

Дуальные структуры и переходные области в кристаллах $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

© В.Ю. Тополов

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

E-mail: topolov@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 7 сентября 2004 г.)

Развиты модельные представления о дуальных структурах в кристаллах твердых растворов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 0.08$. Проанализированы условия формирования дуальных структур в условиях частичной и полной релаксации внутренних механических напряжений. В рамках новой модели переходных областей рассмотрены различные варианты изменения параметров ячейки, удовлетворяющие условиям полной релаксации напряжений внутри переходных областей в кристаллах с $x = 0.045$ и 0.08 . Обсуждается влияние промежуточной фазы $P4mm$ и стабильности ее 90° доменной структуры на формирование дуальных структур при $x \geq 0.045$.

Кристаллы твердых растворов сегнетоэлектрика-релаксора $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($x\text{PT-PZN}$) со структурой типа перовскита характеризуются вблизи морфотропной границы ($x \approx 0.08-0.09$) комплексом выдающихся электромеханических свойств [1-4], многообразием гетерофазных состояний [5-10] и различными (часто достаточно сложными) доменными и двойниковыми структурами [6,11] сосуществующих фаз. Наряду с этим несомненный интерес представляют дуальные структуры, обнаруженные недавно [12,13] при комнатной температуре в кристаллах $x\text{PT-PZN}$ с $0 \leq x \leq 0.08$. Согласно результатам рентгеноструктурных исследований [12], во внешних слоях толщиной $(1-5)10^{-5}$ м наблюдается большее, чем в объеме кристалла с тем же x , ромбоэдрическое (Rh) искажение перовскитовой ячейки. Соответствующие параметры ячейки внутри a_{in} и вблизи a_{out} поверхности образца связаны соотношениями

$$a_{in} > a_{out}, \quad \alpha_{in} > \alpha_{out}, \quad (1)$$

а различия между a_{in} и a_{out} , например, при $x = 0.045$ достигают 6%. При $x = 0$ Rh искажение внутри образца не обнаружено: параметры ячейки новой фазы (X -фазы) определяются равенствами $a_{in} = b_{in} = c_{in}$; $\alpha_{in} = \beta_{in} = \gamma_{in} = 90^\circ$ [12] или $a_{in} = b_{in} \neq c_{in}$; $\alpha_{in} = \beta_{in} = \gamma_{in} = 90^\circ$ [13], справедливыми соответственно для параэлектрической кубической (C) фазы $Pm3m$ или сегнетоэлектрической тетрагональной (T) фазы $P4mm$ [1,14] системы $x\text{PT-PZN}$. В литературе также отмечаются аналогичные (1) различия между параметрами ячейки, измеренными в приповерхностном слое и внутри кристаллов родственной системы $y\text{PbTiO}_3-(1-y)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с $0.10 \leq y \leq 0.27$, и подобная случаю $x\text{PT-PZN}$ тенденция возрастания Rh искажения перовскитовой ячейки с увеличением y [15]. Приведенные выше и другие экспериментальные результаты не затрагивают проблемы формирования дуальных структур и упругого согласования моноили полидоменных областей кристалла с определенными

параметрами ячейки. Цель настоящей работы — рассмотрение особенностей формирования и условий существования дуальных структур, а также развитие физических представлений о гетерофазных состояниях в Rh кристаллах $x\text{PT-PZN}$.

1. Двухфазные состояния и внутренние механические напряжения

Основываясь на алгоритме [16] и задавая матрицы дисторсий $[4,8,10]$ $\|M_{af}\|$ и $\|N_{af}\|$ фаз внутри кристалла Rh_{in} и в приповерхностном слое Rh_{out} ($x > 0$) или X_{in} и Rh_{out} ($x = 0$), можно аппроксимировать форму межфазной границы поверхностью второго порядка

$$\sum_{a,b=1}^3 D_{ab}x_a x_b = 0, \quad (2)$$

где

$$D_{ab} = \sum_{f=1}^3 (N_{af}N_{bf} - M_{af}M_{bf}), \quad (3)$$

а оси OX_a прямоугольной системы координат ($X_1X_2X_3$) параллельны векторам трансляции перовскитовой ячейки. Предполагается, что векторы спонтанной поляризации 71° (109°) доменов Rh_{in} - и Rh_{out} -фаз $\mathbf{R}_{Rj,in}$ $\uparrow \uparrow \mathbf{P}_{Rj,out}$ ($j = 1, 2, 3, 4$), а разделяющие домены плоские стенки параллельны граням перовскитовой ячейки. Межфазные границы — поверхности второго порядка — классифицируются [17] по знакам инвариантов уравнения (2)

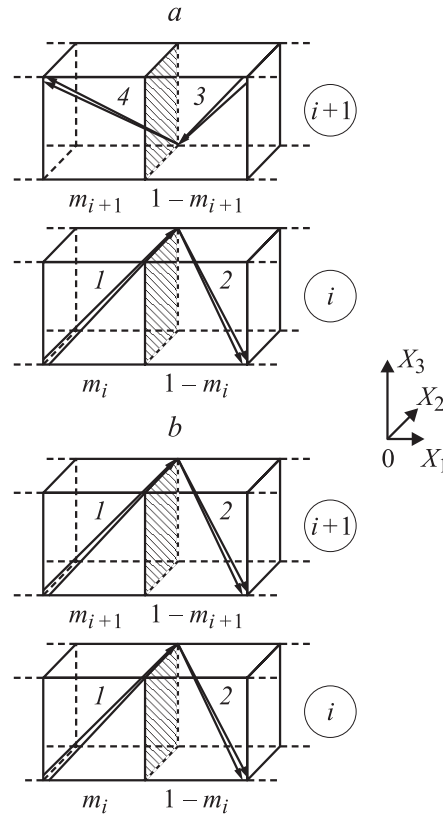
$$I = D_{11} + D_{22} + D_{33}, \quad D = \det \|D_{ab}\|,$$

$$J = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{33} & D_{31} \\ D_{13} & D_{11} \end{vmatrix}. \quad (4)$$

Анализ инвариантов (4), рассчитанных для данных гетерофазных структур, показывает, что в кристаллах $x\text{PT-PZN}$ с $0 \leq x \leq 0.08$ не выполняются условия [16] существования плоскостей нулевых средних деформаций (ПНСД). Иначе говоря, упругое согласование фаз со структурными параметрами, определенными в работе [12], не позволяет достичь полной релаксации механических напряжений на межфазных границах $X_{\text{in}}-Rh_{\text{out}}$ или $Rh_{\text{in}}-Rh_{\text{out}}$. Взаимодействие фаз X_{in} -полидоменная Rh_{out} при определенных объемных концентрациях 71° (109°) доменов в кристаллах с $x = 0$ способствует формированию конических межфазных границ вследствие $DI < 0$, $J > 0$, а также частичной релаксации механических напряжений, критерием которой, согласно [18], является уменьшение $|D|$. Учет слабого T искажения перовскитовой ячейки X_{in} -фазы (согласно данным [13], $c_{\text{in}}/a_{\text{in}} \approx 1.001$) приводит к неравенствам $DI > 0$, $J > 0$, т.е. поверхности (2) при любых объемных концентрациях 71° (109°) доменов Rh_{out} -фазы вырождаются в точку — вершину мнимого конуса. Упругое взаимодействие Rh_{in} - и Rh_{out} -фаз в кристаллах с $x = 0.045$, 0.08 способствует вырождению поверхностей (2) либо в пару мнимых плоскостей ($D = 0$, $J > 0$), либо в точку — вершину мнимого конуса ($DI > 0$, $J > 0$). Главная причина такого поведения исследуемых кристаллов $x\text{PT-PZN}$ связана с наличием трех равных (а в случае T искажения [13] X_{in} -фазы практически равных) линейных параметров ячейки каждой из сосуществующих фаз и со сравнительно малыми различиями [12] между углами сдвига $\omega_{\text{in}} = 90^\circ - \alpha_{\text{in}}$ и $\omega_{\text{out}} = 90^\circ - \alpha_{\text{out}}$ их ячеек. Изменение баланса дисторсий сосуществующих фаз данной симметрии осуществляется при формировании 71° (109°) доменной структуры [16], однако этого оказывается недостаточно для возникновения ПНСД на межфазных границах $X_{\text{in}}-Rh_{\text{out}}$ или $Rh_{\text{in}}-Rh_{\text{out}}$ в кристаллах с $0 \leq x \leq 0.08$.

2. Переходные области и условия полной релаксации напряжений

Упомянутые выше ограниченные возможности релаксации напряжений, а также установленная экспериментально [13] связь между параметрами ячейки и глубиной проникновения рентгеновского излучения побудили рассмотреть особенности упругого согласования нескольких полидоменных слоев кристалла, образующих так называемые переходные области с изменяющимися параметрами ячейки. Ранее переходные области наблюдались в полидоменных (сдвойникованных) кристаллах сегнетоэлектриков BaTiO_3 [19], KH_2PO_4 [20], при сосуществовании фаз в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [21], BaTiO_3 [22], Pb_2CoWO_6 [18] и т.п. Данные области характеризуются



Схематическое изображение полидоменных слоев в переходных областях Rh кристаллов $x\text{PT-PZN}$: m_i — объемная концентрация доменов типа 1 в слое i , m_{i+1} — объемная концентрация доменов типа 4 в слое $i + 1$ (а) или типа 1 в слое $i + 1$ (b). Стрелками обозначены векторы спонтанной поляризации \mathbf{P}_{Rj} доменов с $j = 1, 2, 3, 4$; штриховкой показаны 71° (109°) доменные стенки, параллельные плоскости (100) перовскитовой ячейки.

непрерывным переходом от кристаллографических параметров одного домена (двойниковой компоненты, фазы) к соответствующим кристаллографическим параметрам другого домена (сопряженной двойниковой компоненты сосуществующей фазы). Формирование переходных областей в ряде гетерогенных кристаллов приводит к частичной релаксации внутренних напряжений. Это связано, например, с большими спонтанными деформациями элементарной ячейки $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [21] или со скачками параметров ячейки, не удовлетворяющими условиям существования ПНСД [8,16] на межфазных границах в Pb_2CoWO_6 [18].

В предлагаемой модели переходная область представляется в виде совокупности полидоменных слоев, граничащих по плоскостям типа $\{100\}$ перовскитовой ячейки. Предполагается, что линейный параметр ячейки $a_i = b_i = c_i$ и угол сдвига $\omega_i = 90^\circ - \alpha_i$ изменяются от слоя к слою. Векторы спонтанной поляризации 71° (109°) доменов Rh -фаз ориентированы в соседних слоях, как показано на рисунке. Матрицы дисторсий i -го и $(i + 1)$ -го слоев, изображенных на рисунке, а,

записываются в виде

$$\|M_{ab}^{(i)}\| = \left(\frac{1}{a_0}\right) \begin{pmatrix} a_i \cos \omega_i & a_i \sin \omega_i (2m_i - 1) & a_i \sin \omega_i (2m_i - 1) \\ a_i \sin \omega_i (2m_i - 1) & a_i \cos \omega_i & a_i \sin \omega_i \\ a_i \sin \omega_i (2m_i - 1) & a_i \sin \omega_i & a_i \cos \omega_i \end{pmatrix},$$

$$\|M_{ab}^{(i+1)}\| = \left(\frac{1}{a_0}\right) \begin{pmatrix} a_{i+1} \cos \omega_{i+1} & a_{i+1} \sin \omega_{i+1} (2m_{i+1} - 1) & -a_{i+1} \sin \omega_{i+1} (2m_{i+1} - 1) \\ a_{i+1} \sin \omega_{i+1} (2m_{i+1} - 1) & a_{i+1} \cos \omega_{i+1} & -a_{i+1} \sin \omega_{i+1} \\ -a_{i+1} \sin \omega_{i+1} (2m_{i+1} - 1) & -a_{i+1} \sin \omega_{i+1} & a_{i+1} \cos \omega_{i+1} \end{pmatrix}$$

соответственно, где a_0 — параметр ячейки C -фазы, экстраполированный к комнатной температуре; a_i и ω_i — параметры ячейки Rh -фазы в слое i . С учетом чередования слоев матрицы дисторсий $(i+2)$ -го, $(i+4)$ -го, ..., $(i+2p)$ -го слоев получают из $\|M_{ab}^{(i)}\|$ заменой индекса i на $i+2$, $i+4$, ..., $i+2p$ соответственно. Аналогично матрицы дисторсий $(i+3)$ -го, ..., $(i+2p+1)$ -го слоев получают из $\|M_{ab}^{(i+1)}\|$ заменой индекса $i+1$ на $i+3$, ..., $i+2p+1$ соответственно. Матрица дисторсий X -фазы $\|M_{X,ab}\|$ имеет ненулевые элементы $M_{X,gg} = a_X/a_0$, где a_X — параметр ячейки X -фазы, $g = 1, 2, 3$. Для структуры, изображенной на рисунке *b*, матрицы дисторсий i -го, $(i+1)$ -го, ..., $(i+p)$ -го слоев равны $\|M_{ab}^{(i)}\|$, $\|M_{ab}^{*(i+1)}\|$, ..., $\|M_{ab}^{*(i+p)}\|$ соответственно, причем $\|M_{ab}^{*(i+p)}\|$ получается из $\|M_{ab}^{(i)}\|$ простой заменой индекса i на $i+p$, где $p = 1, 2, \dots$.

По аналогии с (3) элементы матрицы $\|D_{ab}^{(i,i+1)}\|$ определяются как

$$D_{ab}^{(i,i+1)} = \sum_{f=1}^3 \left(M_{af}^{(i+1)} M_{bf}^{(i+1)} - M_{af}^{(i)} M_{bf}^{(i)} \right), \quad (5)$$

$$D_{ab}^{(i,i+1)} = \sum_{f=1}^3 \left(M_{af}^{*(i+1)} M_{bf}^{*(i+1)} - M_{af}^{(i)} M_{bf}^{(i)} \right)$$

для полидоменных слоев, изображенных на рисунке *a* и *b* соответственно. Данные слои согласуются вдоль ПНСД [16] при условиях

$$\det \|D_{ab}^{(i,i+1)}\| = 0, \quad J^{(i,i+1)} \leq 0, \quad (6)$$

а ориентации границ раздела $\mathbf{n}_i(h_i k_i l_i)$ рассчитываются по формулам [23]. Инвариант $J^{(i,i+1)}$ из условий (6) определяется согласно (4) при подстановке вместо D_{ab} элементов $D_{ab}^{(i,i+1)}$ из формул (5). Рассмотрение условий существования ПНСД заметно упрощается, если считать объемные концентрации доменов во всех слоях равными¹, т.е. $m_i = 1/2$, где $i = 1, 2, \dots, N$

¹ Отметим, что при исследовании дуальных структур [12] кристаллы x РТ–PZN интенсивно нагревались до температур, значительно превышающих температуру фазового перехода в параэлектрическую C -фазу, и охлаждались с целью снятия остаточных эффектов. Эти эффекты обусловлены предшествующим воздействием поляризующего поля, в отсутствие которого можно достичь приблизительно равных объемных концентраций различных типов 71° (109°) доменов в Rh -фазах.

(при сосуществовании Rh_{in} - и Rh_{out} -фаз), $i = 2, 3, \dots, N$ или $i = 1, 2, \dots, N-1$ (при сосуществовании X_{in} - и Rh_{out} -фаз). Это означает, что при переходе от слоя к слою практически не изменяется положение доменных стенок, параллельных плоскости (100), а сопряженные домены 1–4 или 2–3 (рисунок *a*), 1–1 или 2–2 (рисунок *b*) образуют структуры с изменяющимися параметрами ячейки. При этом для обеих систем слоев (рисунок

$$\det \|D_{ab}^{(i,i+1)}\| = \begin{vmatrix} D_{11}^{(i,i+1)} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22}^{(i,i+1)} & D_{23}^{(i,i+1)} \\ 0 & D_{23}^{(i,i+1)} & D_{22}^{(i,i+1)} \end{vmatrix},$$

и только матричные элементы $D_{23}^{(i,i+1)}$ различаются вследствие $M_{af}^{(i+1)} \neq M_{af}^{*(i+1)}$ (см. формулы (5)).

Рассматриваемые полидоменные слои разделяются границами — ПНСД — при следующих изменениях параметров ячейки, удовлетворяющих условиям (6):

$$a_{i+1} \cos \omega_{i+1} = a_i \cos \omega_i \quad (7a)$$

или

$$a_{a+1}(\cos \omega_{i+1} + \sin \omega_{i+1}) = a_i(\cos \omega_i - \sin \omega_i) \quad (7b)$$

или

$$a_{a+1}(\cos \omega_{i+1} - \sin \omega_{i+1}) = a_i(\cos \omega_i + \sin \omega_i) \quad (7c)$$

для четырех типов доменов (рисунок *a*), также (7a), или

$$a_{a+1}(\cos \omega_{i+1} + \sin \omega_{i+1}) = a_i(\cos \omega_i + \sin \omega_i) \quad (7d)$$

или

$$a_{i+1}^2 \cos \omega_{i+1} (\cos \omega_{i+1} + 2 \sin \omega_{i+1}) = a_i^2 \cos \omega_i (\cos \omega_i + 2 \sin \omega_i) \quad (7e)$$

для двух типов доменов (рисунок *b*). При упругом согласовании X_{in} -фазы и полидоменной Rh_{out} -фазы в условиях (7) предполагается, что $a_i = a_X$ и $\omega_i = 0$, где $i = 1$ или $i = N$. Соответствующие границы раздела слоев в переходных областях кристаллов x РТ–PZN с $0 \leq x \leq 0.08$ практически параллельны семейству плоскостей {100} перовскитовой ячейки и, следовательно, 71° (109°) доменным стенкам в Rh -фазах.

Таблица 1. Расчетные значения параметров перовскитовой ячейки в переходных областях кристаллов $x\text{PT}-\text{PZN}$ при комнатной температуре

$x = 0$, полидоменные слои на рис. 1, <i>a</i>										
ω_i, deg	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.080				
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.067 (4.067(1))	4.067	4.066	4.064	4.061	(4.061(1))	по условиям (7b), (7a)			
ω_i, deg	0	0.01	0.02	0.03	0.08					
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.067 (4.067(1))	4.066	4.064	4.061	(4.061(1))	по условиям (7b), (7a)				
$x = 0$, полидоменные слои на рис. 1, <i>b</i>										
ω_i, deg	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.067 (4.067(1))	4.066	4.066	4.065	4.064	4.064	4.063	4.062	4.061	по условию (7d) или (7e)
ω_i, deg	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0	
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.061 (4.061(1))	4.062	4.062	4.063	4.064	4.065	4.065	4.066	4.067	по условию (7d) или (7e)
$x = 0.045$, полидоменные слои на рис. 1, <i>a</i>										
ω_i, deg	0.070	0.075	0.080	0.100						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.070 (4.070(1))	4.060	4.049	(4.045(1))	по условиям (7b), (7a)					
ω_i, deg	0.07	0.08	0.09	0.10						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.070 (4.070(1))	4.059	4.047	(4.045(1))	по условиям (7b), (7a)					
ω_i, deg	0.070	0.085	0.095	0.100						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.070 (4.070(1))	4.059	4.046	(4.045(1))	по условиям (7b), (7a)					
ω_i, deg	0.100	0.095	0.090	0.070						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.045	4.059	4.072	(4.070(1))	по условиям (7c), (7a)					
ω_i, deg	0.100	0.09	0.08	0.07						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.045	4.058	4.071	(4.070(1))	по условиям (7c), (7a)					
$x = 0.08$, полидоменные слои на рис. 1, <i>a</i>										
ω_i, deg	0.070	0.075	0.080	0.110						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.066 (4.066(1))	4.056	4.045	(4.046(1))	по условиям (7b), (7a)					
ω_i, deg	0.07	0.08	0.09	0.11						
$a_i, 10^{-10} \text{ m}$	4.066 (4.066(1))	4.055	4.043	(4.046(1))	по условиям (7b), (7a)					

Примечания.

1. В скобках приведены экспериментальные значения [12] линейного параметра ячейки a_i Rh_{in} - или X_{in} -фазы (при наименьшем угле сдвига ω_i) и Rh_{out} -фазы (при наибольшем угле сдвига ω_i).
2. Условие (7a) выполняется для параметров ячейки двух последних слоев (см. данные в правой части таблицы), за исключением случая упругого согласования доменов по схеме рисунок, *b* при $x = 0$.
3. Различия между линейными параметрами ячейки a_i , рассчитанными по формулам (7d) и (7e) при $x = 0$ и фиксированных ω_i , не превосходят 0.5% вследствие $\sin \omega_i \ll \cos \omega_i$.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Численные оценки, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о различных путях достижения полной релаксации внутренних напряжений при формировании

переходных областей. Это связано с выполнением условий (7) как при равномерном, так и при неравномерном изменении угла сдвига ω_i ячейки. Полученные результаты указывают на большую вероятность реализации схемы упругого согласования четырех типов 71° (109°) до-

менов (рисунок, *a*) в *Rh* кристаллах $x\text{PT}-\text{PZN}$. Однако и схема упругого согласования двух типов 71° (109°) доменов (рисунок, *b*) представляет интерес благодаря одновременному выполнению двух условий существования ПНСД — (7d) и (7e) — во всей переходной области кристалла с $x = 0$ (см. примечание 3 к табл. 1). При этом обеспечивается упругое согласование слоев, углы сдвига перовскитовых ячеек которых связаны соотношением

$$\omega_{i+1} - \omega_i = \omega_{i+2} - \omega_{i+1} = \dots = \omega_N - \omega_{N-1} = \text{const} \quad (8)$$

независимо от $\text{sgn}(\omega_{i+1} - \omega_i)$. Для сравнения укажем, что в кристалле с $x = 0.045$ условие (8) справедливо в ограниченных интервалах $[\omega_i; \omega_{i+p}]$, а в кристалле с $x = 0.08$ подобные интервалы вообще отсутствуют при убывании ω_i от значения, соответствующего *Rh*_{out}-фазе. Параметры перовскитовой ячейки a_i , ω_i кристаллов с $x \geq 0.045$ [12] удовлетворяют условиям существования ПНСД при упругом согласовании только четырех типов 71° (109°) доменов (табл. 1).

Примечательно, что при $x = 0$, выполняются четыре условия существования ПНСД, при $x = 0.045$ — три, а при $x = 0.08$ — два условия из пяти, объединенных формулой (7). Это обстоятельство наряду с ограниченным выполнением условия (8) и применимостью только одной схемы упругого согласования (рисунок, *a*) позволяет предположить, что на формирование дуальных структур *Rh*_{in}–*Rh*_{out} и переходных областей в кристаллах с $x \geq 0.045$ влияет соседняя *T*-фаза. Как известно [14], молярной концентрации $x_{\text{tr}} \approx 0.045$ на фазовой x , T -диаграмме системы $x\text{PT}-\text{PZN}$ соответствует тройная точка, вблизи которой располагаются области термодинамической стабильности *C*-фазы *Pm3m*, *Rh*-фазы *R3m* и *T*-фазы *P4mm*. Исследуемые кристаллы при охлаждении в отсутствие электрического поля испытывают фазовые переходы I рода *C*–*Rh* ($0 < x < x_{\text{tr}}$) или *C*–*T*–*Rh* ($x_{\text{tr}} < x \lesssim 0.09$) [1,14]; по данным недавней работы [24], фазовые переходы *C*–*T*–*X* наблюдаются при $x = 0.08$.

Согласно нашим оценкам, основанным на формулах из работ [4,8,23], оптимальные объемные концентрации 90° доменов промежуточной *T*-фазы (табл. 2), соответствующие ПНСД на межфазных границах, слабо изменяются с уменьшением температуры T вблизи морфотропной границы. Вследствие этого формирование низкотемпературной *Rh*-фазы ($x = 0.09$) или новой *X*-фазы ($x = 0.08$) происходит без существенных изменений 90° доменной структуры, возникшей при *C*–*T* фазовом переходе I рода. Для сравнения отметим, что подобное постоянство объемных концентраций 90° доменов установлено [25] и в ограниченных температурных интервалах вблизи тройной точки *Pm3m*–*R3m*–*P4mm* системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-z}\text{Ti}_z)\text{O}_3$ со структурой типа перовскита.

Что касается кристаллов $x\text{PT}-\text{PZN}$, то одна из причин упомянутой выше стабильности 90° доменной структуры связана с температурными зависимостями [1,24] линейных параметров ячейки $a_C(T)$,

Таблица 2. Оптимальные объемные концентрации 90° доменов *T*-фазы, рассчитанные для фазовых переходов I рода в кристаллах $x\text{PT}-\text{PZN}$

x	Экспериментальная температурная зависимость параметров ячейки	Фазовый переход	Оптимальные объемные концентрации 90° доменов
0.08	Из работы [24]	$C \rightarrow T$ $T \rightarrow X$	0.642; 0.358 0.619; 0.381
0.09	Из работы [1]	$C \rightarrow T$ $T \rightarrow Rh$	0.636; 0.364 0.616; 0.384

Примечания.

1. Предполагается, что *T*-фаза разбита на 90° домены с векторами спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{T1}(0; 0; P)$ и $\mathbf{P}_{T2}(P; 0; 0)$. Предполагается, что *Rh*-фаза разбита на 71° (109°) домены с векторами спонтанной поляризации \mathbf{P}_{Rj} ($j = 1, 2, 3, 4$, см. раздел 2), а вследствие равных объемных концентраций этих доменов кристалл характеризуется кубической симметрией. Согласно экспериментальным данным [24], *X*-фаза также обладает макроскопической кубической симметрией.

2. Любые отклонения от равенства объемных концентраций 71° (109°) доменов *Rh*-фазы приводят к изменению оптимальных концентраций 90° доменов *T*-фазы при фазовом переходе $T \rightarrow Rh$ менее, чем на 1%. В частности, при формировании монодоменной *Rh*-фазы с вектором спонтанной поляризации \mathbf{P}_{R1} или \mathbf{P}_{R4} оптимальные объемные концентрации 90° доменов *T*-фазы, согласно [4,8], равны 0.620 и 0.380.

$a_{Rh}(T)$ и $a_X(T)$ в *C*-, *Rh*- и *X*-фазе соответственно. При $x = \text{const}$ выполняются условия $da_C/dT \approx da_{Rh}/dT$ или $da_C/dT \approx da_X/dT$, а экстраполяция зависимости $a_C(T)$ в область стабильности *Rh*- или *X*-фазы приводит к равенству $a_C \approx a_{Rh}$ ($x = 0.09$) или $a_C \approx a_X$ ($x = 0.08$) соответственно. Другая причина стабильности 90° доменной структуры связана с особенностями скачков параметров ячейки a_T и C_T *T*-фазы при *C*–*T* и *T*–*Rh* (или *T*–*X*) фазовых переходах. Согласно экспериментальным данным [1], $(a_T - a_C)/(C_T - a_C) \approx (a_{Rh} - a_T)/(a_{Rh} - C_T)$ при $x = 0.09$, а из результатов [24] следует аналогичное соотношение $(a_T - a_C)/(C_T - a_C) \approx (a_X - a_T)/(a_X - C_T)$ для $x = 0.08$. Остается предположить, что подобные температурные изменения параметров ячейки кристаллов $x\text{PT}-\text{PZN}$ имеют место и при $x_{\text{tr}} < x < 0.08$. В этом случае формированию дуальных структур могут способствовать трехфазные состояния *T*–*X*–*Rh*, в которых 90° домены *T*-фазы обеспечивают эффективную релаксацию напряжений на *T*–*X* и *T*–*Rh* межфазных границах. При охлаждении кристалла исчезают области *T*-фазы и существенно изменяются поля внутренних механических напряжений, что способствует [18] формированию переходных областей. В пользу предположения о сосуществовании *T*-, *X*- и *Rh*-фаз свидетельствует то, что системе $x\text{PT}-\text{PZN}$ свойственны трехфазные состояния при комнатной температуре. Недавно было установлено [26] сосуществование *T*-, моноклинной (симметрия *Pm*) и *Rh*-фаз вблизи морфотропной границы, сопровождающееся полной релаксацией напряжений [10]. Увеличение

или уменьшение молярной концентрации x приводит к возникновению двухфазных состояний: моноклинная— T или Rh —моноклинная фаза [26] соответственно, причем в этих состояниях достигается полная релаксация напряжений [8,10].

Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты.

1) Концепция переходных областей в сегнетоэлектрических и родственных кристаллах впервые применена для описания дуальных структур в твердых растворах $x\text{PN}-\text{PZN}$ с $0 \leq x \leq 0.08$. Принципиальным отличием новой модели переходных областей от предшествующих [18–20] является предположение об упругом согласовании полидоменных слоев, в которых за счет 71° (109°) доменов обеспечивается определенный баланс продольных и сдвиговых дисторсий. Предложенные схемы упругого согласования 71° (109°) доменов в Rh -фазах (рисунок) вдоль $\{100\}$ -границ — ПНСД — и соответствующие варианты (7) изменения параметров ячейки (табл. 1) указывают на различные пути релаксации механических напряжений при формировании дуальных структур.

2) Показано, что на формирование дуальных структур в кристаллах с $x \geq 0.045$ большое влияние оказывают аналогичные по существу температурные зависимости параметров ячейки $a_C(T)$, $a_{Rh}(T)$, $a_X(T)$ и практическое постоянство оптимальных концентраций 90° доменов промежуточной T -фазы (табл. 2), благодаря которым обеспечивается полная релаксация напряжений в гетерофазных состояниях $T-X$, $T-Rh$ и $T-X-Rh$ -фазы.

Автор признателен А.В. Турику (Россия), Z.-G. Ye (Канада), M. Kamlah (ФРГ) и G. Xu (США) за постоянный интерес к тематике исследований полидоменных и гетерофазных сегнетоэлектрических кристаллов.

Список литературы

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, S. Nomura. *Ferroelectrics* **37**, 1–4, 579 (1981).
- [2] S.-E. Park, W. Hackenberger. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 1, 11 (2002).
- [3] W. Ren, S.-F. Liu, B.K. Mukherjee. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 17, 3174 (2002).
- [4] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. *ФТТ* **44**, 7, 1295 (2002).
- [5] S.-E. Park, T.R. Shrout. *J. Appl. Phys.* **82**, 4, 1804 (1997).
- [6] K. Fujishiro, R. Vlokh, Y. Uesu, Y. Yamada, J.-M. Kiat, B. Dkhil, Y. Yamashita. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **37**, 9B, 5246 (1998).
- [7] V.Yu. Topolov, Z.-G. Ye. *Ferroelectrics* **253**, 1–4, 71 (2001).
- [8] V.Yu. Topolov. *Phys. Rev. B* **65**, 9, 094 207 (2002).
- [9] В.Ю. Тополов. *ФТТ* **45**, 7, 1235 (2003).
- [10] V.Yu. Topolov. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 13, 2455 (2004).
- [11] Z.-G. Ye, M. Dong, L. Zhang. *Ferroelectrics* **229**, 1–4, 223 (1999).
- [12] G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane, K. Ohwada. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 20, 3975 (2004).
- [13] G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.-G. Ye, C. Stock, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **67**, 10, 104 102 (2003).
- [14] D. La-Orautapong, B. Noheda, Z.-G. Ye, P.M. Gehring, J. Toulouse, D.E. Cox, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **65**, 14, 144 101 (2002).
- [15] G. Xu, D. Viehland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **68**, 21, 212 410 (2003).
- [16] В.Ю. Тополов, Л.Е. Балюнис, А.В. Турик, И.С. Ба, О.Е. Фесенко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **56**, 10, 127 (1992).
- [17] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике для научных работников и инженеров. Пер с англ.* Наука, М. (1978). С. 90.
- [18] V.Yu. Topolov, H. Rabe, H. Schmid. *Ferroelectrics* **146**, 1–4, 113 (1993).
- [19] Н.С. Афоникова, В.Ш. Шехтман, И.М. Шмытько. *ФТТ* **27**, 11, 3201 (1985).
- [20] Н.С. Афоникова, В.В. Боровиков, И.М. Шмытько. *ФТТ* **29**, 3, 813 (1987).
- [21] Б.Ш. Багаутдинов, В.Ф. Глушков, В.К. Магатаев, И.М. Шмытько. *ФТТ* **33**, 11, 3128 (1991).
- [22] T. Malis, H. Gleiter. *J. Appl. Phys.* **50**, 7, 4920 (1979).
- [23] G. Metrat. *Ferroelectrics* **26**, 1–4, 801 (1980).
- [24] K. Ohwada, K. Hirota, P.W. Rehrig, Y. Fujii, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **67**, 9, 094 111 (2003).
- [25] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. *ФТТ* **43**, 8, 1525 (2001).
- [26] R. Bertram, G. Reck, R. Uecker. *J. Cryst. Growth* **253**, 1–4, 212 (2003).