

Межфазные границы и высокая пьезоактивность кристаллов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

© В.Ю. Тополов, А.В. Турик

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

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

(Поступила в Редакцию 9 октября 2000 г.)

Развиты модельные представления о межфазных границах, смещения которых способны существенно влиять на пьезоэлектрические свойства полидоменных кристаллов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в морфотропной области $R3m - P4mm$. Определены вклады межфазных границ Δd_{33} в пьезомодуль d_{33} и проанализированы факторы, приводящие к большим величинам $\Delta d_{33}/d_{33} \approx 0.5 \dots 0.9$.

Моно- и поликристаллические сегнетоактивные твердые растворы оксидов семейства перовскита $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (РТ-РЗН) характеризуются высокими значениями статической диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических модулей в морфотропной области $R3m-P4mm$ при $0.08 \lesssim x \lesssim 0.10$ [1-3]. Кристаллы РТ-РЗН с $0 \leq x \leq 0.09$ при комнатной температуре (фаза $R3m$) демонстрируют большую чувствительность пьезо-, диэлектрических и упругих свойств к изменению ориентации кристаллографических осей образца [1,3]. В экспериментальных работах [3-5] обсуждается влияние не 180° доменных структур и их перестройки на пьезоактивность кристаллов РТ-РЗН, в особенности образцов с развитой гранью (001),¹ помещенных в электрическое поле $\mathbf{E} \parallel [001]$ перовскитовой ячейки. Однако теоретически роль межфазных границ в формировании пьезоэлектрических свойств подобных кристаллов при морфотропных переходах до настоящего времени не исследовалась. Цель данной работы — развитие модельных представлений и количественное определение влияния межфазных границ на пьезомодуль d_{33} кристаллов РТ-РЗН в морфотропной области.

1. Экспериментальные данные и модельные представления

Согласно экспериментальным данным [3], электрическое поле напряженностью $E = (0.5 \dots 2.0) \text{ MV/m}$, приложенное к полидоменным (001)-кристаллам с $x = 0.08$ в ромбоэдрической (Рэ) фазе, вызывает их пьезодеформацию без реориентации 71° (109°) доменов (этап А); при $E = (2.5 \dots 4.0) \text{ MV/m}$ индуцируется тетрагональная (Т) фаза, сосуществующая с Рэ-фазой (этап В). Дальнейшее увеличение E приводит к стабилизации монодоменной Т-фазы вплоть до электрического пробоя кристалла при $E \gtrsim 12 \text{ MV/m}$. На этапе В ав-

торами [2,3] измерены огромные значения деформации растяжения образца $\xi_{33} > 1\%$ в направлении [001] и пьезомодуля $d_{33,B} \approx 4500 \text{ pC/N}$, что на порядок больше $d_{33,T}$ в Т-фазе при $E = (4.0 \dots 12) \text{ MV/m}$. На этапе А Рэ (001)-кристаллы РТ-РЗН с $x = 0.045$ и 0.08 характеризуются достаточно близкими (около 2000 и 2500 pC/N соответственно [2,3]) значениями пьезомодуля $d_{33,A}$, несмотря на почти одинаковую удаленность состава с $x = 0.045$ от $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0$, $d_{33} = 1100 \text{ pC/N}$, [2,3]) и Рэ-Т морфотропной области.

Для описания роли межфазных границ в формировании высокой пьезоактивности кристаллов РТ-РЗН предлагается модель гетерофазного кристалла (рис. 1), в котором под действием внешнего однородного электрического поля $\mathbf{E} \parallel [001]$ смещается межфазная граница QR , параллельная плоскости (001) перовскитовой ячейки. Известно, что близкая к (001) ориентация межфазной границы может реализоваться в морфотропной области системы РТ-РЗН [4,6] при $E = 0$ вследствие малых различий [1,7] параметров перовскитовой ячейки a_T и a_R Т- и Рэ-фаз соответственно. Объемная плотность энергии системы, связанная с упругим смещением межфазной

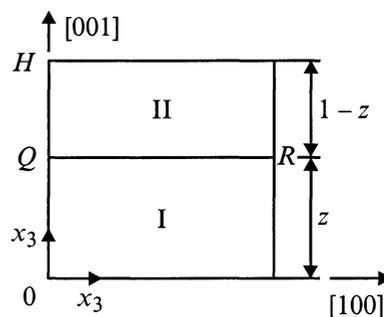


Рис. 1. Схема двухфазного кристалла с плоской межфазной границей. z и $1-z$ — объемные концентрации фаз I и II соответственно. Кристалл может содержать две Рэ-фазы (I, II) с близкими значениями молярной концентрации x (этап А) или фазы Т (I) и Рэ (II), сосуществующие при индуцированном полем \mathbf{E} фазовом переходе (этап В).

¹ В дальнейшем кристаллические моно- или полидоменные образцы, развитые грани которых параллельны плоскости (001) перовскитовой ячейки, для краткости называются (001)-кристаллами.

границы и электростатическим взаимодействием векторов спонтанной поляризации доменов фаз с полем \mathbf{E} , представляется в виде двух конкурирующих вкладов: f_{elas} и f_{el} соответственно. В приближении линейной теории упругости [8] бесконечно малое изменение деформации $d\xi_{33}^{\Delta}$ ребра кристалла ОН (рис. 1) вследствие смещения границы QR (т.е. изменения концентрации фазы I на dz) приводит к дифференциалу

$$df_{\text{elas}} = \sigma_{33}^{\Delta} d\xi_{33}^{\Delta} = [c_{33}^{\text{I}}z + c_{33}^{\text{II}}(1-z)]\xi_{33}^{\Delta} d\xi_{33}^{\Delta}, \quad (1)$$

где c_{33}^{I} и c_{33}^{II} — модули упругости фаз I и II соответственно, измеренные вдоль [001] при $E = \text{const}$. Деформация ξ_{33}^{Δ} , согласно [9], определяется как $\xi_{33}^{\Delta} = z\delta$, где $\delta = (c_{\text{II}}/c_{\text{I}}) - 1$, c_{I} и c_{II} — параметры ячейки монокристаллических фаз I и II в направлении [001]. При интегрировании (1) по объемным концентрациям $0 \leq z \leq z_{\Delta} < 1$ получаем

$$f_{\text{elas}} = \delta^2 [\Delta c (z_{\Delta}^3/3) + c_{33}^{\text{II}} (z_{\Delta}^2/2)], \quad (2)$$

где $\Delta c = c_{33}^{\text{II}} - c_{33}^{\text{I}}$.

Объемная плотность энергии электростатического взаимодействия записывается как

$$f_{\text{el}} = \Delta \mathbf{P} \cdot \Delta \mathbf{E}_{z_{\Delta}} - \mathbf{P}_{\text{II}} \cdot \mathbf{E}, \quad (3)$$

где $\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{II}} - \mathbf{P}_{\text{I}}$ — разность усредненных по объему спонтанных поляризаций фаз II и I. Проводя минимизацию плотности энергии $d(f_{\text{elas}} + f_{\text{el}})/dz_{\Delta} = 0$ и $d^2(f_{\text{elas}} + f_{\text{el}})/dz_{\Delta}^2 > 0$ с учетом (2), (3), получаем выражение для объемной концентрации фазы I в виде

$$z_{\Delta} = [-c_{33}^{\text{II}} + ((c_{33}^{\text{II}})^2 + 4\Delta c \Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} \delta^{-2})^{1/2}] / (2\Delta c). \quad (4)$$

Учитывая, что физический смысл имеют соотношения $0 < z_{\Delta} < 1$ и $\Delta c < 0$,² устанавливаем, что равенство (4) выполняется при

$$0 < \varphi < 1, \quad (5)$$

где $\varphi = \Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} / (c_{33}^{\text{II}} \delta^2)$. В результате соответствующий смещению межфазной границы вклад в пьезомодуль d_{33} кристалла равен

$$\Delta d_{33} = d\xi_{33}^{\Delta} / dE = \delta \cdot dz_{\Delta} / dE. \quad (6)$$

2. Результаты расчетов и обсуждение

Переходя к количественному определению вклада Δd_{33} на этапе A, укажем, что в Рэ-фазе (001)-кристаллов РТ-РЗН визуализированы [4,5] $71^\circ(109^\circ)$ домены с векторами спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{\text{R1}}(P_s; P_s; P_s)$,

² Условие $\Delta c < 0$ соответствует уменьшению модуля упругости c_{33}^E при монокристаллизации в поле \mathbf{E} содержащих слоистые 90° домены кристаллов BaTiO_3 [10] или PbTiO_3 [11] в Т-фазе. Данные по изменению c_{33}^E полидоменных сегнетоэлектрических кристаллов со структурой типа перовскита при индуцированном Рэ-Т фазовом переходе или монокристаллизации Рэ-фазы под действием поля \mathbf{E} в литературе отсутствуют.

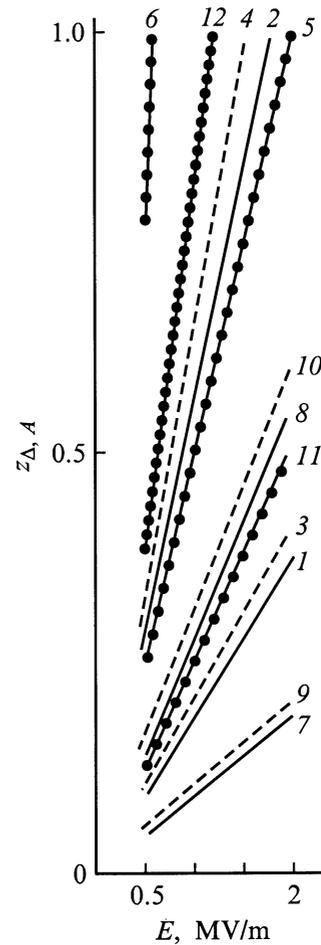


Рис. 2. Полевые зависимости $z_{\Delta, A}(E)$, рассчитанные по формуле (4) для этапа A. Кривые 1–6 соответствуют $c_{33, A}^{\text{II}}$ и Δc_A из группы II, 7–12 — $c_{33, A}^{\text{II}}$ и Δc_A из группы I (табл. 1). $\Delta P_A = 0.01$ (1, 3, 5, 7, 9, 11) и 0.03 C/m^2 (2, 4, 6, 8, 10, 12), $|\delta_A| = 2.5 \cdot 10^{-3}$ (1–4, 7–10) и $1.5 \cdot 10^{-3}$ (5, 6, 11, 12), $\Delta c_A = -5.0 \cdot 10^7$ (1, 2, 5–8, 11, 12), $-1.0 \cdot 10^9$ (3, 4) и $-2.0 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ (9, 10).

$\mathbf{P}_{\text{R2}}(P_s; -P_s; -P_s)$, $\mathbf{P}_{\text{R3}}(P_s; P_s; -P_s)$ и $\mathbf{P}_{\text{R4}}(P_s; -P_s; P_s)$, разделенные доменными стенками, параллельными плоскости (001) перовскитовой ячейки. Предполагаем, что вследствие флуктуаций состава, неоднородного распределения ионов Ti^{4+} [6,12], особенностей роста кристаллов и других факторов молярная концентрация x_d в отдельных доменах отличается от x образца в целом. В этом случае границы между доменами или доменными областями с x (фаза II на рис. 1) и x_d (фаза I) становятся межфазными, и электрическое поле может вызвать их движение. При взаимодействии таких Рэ фаз $\delta_A = a_{R,d} \cos \omega_{R,d} (a_R \cos \omega_R)^{-1} - 1$, $\Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} = |P_{R,d} - P_R| E / \sqrt{3}$, где a_R , ω_R — параметры ячейки фазы II, $a_{R,d}$, $\omega_{R,d}$ — параметры ячейки фазы I, а P_R и $P_{R,d}$ — модули векторов спонтанной поляризации $71^\circ(109^\circ)$ доменов фаз II и I соответственно.

Таблица 1. Расчетные значения $\Delta d_{33,A}$, обусловленные существованием в кристаллах РТ–РЗН $71^\circ(109^\circ)$ доменов с $x_d \neq x$ (этап А)

$E, \text{ MV/m}$	$ \delta_A , 10^{-3}$	$\Delta d_{33,A}, \text{ pC/N}$		
		при $\Delta P_A = 0.01 \text{ C/m}^2$	при $\Delta P_A = 0.02 \text{ C/m}^2$	при $\Delta P_A = 0.03 \text{ C/m}^2$
Группа I				
0.5	1.0	580 (610, 660)	1200 (1300, 1600)	1800 (2100, –)
1.0		580 (660, 790)	–	–
1.5		590 (710, –)	–	–
2.0		–	–	–
0.5	1.5	390 (400, 410)	770 (810, 860)	1200 (1300, 1400)
1.0		390 (410, 430)	780 (860, 1000)	1200 (1400, 1900)
1.5		390 (420, 460)	780 (930, 1200)	–
2.0		390 (430, 500)	–	–
0.5	2.0	290 (290, 300)	580 (600, 610)	870 (910, 950)
1.0		290 (300, 310)	580 (610, 660)	870 (950, 1100)
1.5		290 (300, 320)	580 (640, 710)	880 (1000, 1300)
2.0		290 (310, 330)	580 (660, 790)	880 (1100, –)
0.5	2.5	230 (230, 230)	460 (470, 480)	700 (710, 740)
1.0		230 (240, 240)	460 (480, 500)	700 (740, 790)
1.5		230 (240, 250)	460 (490, 520)	700 (760, 850)
2.0		230 (240, 250)	470 (500, 550)	700 (790, 930)
Группа II				
0.5	1.5	770 (810, 860)	1600 (1700, 2000)	2400 (2800, 3700)
1.0		780 (860, 1000)	–	–
1.5		780 (930, 1200)	–	–
2.0		–	–	–
0.5	2.0	580 (600, 610)	1200 (1200, 1300)	1800 (1900, 2100)
1.0		580 (610, 660)	1200 (1300, 1600)	1800 (2100, –)
1.5		580 (640, 710)	1200 (1400, –)	–
2.0		580 (660, 790)	–	–
0.5	2.5	460 (470, 480)	930 (960, 1000)	1400 (1500, 1600)
1.0		460 (480, 500)	930 (1000, 1100)	1400 (1600, 1900)
1.5		460 (490, 520)	930 (1100, 1200)	1400 (1700, –)
2.0		470 (500, 550)	940 (1100, 1400)	–

Примечание. Для расчетных значений группы I $c_{33,A}^{\text{II}} = 1.0$, $\Delta c_A = -0.01, -0.10, -0.20$ (в 10^{10} Pa), группы II — $c_{33,A}^{\text{II}} = 0.50$, $\Delta c_A = -0.005, -0.05, -0.10$ (в 10^{10} Pa). В скобках приводятся $\Delta d_{33,A}$, рассчитанные при использовании двух последних Δc_A из соответствующей группы. Прочерки означают невозможность определения $\Delta d_{33,A}$ при $z_{\Delta,A} > 1$ вследствие нарушения условия (5).

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных концентрационных зависимостей электрофизических констант монокристаллов РТ–РЗН в морфотропной области появляется необходимость сделать по формулам (4)–(6) оценки с использованием констант, изменяющихся в некоторых интервалах. Например, значения c_{33}^{II} варьируются от $1.0 \cdot 10^{10}$ до $5.0 \cdot 10^9$ Pa; последние приблизительно равны обратным величинам эффективной податливости s_{33}^E , измеренной [1,3] на (001)-кристаллах вблизи $x = 0.09$. Разность $\Delta P_A = |P_{R,d} - P_R|$ принимается равной $(0.01 \dots 0.03) \text{ C/m}^2$ (что в десятки раз меньше P_R кристаллов РТ–РЗН [3]), а пределы изменения параметра $|\delta_A| = (1.0 \dots 2.5) \cdot 10^{-3}$ определяются условием (5). Значения Δc_A варьируются так, что $|\Delta c_A / c_{33,A}^{\text{II}}| = 0.01 \dots 0.20$. Результаты расчетов объемной концентрации $z_{\Delta,A}$ и вклада $\Delta d_{33,A}$, относя-

щихся к этапу А, представлены на рис. 2 и в табл. 1 соответственно.

Ход кривых $z_{\Delta,A}(E)$ (рис. 2) в большей степени определяется параметрами $c_{33,A}^{\text{II}}$ и δ_A и в меньшей степени — ΔP_A и Δc_A . По-видимому, приведенные выше пределы изменения этих параметров позволяют выявить основные тенденции поведения $z_{\Delta,A}(E)$ при наличии доменов с $x_d \neq x$. Данные табл. 1 свидетельствуют о существенном вкладе $\Delta d_{33,A}$ межфазных границ в пьезомодуль $d_{33,A}$, измеренный при обратном пьезоэффекте. Сравнение оценок $\Delta d_{33,A}$, полученных для различных Δc_A при прочих равных параметрах, указывает на то, что при малых Δc_A и выполнении (5) достигается $\Delta d_{33,A}(E) = \text{const}$ с точностью до 1%. Из практического постоянства $\Delta d_{33,A}(E)$ и пьезомодуля $d_{33,A}^p(E)$ полидоменного образца ($d_{33,A}^p$ не может существенно изменяться в достаточно слабых

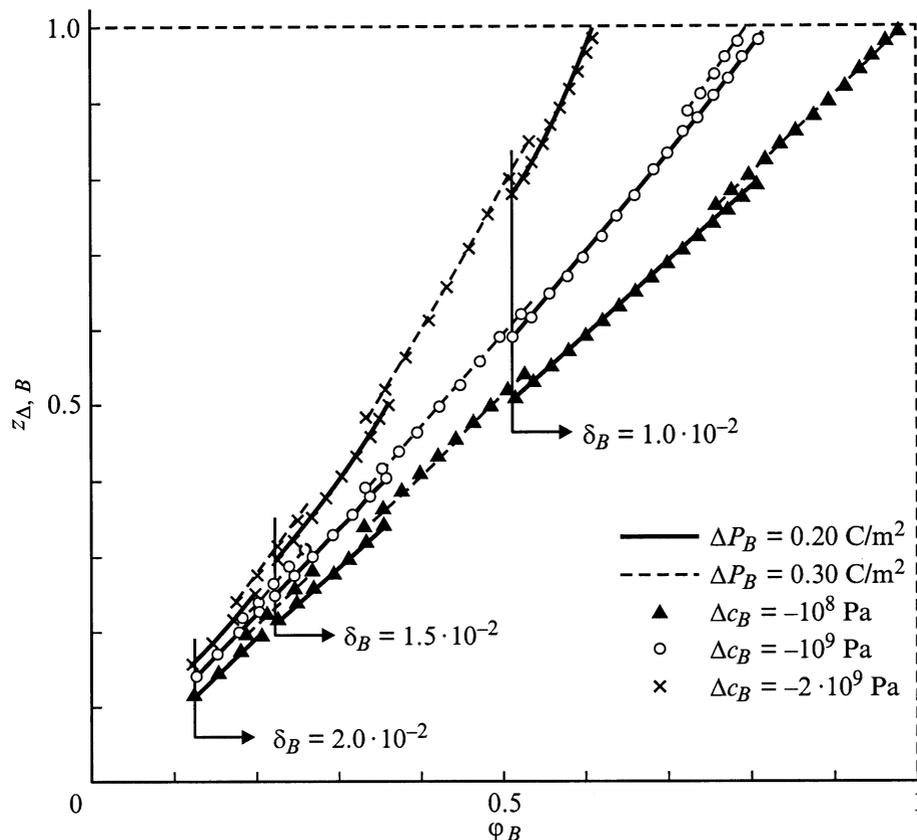


Рис. 3. Диаграмма, связывающая объемную концентрацию $z_{\Delta, B}$ и фактор $\varphi_B = \Delta P_B E / (c_{33, B}^{\text{II}} \delta_B^2)$ при индуцированном фазовом переходе на этапе B . Модуль упругости $c_{33, B}^{\text{II}} = 0.99 \cdot 10^{10}$ Па соответствует $|\Delta c_A / c_{33, A}^{\text{II}}| = 0.01$ в группе I на этапе A .

полях) следует, что результирующий пьезомодуль

$$d_{33, A}(E) = d_{33, A}^p(E) + \Delta d_{33, A}(E) \approx \text{const}. \quad (7)$$

Условие (7) качественно согласуется с экспериментальными данными [2,3] для РТ-РЗН с $x = 0.045, 0.08$: у обоих составов полевые зависимости $\xi_{33, A}(E) = d_{33, A}(E)E$ практически имеют постоянный наклон на этапе A .

Из приведенных на рис. 2 и в табл. 1 полевых зависимостей особый интерес представляют те, которые соответствуют переходу $z_{\Delta, A}(E)$ через единицу в интервале $E = (1.5 \dots 2.0)$ MV/m. В этом случае межфазные границы проходят через весь кристалл и обеспечивают достаточно большой вклад $\Delta d_{33, A}(E) \approx (1200 \dots 1700)$ pC/N (см., например, расчеты при $|\delta_A| = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $\Delta P_A = 0.02$ C/m² и $|\delta_A| = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $\Delta P_A = 0.03$ C/m² в группе II), а при дальнейшем увеличении E изменяются условия формирования Δd_{33} . Приведенные $\Delta d_{33, A}$ составляют примерно 50...70% $\Delta d_{33, A}$, измеренного [2,3] на (001)-кристаллах с $x = 0.08$. Дополнительно укажем, что пьезомодули $d_{33, \text{dyn}}$, измеренные динамическим методом в слабых полях ($E \ll 0.5$ MV/m) на (001)-кристаллах, составляют около 1200 pC/N ($x = 0.08$) [3] или (1000...1500) pC/N ($x = 0.09$) [1,13]. Приведенные

$d_{33, \text{dyn}}$ коррелируют с оценками пьезомодуля $d_{33, A}^p(E)$ полидоменного образца с неподвижными межфазными границами: при $x = 0.08$ и $E \gtrsim 0.5$ MV/m, согласно равенству (7), $d_{33, A}^p \approx (800 \dots 1300)$ pC/N.

На этапе B предполагается, что межфазная граница разделяет монодоменную T -фазу I с вектором спонтанной поляризации $\mathbf{P}_1(0; 0; P_T)$ и Рэ-фазу II с указанными выше ориентациями векторов спонтанной поляризации \mathbf{P}_{Rk} ($k = 1; \dots 4$). В соответствии с результатами [9] для данных фаз $\delta_B = c_T (a_R \cos \omega_R)^{-1} - 1$ и $\Delta \mathbf{P} \cdot \mathbf{E} = \Delta P_B E$, где c_T — параметр перовскитовой ячейки фазы I, $\Delta P_B = P_T - (P_R / \sqrt{3})$. Сравнение оценок P_T , сделанных на основе экспериментальных данных по d_{33} , диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^{σ} и электрострикционному коэффициенту Q_{11} монодоменного кристалла с $x = 0.08$ в фазе I, с P_R того же состава в фазе II [3], позволяет утверждать, что $\Delta P_B \lesssim 0.30$ C/m². Остальные параметры, используемые для расчетов по формулам (4)–(6), варьировались аналогично тому, как описано выше для этапа A . Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Диаграмма ”объемная концентрация $z_{\Delta, B}$ –фактор φ_B ” (рис. 3) обобщает представления о роли межфазных границ в формировании пьезоэлектрического отклика

Таблица 2. Расчетные значения $\Delta d_{33,B}$, соответствующие фазовому переходу $R3m-P4mm$ в кристаллах РТ-РЗН (этап В)

$E, \text{ MV/m}$	$ \delta_B , 10^{-2}$	$\Delta d_{33,B}, \text{ pC/N}$		
		при $\Delta P_B = 0.20 \text{ C/m}^2$	при $\Delta P_B = 0.25 \text{ C/m}^2$	при $\Delta P_B = 0.30 \text{ C/m}^2$
Группа I				
2.5	1.0	2000 (2600, 4100)	2600 (3300, -)	3100 (4200, -)
3.0		2100 (2700, 5000)	2600 (3500, -)	3100 (-, -)
3.5		2100 (2800, -)	2600 (-, -)	-
4.0		2100 (2900, -)	-	-
2.5	1.5	1400 (1600, 2000)	1700 (2000, 2600)	2000 (2400, 3300)
3.0		1400 (1600, 2000)	1700 (2000, 2700)	2000 (2500, 3500)
3.5		1400 (1600, 2100)	1700 (2100, 2900)	2000 (2500, 3900)
4.0		1400 (1600, 2200)	1700 (2100, 3100)	2000 (2600, 4300)
2.5	2.0	1000 (1200, 1400)	1300 (1500, 1700)	1500 (1800, 2100)
3.0		1000 (1200, 1400)	1300 (1500, 1800)	1500 (1800, 2200)
3.5		1000 (1200, 1400)	1300 (1500, 1800)	1500 (1800, 2300)
4.0		1000 (1200, 1400)	1300 (1500, 1900)	1500 (1800, 2400)
Группа II				
2.5	1.5	2700 (3400, 5000)	3400 (4400, 7500)	4100 (5400, -)
3.0		2700 (3500, 5800)	3400 (4500, -)	4100 (5700, -)
3.5		2700 (3600, -)	3400 (4700, -)	4100 (-, -)
4.0		2700 (3700, -)	3400 (-, -)	-
2.5	2.0	2000 (2400, 3000)	2500 (3000, 4000)	3100 (3700, 5100)
3.0		2000 (2400, 3200)	2500 (3100, 4300)	3100 (3800, 5700)
3.5		2000 (2400, 3300)	2600 (3100, 4600)	3100 (3900, 6400)
4.0		2000 (2500, 3500)	2600 (3200, 5100)	3100 (4000, 7500)

Примечание. Для расчетных значений группы I $c_{33,B}^{\text{II}} = 0.99, 0.90, 0.80$ при $\Delta c_B = -0.01, -0.10, -0.20$ (в 10^{10} Pa) соответственно; группы II — $c_{33,B}^{\text{II}} = 0.495, 0.45, 0.40$ при $\Delta c_B = -0.005, -0.05, -0.10$ (в 10^{10} Pa) соответственно. В скобках приводятся $\Delta d_{33,B}$, рассчитанные при использовании двух последних Δc_B из соответствующей группы. Прочерки означают невозможность определения $\Delta d_{33,B}$ при $z_{\Delta,B} > 1$ вследствие нарушения условия (5).

кристаллов РТ-РЗН на этапах А и В. Как $z_{\Delta,A}$ на этапе А, объемная концентрация $z_{\Delta,B}$ достаточно чувствительна к изменениям $c_{33,B}^{\text{II}}$ и δ_B , а варьирование ΔP_B при фиксированных $c_{33,B}^{\text{II}}$ и δ_B позволяет связать отдельные участки кривых $z_{\Delta,B}(\varphi_B)$ в непрерывную линию, практически не меняющую своего наклона. Последнее обстоятельство играет решающую роль в формировании полевых зависимостей $\xi_{33,B}(E)$ и в определении параметров, удовлетворяющих подобному (7) условию $d_{33,B}(E) = d_{33,B}^p(E) + \Delta d_{33,B}(E) \approx \text{const}$. Как видно из табл. 2, соответствующие прохождению Рэ-Т межфазной границы через весь кристалл (т.е. удовлетворяющие неравенству $z_{\Delta,B}|_{E \rightarrow 4.0 \text{ MV/m}} \gtrsim 1$) и слабо зависящие от E (при $|\Delta c_B/c_{33,B}^{\text{II}}| \approx 0.01$) вклады $\Delta d_{33,B} \approx (2600 \dots 4100) \text{ pC/N}$. Учитывая, что в конце этапа В $z_{\Delta,B} \rightarrow 1$ и превалирует монокристаллическая Т-фаза, пьезомодуль которой $d_{33,T} \approx 480 \text{ pC/N}$ ($x = 0.08$) [3], результирующий пьезомодуль кристалла оценивается как $d_{33,B} \approx d_{33,T} + \Delta d_{33,B} \approx (3000 \dots 4600) \text{ pC/N}$. Столь высокие значения $d_{33,B}$, обусловленные существенным вкладом $\Delta d_{33,B}/d_{33,B} \approx 0.8 \dots 0.9$, хорошо согласуются с измеренным на этапе В пьезомодулем $d_{33,B}(E) \approx 4500 \text{ pC/N}$ ($x = 0.08$) [3].

Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты.

1) В рамках единой модели гетерофазного кристалла, помещенного в однородное электрическое поле E , впервые сделаны количественные оценки вклада смещений плоских межфазных границ $\Delta d_{33,A}$ и $\Delta d_{33,B}$ в пьезомодули $d_{33,A}$ и $d_{33,B}$ соответственно. Показано, что движение межфазных границ на этапе А может быть обусловлено существованием в Рэ-фазе $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $71^\circ (109^\circ)$ доменов или доменных областей с молярной концентрацией $x_d \neq x$. Полученные оценки $\Delta d_{33,A}$ составляют до 70% от известных экспериментальных значений пьезомодуля $d_{33,A}$ (001)-кристаллов в морфотропной области.

2) Предложена диаграмма "объемная концентрация $z_{\Delta,B}$ -фактор φ_B ", количественно описывающая содержание индуцированной Т-фазы в кристаллах $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в зависимости от напряженности электрического поля E , упругих свойств ($c_{33,B}^{\text{II}}, \Delta c_B$), а также различий параметров перовскитовых ячеек (δ_B) и спонтанных поляризаций доменов (ΔP_B) фаз. Аналитически обоснованы пределы изменения параметров $\Delta P_B, c_{33,B}^{\text{II}}$ и δ_B , обеспечивающие

аномально большие вклады $\Delta d_{33,B} > 4000$ pC/N в пьезомодуль $d_{33,B}$ на этапе B .

Авторы выражают признательность Dr. Z.-G. Ye (Канада) за постоянный интерес к тематике исследований и плодотворную дискуссию по проблеме доменных и гетерофазных структур в РТ–PZN.

Список литературы

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 579 (1981).
- [2] S.-E. Park, T.R. Shrout. *Mater. Res. Innovat.* **1**, 20 (1997).
- [3] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [4] S. Wada, S.-E. Park, L.E. Cross, T.R. Shrout. *Ferroelectrics* **221**, 147 (1999).
- [5] U. Belegunda, X.H. Du, L.E. Cross, K. Uchino. *Ferroelectrics* **221**, 67 (1999).
- [6] V.Yu. Topolov, Z.-G. Ye. The Sixth Intern. Symp. Ferroic Domains and Mesoscopic Structures (ISFD-6). Program Book with Abstracts. Nanjing (China) (2000). P. 67; *Ferroelectrics*, in press (2001).
- [7] Y. Uesu, Y. Yamada, K. Fujishiro, H. Tazawa, S. Enokido, J.-M. Kiat, B. Dkhil. *Ferroelectrics* **217**, 319 (1998).
- [8] Т.Д. Шермергор. Теория упругости микронеоднородных сред. Наука, М. (1977). 400 с.
- [9] Е.И. Бондаренко, В.Ю. Тополов, А.В. Турик. *ЖТФ* **62**, 12, 145 (1992).
- [10] А.В. Турик. *ФГТ* **12**, 892 (1970).
- [11] A.V. Turik, V.Yu. Topolov, V.I. Aleshin. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 738 (2000).
- [12] Z.-G. Ye, M. Dong, L. Zhang. *Ferroelectrics* **229**, 223 (1999).
- [13] G. Robert, D. Damjanovic, N. Setter. *Ferroelectrics* **224**, 97 (1999).