/I(002) = 2$. Аналогично рефлекс 220 тетрагональной фазы расщепляется на две компоненты 022 и 220; первая из них образована отражениями от кристаллографических плоскостей (202) и (022), вторая — от плоскости (220). Соответственно в изотропном образце отношение интенсивностей $I(022)/I(220) = 2$. Найденные из анализа профилей экспериментальные величины отношений интегральных интенсивностей рефлексов при нулевом поле равны: 2.2 — для рефлекса 200 и 2.3 — для 220 (таблица), что вполне соответствует расчетным значениям. Это свидетельствует об отсутствии в образце начальной преимущественной ориентации кристаллитов, которая могла бы возникать в результате действия

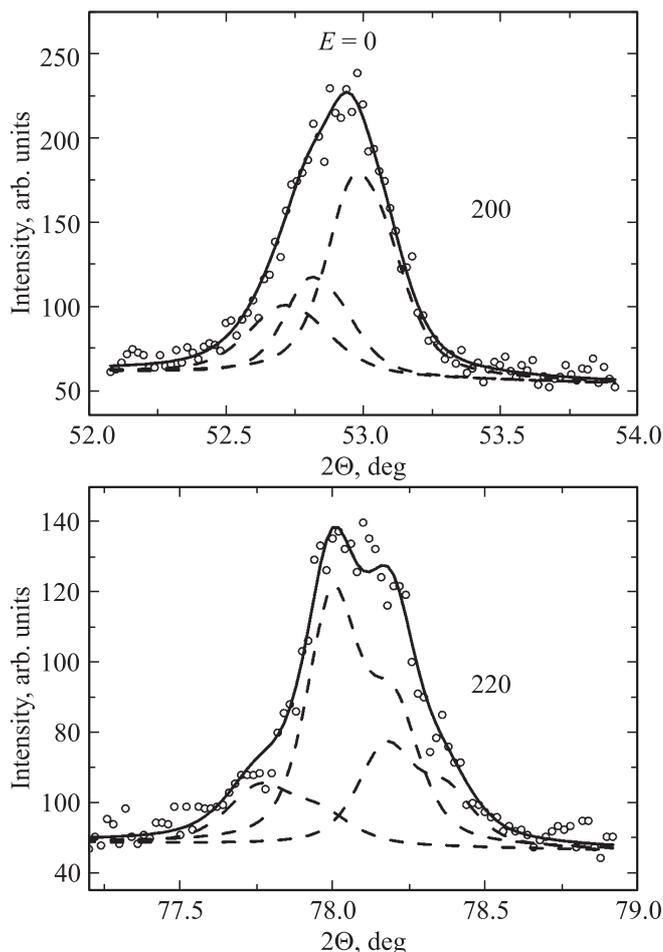


Рис. 2. Рефлексы 200 и 220 в отсутствие электрического поля: точки — экспериментальные данные; сплошная кривая — суммарный расчетный профиль; пунктирные кривые — разделенные компоненты мультиплета. Малоугловой хвост на профилях объясняется рефлексами 200 и 220 псевдокубической κ -фазы.

Результаты аппроксимации профилей рефлексов 200 и 220 при нулевом поле

200					
hkl	$2\Theta_{\max}$	Integrated intensity, arb. units	Width FWHM, deg.	Lattice parameters, Å	
200_{κ}	52.6883	18.26	0.3059	4.031	a_{κ}
002_{Γ}	52.795	20.77	0.2185	4.024	c
200_{Γ}	52.9614	46.34	0.2391	4.012	a_{Γ}
220					
220_{κ}	77.758	7.92	0.2512	4.031	a_{κ}
022_{Γ}	78.0	28.03	0.2013	4.028	c
220_{Γ}	78.173	12.08	0.2163	4.013	a_{Γ}

механических напряжений в его поверхностном слое. Параметры ячейки Т фазы в отсутствие поля равны, соответственно $c_{\Gamma} = 4.026(2)$ Å и $a_{\Gamma} = 4.013(2)$ Å.

Кроме тетрагональной образец содержит еще одну фазу (κ -фазу), которая, предположительно, может быть либо Rh, либо фазой, разделяющей Rh и Т области фазовой диаграммы системы [11,12]. Присутствие κ -фазы обуславливает наличие малоуглового „хвоста“ на обоих рефлексах (рис. 2), который воспроизводится при различных режимах повторной записи и наблюдался также ранее [3,4] в ТР этого же состава. Ввиду недостаточной контрастности эксперимента симметрию κ -фазы определить не удалось, поэтому параметр ее решетки определен в псевдокубическом (psC) приближении: $a_{\kappa} = 4.032(2)$ Å. Сравнение ширины рефлексов, соответствующих Т и Rh фазам, указывает то, что области когерентного рассеяния Т фазы в среднем могут иметь меньшие размеры. Объемная доля κ (psC)-фазы в образце, условно оцененная как отношение суммы интегральных интенсивностей соответствующих ей компонент $(I_{200} + I_{220})_{\kappa}$ к сумме интегральных интенсивностей мультиплетов 220 и 220: $\sigma = (I_{200} + I_{220})_{\kappa} / \Sigma(I_{200} + I_{220})$, приблизительно равна 20%.

3.2.2. АСМ-измерения. Для получения сведений о фазовом составе исследовавшегося образца сравнивались АСМ-изображения топографии и фазы сигнала (рис. 3). При изменении смещения на зонде топография поверхности остается одинаковой, а фазовый контраст плавно изменяется, и поэтому на рис. 3 он показан только для двух значений U_{tip} : 0 V и +4 V.

Рисунок фазового контраста поверхности (рис. 3, b) отличается от топографии (рис. 3, a) и представляет собой сложное чередование темных и светлых областей при изменении фазового угла ϕ в диапазоне до 240° . Несходство изображений топографии и фазы и большой разброс величин $\phi(x, y)$ для темных и светлых областей позволяет полагать, что в образце есть не менее двух типов участков поверхности, существенно различающихся

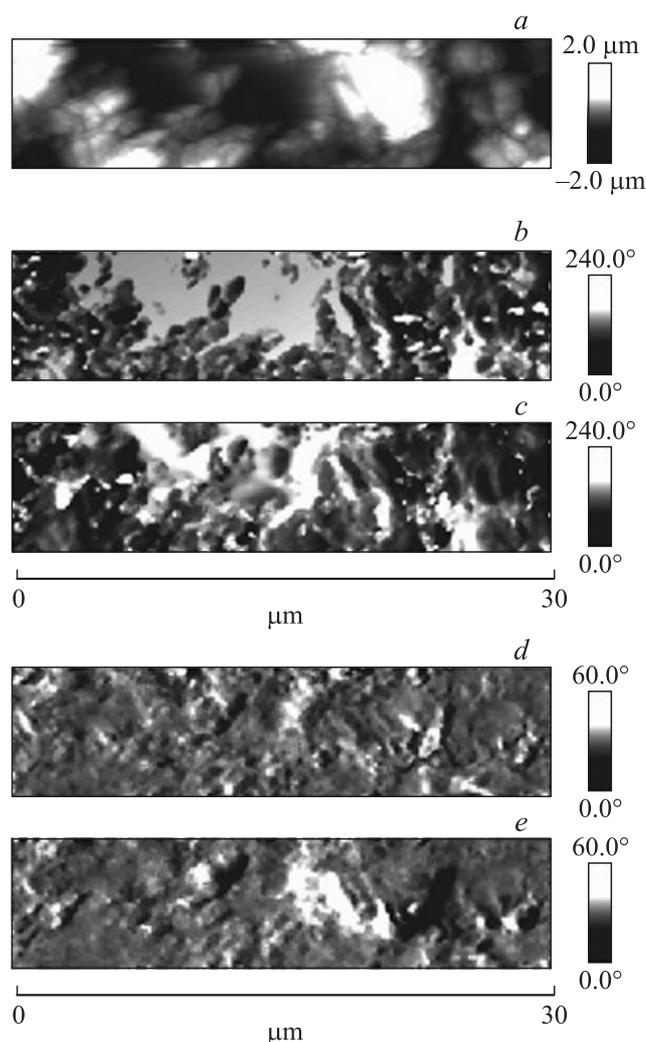


Рис. 3. АСМ-изображения топографии поверхности и фазового контраста. (а) — топография, (b,c) — фазовый контраст на поверхности: b — $U_{\text{tip}} = 0 \text{ V}$, c — $U_{\text{tip}} = +4 \text{ V}$; (d,e) — фазовый контраст в lift mode на высоте 40 nm от поверхности: d — $U_{\text{tip}} = 0 \text{ V}$, e — $U_{\text{tip}} = +4 \text{ V}$ (e).

ся по своим характеристикам. Причина различий становится понятней из сравнения структуры изображений $\phi(x, y)$ при изменении от $U_{\text{tip}} = 0 \text{ V}$ (в разделе 4 они понадобятся для анализа потенциала образца). Плавное изменение структуры рисунка при подаче смещения на зонд (рис. 3, b, c) свидетельствует о том, что контраст формируется каким-то одним свойством, плавно зависящем от изменяющегося электрического поля. Это подтверждают изображения фазового контраста $\phi_{\text{lm}}(x, y)$ в режиме lift mode (рис. 3, d), при высоте зонда 40 nm над поверхностью (в тех же условиях, что и потенциал на рис. 8, c, см. ниже, раздел 3.4). Основной вклад в $\phi_{\text{lm}}(x, y)$ вносят дальнедействующие электрические силы, поскольку на этом расстоянии вклад от близкодействующих поверхностных ван-дер-Ваальсовых сил уже мало влияет на контраст фазового сигнала АСМ [10]. Из сравнения изображений, соответствующих одинаковым

U_{tip} , (т.е. 3, b с 3, d и 3, c с 3, e), следует, что на $\phi(x, y)$ влияет изменение внешнего электрического поля. Из сравнения с рис. 3, a следует, что это также не обусловлено структурой поверхности. Поскольку нет оснований считать, что химический состав образца может быть неоднороден на уровне $\sim 1 \mu\text{m}$, наиболее вероятной причиной различия изображений $z(x, y)$ на рис. 3, a и $\phi(x, y)$ на рис. 3, b (и 3, c) является разный фазовый состав вещества на поверхности. Это соответствует результату, полученному выше из измерений рентгеновской дифракции о сосуществовании нескольких типов областей в исследованном керамическом образце.

4. Индуцированные полем структурные изменения

Для выявления процессов 90° переключений в Т фазе и обнаружения возможных индуцированных электрическим полем фазовых переходов как вероятных причин образования плато на зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ были проанализированы изменения профильных характеристик рефлекса 200 (рис. 4). Рентгендифракционные данные получены при одновременной подаче поля на образец в таком же режиме, при котором диэлектрическая аномалия выражена наиболее четко (рис. 1).

Относительная интенсивность компоненты 002 к общей интегральной интенсивности всего мультиплета характеризует объемную долю кристаллитов, полярные оси [001] которых ориентированы вдоль электрического поля. Соответственно относительная интегральная интенсивность компоненты 200 $\kappa(\text{psC})$ -фазы к общей интегральной интенсивности всего мультиплета характеризует объемную долю $\kappa(\text{psC})$ -фазы. Изменения относительных интенсивностей рефлексов Т и $\kappa(\text{psC})$ -фаз I_R приведены на рис. 5. Начиная с поля напряженностью $E = 1.8 \text{ kV/cm}$, наблюдается увеличение объемной доли кристаллитов, полярные оси [001] которых ориентированы вдоль поля — формирование и рост с-доменов. В интервале напряженностей $E = (1.8 \div 3.6) \text{ kV/cm}$ этот процесс происходит только за счет уменьшения объемной доли кристаллитов, оси [001] которых ориентированы перпендикулярно полю (90° -ные переключения); объемная доля $\kappa(\text{psC})$ -фазы при этом не изменяется. Дальнейший рост напряженности поля приводит к уменьшению объемной доли $\kappa(\text{psC})$ -фазы; малоугловой „хвост“ рефлекса 002 уменьшается и при значении $E = 6.3 \text{ kV/cm}$ относительная интенсивность компоненты 200 κ убывает до нуля. Наблюдаемые изменения интенсивности профилей свидетельствуют об индуцированном электрическим полем фазовом переходе из $\kappa(\text{psC})$ -фазы в тетрагональную. Переход сопровождается интенсивным разрастанием полярных областей тетрагональной фазы. Возникающие в результате механические напряжения в области напряженностей поля $E = (4.5 \div 6.3) \text{ kV/cm}$ (пунктирные границы на рис. 5) препятствуют доменным переключениям $[100] \rightarrow [001]$

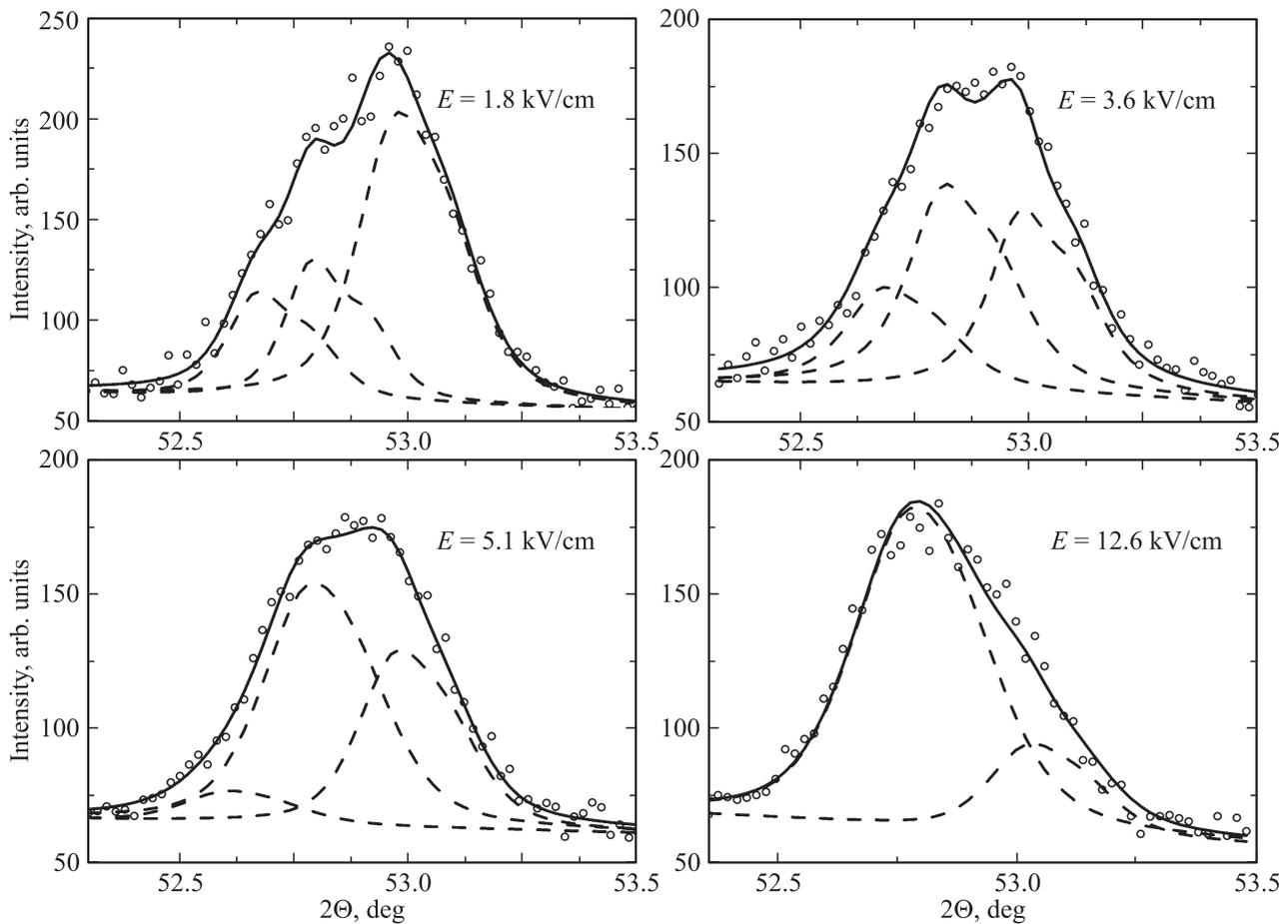


Рис. 4. Рефлекс 200 при различных значениях напряженности электрического поля. С увеличением поля до значения 3.6 kV/cm интенсивность компоненты 002 тетрагональной фазы увеличивается за счет компоненты 200 (90°-ные переключения), а затем — за счет индуцированного фазового перехода из псевдокубической κ -фазы в тетрагональную.

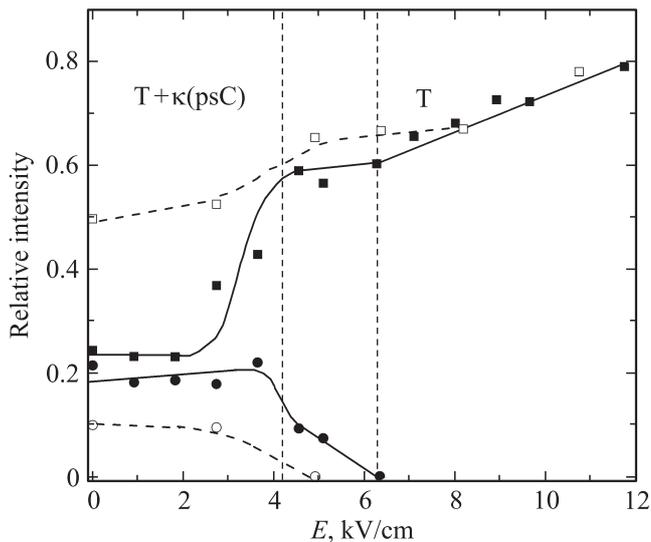


Рис. 5. Зависимость относительных интегральных интенсивностей I_R рефлексов тетрагональной и псевдокубической фаз от напряженности электрического поля. Квадраты — рефлексы 002 тетрагональной фазы; кружки — рефлексы 200 κ -фазы. Заполненные символы соответствуют прямому ходу, открытые — обратному.

(плато на рис. 5). Для полей от $E = 6.3$ kV/cm и выше аппроксимация профиля в предположении трех линий приводит к нулевому значению интенсивности компоненты 200 κ (psC)-фазы.

При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля продолжается процесс 90°-ных переключений и в тетрагональной фазе интенсивность рефлекса 002 увеличивается, но уже только за счет уменьшения компоненты 200 (переключения $[100] \rightarrow [001]$), что проявляется в уменьшении наклона кривой $I_R(E)$ (рис. 5).

На рис. 6 приведены зависимости параметров решетки тетрагональной и κ (psC)-фаз от напряженности электрического поля.

Из сравнения изображенных зависимостей на рис. 5, 6 можно видеть, что параметр c тетрагональной ячейки не изменяется, если напряженность внешнего поля E недостаточна для индуцирования фазового перехода κ (psC)–T. При полях $E = (3.6 \div 6.3)$ kV/cm (пунктирные границы на рис. 6 и 7) происходит индуцированный переход и тетрагональная ячейка деформируется вдоль направления электрического поля. Параметр a_κ увеличивается либо вследствие механических напряжений, либо

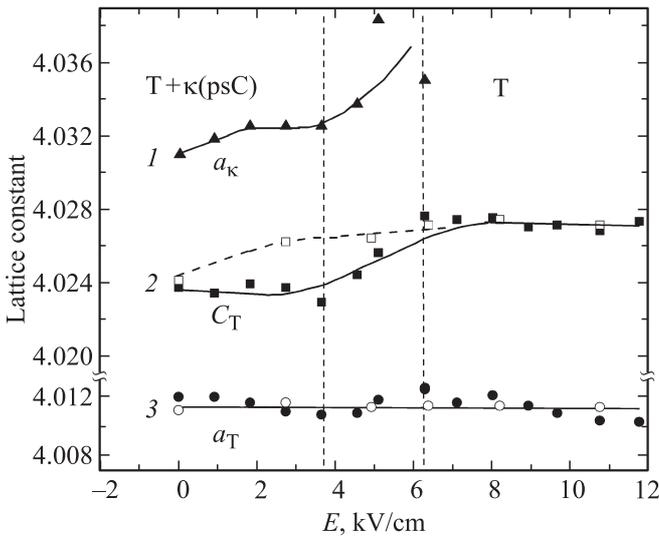


Рис. 6. Зависимость параметров решетки от напряженности электрического поля: 1 — параметр a_k псевдокубической фазы; 2, 3 — параметры c_T и a_T тетрагональной фазы. Заполненные символы соответствуют прямому ходу, открытые — обратному.

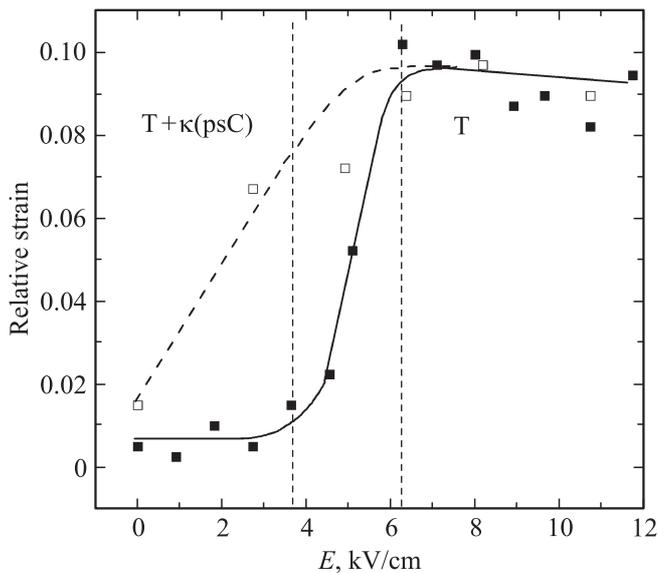


Рис. 7. Зависимость относительной продольной деформации тетрагональной ячейки в направлении [001] (в процентах) от напряженности электрического поля. Заполненные символы соответствуют прямому ходу, открытые — обратному.

деформаций полярной фазы в направлении поля. При высоких полях, достаточных для полного переключения κ (psC)-фазы в тетрагональную, вновь возникающие переключения $[100] \rightarrow [001]$ способствуют уменьшению механических напряжений, и параметр c перестает изменяться (рис. 6).

На рис. 7 приведена зависимость относительной продольной деформации T ячейки от напряженности электрического поля: $\varepsilon = (c - c_0)/c_0$, где $c_0 =$ параметр

решетки при нулевом поле. Максимальная величина деформации составляет 0.1%, что сравнимо со значением, найденным ранее для монокристалла 0.92PZN–0.08PT в таких же полях [13].

4.1. Индуцированные полем изменения потенциала поверхности

Результаты измерений $V_s(x, y)$ потенциала поверхности изображены на рис. 8 для двух значений U_{tip} : 0 V и +4 V, причем последнее выбрано как имеющее наиболее характерный вид.

Для $U_{tip} = 0$ (рис. 8, a) рельеф $V_s(x, y)$ формируют области, потенциалы которых находятся в интервале от ~ -100 mV до $\sim +100$ mV. При этом усредненный по поверхности потенциал близок к нулю. При увеличении смещения U_{tip} на поверхности возникают макроскопические полярные области (рис. 8, b) с характерными размерами от $\sim 10 \mu\text{m}$ ($V_{s,max} \sim 500$ mV–1 V) до $\sim 1 \mu\text{m}$ ($V_{s,max} \sim 100$ mV) (рис. 8, c); их положение не обязательно соответствует деталям рельефа на рис. 3, a.

Полярные области различаются не только размером и величиной потенциала, но и разной его зависимостью от внешнего поля. V_s малых областей ($V_{s,max} \sim 100$ mV) и их зависимость от U_{tip} близка к линейной. V_s большой области ($V_{s,max} \sim 500$ mV–1 V) не изотропен и по-разному зависит от U_{tip} в продольном и поперечном сечениях: при смещении ($U_{tip} = 2$ V) область разделяется на два участка примерно равной площади, причем потенциал одного из них при уменьшении U_{tip} спадает быстро, второго — медленно. Кроме того, большой

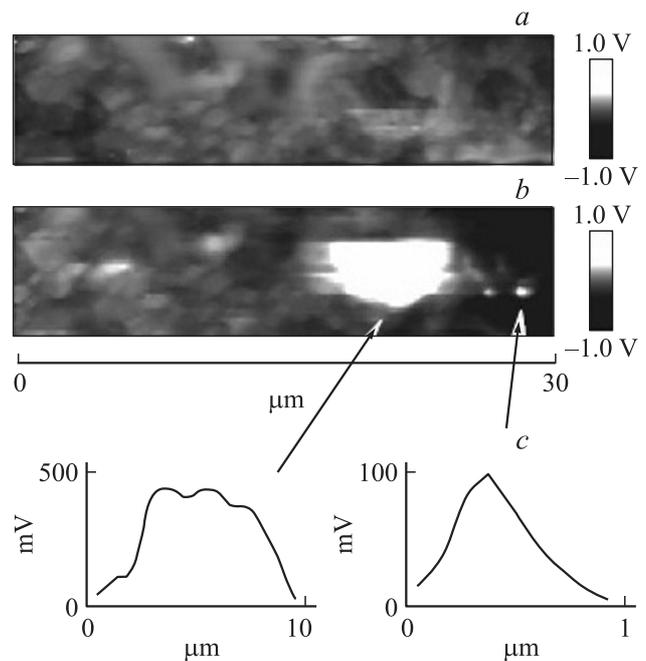


Рис. 8. Потенциал поверхности образца: a — $U_{tip} = 0$ V, b — $U_{tip} = +4$ V. c — профили поверхностного потенциала характерных полярных областей.

области на рис. 8, *b* соответствует резкая особенность фазового изображения в правой части рис. 3, *e*. Все это позволяет полагать, что строение большой полярной области на рис. 8, *b* может быть связано с особенностями переключения электрических свойств образца.

5. Заключение

Исследованный керамический образец ТР системы $y\text{PZN}-m\text{PMN}-n\text{PNN}-x\text{PT}$ с концентрациями $y = 0.0982$, $m = 0.4541$, $n = 0.1477$, $x = 0.3$ в основном содержит тетрагональную фазу и дополнительную фазу $\kappa(\text{psC})$, параметры которой определены в псевдокубическом приближении. В отсутствие поля объемное содержание $\kappa(\text{psC})$ -фазы составляет приблизительно 20%. Под действием постоянного электрического поля происходит индуцированный переход из гетерофазного ($T + \kappa(\text{Psc})$) в монофазное состояние (T). Возникающие при этом механические напряжения препятствуют 90° -ным доменным переключениям, и в диапазоне напряженностей поля $E = (3.6 \div 6.3) \text{ kV/cm}$ эти переключения прекращаются. Прекращение переключений наблюдается по рентгendifракционным данным в тех же полях, что и плато на зависимости реверсивной относительной диэлектрической проницаемости.

Результаты комплексных электрических, рентгendifракционных и АСМ-измерений позволяют полагать, что характер зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ при реверсивном увеличении поля определяется ростом c -доменов тетрагональной фазы за счет индуцированного фазового перехода и за счет 90° -ных доменных переключений. При этом переход из гетерофазного в монофазное состояние и связанные с ним изменения доменной структуры приводят к появлению высоких механических напряжений и, как следствие, ограничению доменных переключений. Эта модель, вытекающая из результатов рентгendifракционных и АСМ-исследований, позволяет качественно объяснить причины появления платообразной аномалии на зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(E)$ изучаемого образца. Дальнейшее изучение причин появления столь высоких для керамик значений относительной продольной деформации тетрагональной ячейки может быть необходимо для объяснения гигантских значений пьезоэлектрического отклика сегнетоэлектрических релаксоров, находящихся вблизи морфотропной фазовой границы.

Авторы выражают благодарность В.П. Сахненко за помощь при обсуждении результатов работы.

Список литературы

[1] B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, P. Rehrig. *Phys. Rev. B* **65**, 224 101 (2002).
 [2] D.-S. Paik, S.-E. Park, S. Wada, S.-F. Liu, T.R. Shroud. *J. Appl. Phys.* **85**, 1080 (1999).
 [3] М.В. Таланов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко. *ФТТ* **54**, 930 (2012).

[4] И.А. Вербенко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, М.В. Таланов, Л.А. Резниченко. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. *Электрон. журн.* **6**, 1 (2009); http://www.ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_487_v1.pdf
 [5] А.И. Миллер, М.В. Таланов, А.А. Павелко, И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко. В сб.: Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-13) **2**, 90 (2010).
 [6] S.L. Swarz, T.R. Shroud. *Mater. Res. Bull.* **17**, 1245 (1982).
 [7] K. Schröter, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht. *Macromolecules* **42**, 1114 (2009).
 [8] M. Labardi, V. Likodimos, M. Allegrini. *Phys. Rev. B* **61**, 14 390 (2000).
 [9] Y. Zhao, Q. Cheng, M. Qian, J.H. Cantrell. *J. Appl. Phys.* **108**, 094 311 (2010).
 [10] P. Stone. A New Model for Electric Force Microscopy and Its Application to Electrostatically Generated Phase Difference in Tapping Mode AFM. Massachusetts Institute of Technology (2005). 37 p.
 [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
 [12] B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
 [13] M.K. Durbin, E.W. Jacobs, J. C. Hicks, S.-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2848 (1999).