

Особенности гетерофазных состояний в кристаллах $0.10\text{PbTiO}_3-0.90\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

© В.Ю. Тополов

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

E-mail: topolov@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 4 декабря 2002 г.)

Предложена новая модель упругого согласования фаз и проведено исследование гетерофазных структур вблизи морфотропной границы в кристаллах $0.10\text{PbTiO}_3-0.90\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Установлено, что оригинальное поведение параметров ячейки благоприятствует упругому согласованию сегнетоэлектрических тетрагональной и ромбической фаз в условиях полной или частичной релаксации внутренних механических напряжений при отношении объемных концентраций этих фаз около 20/80% и температурах $T = 20-300$ К. Проанализированы взаимосвязи между объемными концентрациями отдельных типов доменов (двойников) и сосуществующих фаз в целом.

Интерес к системе твердых растворов $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($xPT-PZN$) со структурой типа перовскита обусловлен следующими факторами. Во-первых, система $xPT-PZN$ характеризуется уникальными физическими свойствами благодаря сочетанию сегнетоэлектрического и релаксорного компонентов [1–3]. Во-вторых, в кристаллах $xPT-PZN$ вблизи морфотропной границы ($x \approx 0.08-0.09$) наблюдаются гетерофазные структуры, существенно влияющие на пьезо-, диэлектрические и упругие свойства этих кристаллов [4–7]. В-третьих, низкосимметричные сегнетоэлектрические фазы, недавно обнаруженные в $xPT-PZN$ [2,8–10], $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ [11] и $z\text{PbTiO}_3-(1-z)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [12,13], рассматриваются как общая характерная черта [9] перовскитовых твердых растворов с высокой пьезоактивностью. Наконец, в-четвертых, влияние постоянного электрического поля E на кристаллы $xPT-PZN$ вблизи морфотропной границы оказывается неоднозначным из-за индуцирования промежуточных фаз с различной симметрией и возникающих при этом разнообразных гетерофазных, доменных и двойниковых структур [4,8,10]. Одним из проявлений такой неоднозначности является возникновение новой ромбической (O) сегнетоэлектрической фазы¹ в кристаллах с $x = 0.08$ и $0.09 \leq x \leq 0.10$ при $E \neq 0$ и $E = 0$ соответственно [9]. Цель настоящей работы — анализ взаимодействия полидоменных (сдвойникованных) фаз в кристаллах $xPT-PZN$, состав которых лежит на границе области стабильности O -фазы.

Экспериментально установлено [9], что при понижении температуры T кристалл $0.10PT-PZN$ испытывает фазовые переходы I рода: кубическая параэлектрическая фаза \rightarrow тетрагональная (T) сегнетоэлектрическая

фаза $\rightarrow O$ сегнетоэлектрическая фаза. Ниже температуры $T-O$ фазового перехода $T_{t-o} \approx 320$ К кристалл остается гетерофазным, причем в интервале $20 \leq T \leq 300$ К объемная концентрация метастабильной T -фазы практически постоянна. Для аналитического определения объемных концентраций и оптимальных условий упругого согласования T - и O -фаз в двухфазном кристалле предлагается следующая модель. Протяженный кристаллический образец представляется в виде совокупности двух типов гетерофазных областей, каждая из которых содержит фазы I и II (рис. 1). Объемные концентрации данных областей равны w и $w' = 1 - w$ (назовем последние областями w - и w' -типов соответственно). Каждая из этих областей является двухфазной, причем фаза „включение“ в одной области (например, I в области w -типа, см. рис. 1) становится „матричной“ фазой в соседние области (например, I в области w' -типа), и наоборот. Для количественного описания гетерофазных областей введем объемные концентрации „включений“; в случае кристалла $xPT-PZN$ это r_t (T -фаза) и r_o (O -фаза). Предполагая распределение областей w - и w' -типов по кристаллу равномерным и их объемные концентрации равными, имеем $w = w' = 1/2$. При этом условия объемные концентрации r_t и r_o описывают доли T - и O -фазы соответственно в объеме всего кристалла и, следовательно, связаны соотношением

$$r_t + r_o = 1. \quad (1)$$

Матрицы дисторсий областей w - и w' -типов обозначим $\|K\|$ и $\|K'\|$ соответственно и определим их с учетом электромеханического взаимодействия T - и O -фаз внутри каждой из гетерофазных областей. Соответствующая система матричных уравнений с учетом (1) записывается в виде

$$\begin{aligned} \|K\| &= (1 - r_t)\|K'\| \|N_0\| + r_t\|N_t\|; \\ \|K'\| &= r_t\|K\| \|N_t\| + (1 - r_t)\|N_0\|. \end{aligned} \quad (2)$$

¹ В зарубежной литературе эта фаза называется orthorhombic и рассматривается [2,9] как предельный случай моноклинной фазы с симметрией Pm и ориентацией вектора спонтанной поляризации вдоль направления [101] перовскитовой ячейки.

В правых частях уравнений (2) первые слагаемые характеризуют влияние соседней области w - или w' -типа на фазу „включение“ в данной области, $\|N_0\|$ и $\|N_t\|$ — матрицы дисторсий² сосуществующих O - и T -фаз соответственно. T -фаза предполагается разбитой на 90° домены [2] с базисными векторами (\mathbf{a}_i ; \mathbf{b}_i ; \mathbf{c}_i), ориентированными вдоль направлений ($[100]$, $[010]$, $[001]$) и ($[010]$, $[001]$, $[100]$) перовскитовой ячейки, и с объемными концентрациями n_i и $1 - n_i$ соответственно. O -фаза в соответствии с результатами [2] представлена доменами четырех типов с базисными векторами (\mathbf{a}_0 ; \mathbf{b}_0 ; \mathbf{c}_0) и объемными концентрациями n_{ok} , так что для $k = 1$ $\mathbf{a}_0 \parallel [100]$, $\mathbf{b}_0 \parallel [0\bar{1}0]$, для $k = 2$ $\mathbf{a}_0 \parallel [\bar{1}00]$, $\mathbf{b}_0 \parallel [010]$, для $k = 3$ $\mathbf{a}_0 \parallel [010]$, $\mathbf{b}_0 \parallel [100]$, для $k = 4$ $\mathbf{a}_0 \parallel [0\bar{1}0]$, $\mathbf{b}_0 \parallel [\bar{1}00]$ и у всех доменов O -фазы $\mathbf{c}_0 \parallel [001]$. Объемные концентрации данных доменов $n_{o1} = f_o v_o$, $n_{o2} = (1 - f_o) v_o$, $n_{o3} = f_o(1 - v_o)$ и $n_{o4} = (1 - f_o)(1 - v_o)$ выражаются через параметры f_o и v_o , являющиеся объемными концентрациями механических двойников O -фазы. Перечисленные домены T - и O -фаз предполагаются разделенными плоскими границами — стенками — в соответствии с представлениями работы [14]. Анализ упругого согласования w - и w' -областей основывается на алгоритме [15,16] и использовании матричных элементов

$$D_{ij} = \sum_{t=1}^3 (K'_{it} K'_{jt} - K_{it} K_{jt}), \quad (3)$$

выраженных через матричные элементы K'_{it} и K_{it} из уравнений (2). В дальнейших расчетах используются экспериментальные температурные зависимости [9] параметров перовскитовой ячейки кристалла $xPT-PZN$. При этом определяются зависимости оптимальных концентраций отдельных типов доменов или двойников сосуществующих фаз (например, $n_{n,opt}$, $v_{o,opt}$ и $f_{o,opt}$) от объемной концентрации T -фазы r_t . Указанные оптимальные концентрации соответствуют $T-O$ межфазным границам — плоскостям нулевых средних деформаций (ПНСД) [15–18], при которых имеет место полная релаксация внутренних механических напряжений и выполняются условия $\det \|D\| = 0$; $D_{ij}^2 - D_{ii} D_{jj} \geq 0$, где $ij = 12; 13$, а матричные элементы D_{ij} задаются формулой (3).

Наиболее интересный случай упругого согласования T - и O -фаз вдоль ПНСД реализуется при фиксированных значениях (f_o , T). Соответствующие оптимальные концентрации доменов T -фазы $n_{t,opt}^{(g)}$ и двойников O -фазы $v_{o,opt}^{(g)}$ ($g = 1; 2$, рис. 2) являются немонотонными функциями r_t . Экстремумы $n_{t,opt}^{(g)}(r_t)$ и $v_{o,opt}^{(g)}(r_t)$ наблюдаются при $r_t \approx 0.1-0.2$, причем их положения и значения заметно изменяются при варьировании f_o — одного из параметров двойниковой структуры O -фазы. Изменение температуры T при $f_o = \text{const}$ приводит к изменениям значений упомянутых выше экстремумов практически без их смещения вдоль оси r_t . Примеча-

² Матрицы дисторсий полидоменных фаз различной симметрии для кристаллов $xPT-PZN$ приведены в работе [7].

тельно, что такое скоррелированное поведение $n_{t,opt}^{(g)}(r_t)$ и $v_{o,opt}^{(g)}(r_t)$ приводит к весьма оригинальному результату: максимальные значения разностей объемных концентраций

$$\Delta n_t(r_t) = n_{t,opt}^{(2)}(r_t) - n_{t,opt}^{(1)}(r_t)$$

$$\text{и } \Delta v_o(r_t) = v_{o,opt}^{(1)}(r_t) - v_{o,opt}^{(2)}(r_t) \quad (4)$$

достигаются при $f_o = 0.5$ и $r_t \approx 0.2$. Понижение температуры кристалла от 300 до 20 К уменьшает разно-

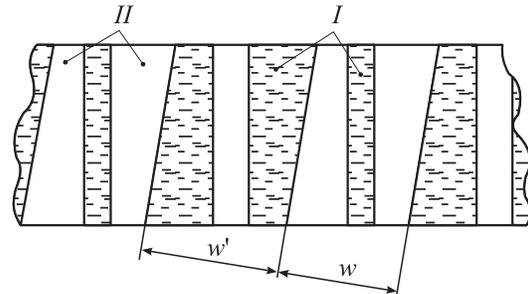


Рис. 1. Схематическое изображение гетерофазного кристалла 0.10PT-PZN: I — O -фаза, II — T -фаза.

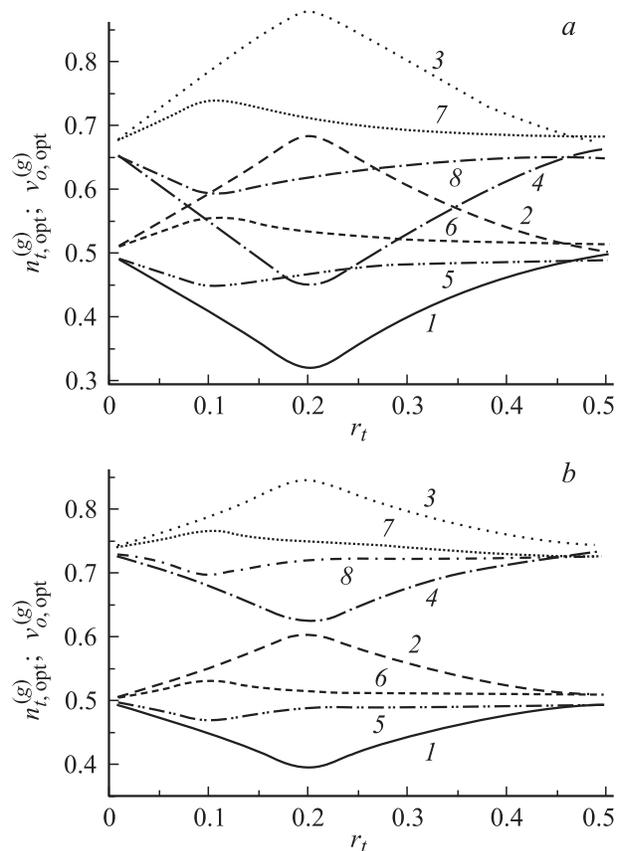


Рис. 2. Расчетные концентрационные зависимости $n_{t,opt}^{(g)}(r_t)$ и $v_{o,opt}^{(g)}(r_t)$, характеризующие доменную (двойниковую) структуру сосуществующих T - и O -фаз кристалла 0.10PT-PZN при $T = 300$ (a) и 20 К (b): 1, 5 — $n_{t,opt}^{(1)}(r_t)$, 2, 6 — $n_{t,opt}^{(2)}(r_t)$, 3, 7 — $v_{o,opt}^{(1)}(r_t)$, 4, 8 — $v_{o,opt}^{(2)}(r_t)$. 1, 4 — расчет при $f_o = 0.5$, 5–8 — расчет при $f_o = 0.1$.

сти (4) (ср. рис. 2, *a* и *b*) вблизи $r_t = 0.2$. Ориентации $T-O$ межфазных границ — ПНСД, определяемые по формулам [15,16], задаются при $f_o = 0.5$ и $r_t \approx 0.2$ семейством плоскостей $\{hOl\}$ в перовскитовых осях кристалла, причем индексы Миллера h и l являются функциями температуры T . Анализ инвариантов уравнения $\sum_{i,j=1}^3 D_{ij}x_i x_j = 0$ поверхности межфазной границы [17], где Ox_i — оси прямоугольной системы координат, параллельные осям перовскитовой ячейки, приводит к следующему выводу. При заданных (f_o, T) области объемных концентраций $n_{t,opt}^{(1)}(r_t) < n_t(r_t) < n_{t,opt}^{(2)}(r_t)$ и $v_{o,opt}^{(2)}(r_t) < v_o(r_t) < v_{o,opt}^{(1)}(r_t)$ соответствуют $T-O$ межфазным границам конической формы и частично релаксации внутренних механических напряжений в кристалле. Одновременное появление $\max(\Delta n_t(r_t))$ и $\max(\Delta v_o(r_t))$ вблизи $r_t = 0.2$ позволяет охарактеризовать эту объемную концентрацию T -фазы как наиболее благоприятную с точки зрения релаксации напряжений в гетерофазных кристаллах $0.10\text{PT}-\text{PZN}$, а значение $f_o = 0.5$ — как соответствующее наиболее вероятному (равномерному) распределению механических двойников O -фазы вдоль одной из перовскитовых осей.

Полученный в настоящей работе результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [9]: именно в кристаллах $0.10\text{PT}-\text{PZN}$ при $T = 20-300$ К объемная концентрация T -фазы, сосуществующей с термодинамически стабильной O -фазой, составляет около 20%. Одна из причин постоянства $r_t(T)$ связана с температурными зависимостями [9] параметров перовскитовой ячейки $a_o(T)$, $c_o(T)$ O -фазы и $a_t(T)$, $c_t(T)$ T -фазы. Согласно нашим оценкам, равенство $a_o(T_1)/a_o(T_2) = c_o(T_1)/c_o(T_2)$ выполняется с точностью до 2% в интервале температур $20 \leq T_s \leq 300$ К ($s = 1; 2$), а изменения $a_t(T)$ и $c_t(T)$ в этом интервале не превышают 0.12 и 1% соответственно. Отметим, что ранее в литературе [16,18] отмечалось лишь практическое постоянство объемных концентраций отдельных типов доменов моноклинной и T -фаз $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ при $T = 20-300$ К и $y = 0.45-0.46$, т.е. непосредственно на морфотропной границе [11]. Однако в отличие от системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ в кристаллах $0.10\text{PT}-\text{PZN}$ T -фаза сосуществует с фазой другой симметрии, а релаксация механических напряжений обусловлена более сложными гетерофазными структурами (рис. 1). В связи с этим в дальнейшем представляется важным рассмотрение условий формирования ПНСД при сосуществовании полидоменных (сложнодвойникованных) низкосимметричных фаз в различных интервалах T , E и молярной концентрации компонентов, а также при различной ориентации развитых граней кристалла относительно E .

Автор признателен Dr. Z.-G. Ye (Канада) и Dr. M. Kamlah (ФРГ) за постоянный интерес к тематике исследований гетерогенных сегнетоэлектриков и родственных материалов.

Список литературы

- [1] S.-E. Park, T.R. Shrout. Mater. Res. Innovat. **1**, 1, 20 (1997).
- [2] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, L.E. Cross, Z. Zhong. Phys. Lett. **86**, 17, 3891 (2001).
- [3] S. Wada, T. Tsurumi. Key Eng. Mater. **214-215**, 9 (2002).
- [4] S.-E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 4, 1804 (1997).
- [5] V.Yu. Topolov, Z.-G. Ye. Ferroelectrics **253**, 1-4, 71 (2001).
- [6] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ФТТ **43**, 6, 1080 (2001).
- [7] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ФТТ **44**, 7, 1295 (2002).
- [8] Y. Lu, D.-Y. Jeong, Z.-Y. Cheng, T. Shrout, Q.M. Zhang. Appl. Phys. Lett. **80**, 11, 1918 (2002).
- [9] D. La-Orautapong, B. Noheda, Z.-G. Ye, P.M. Gehring, J. Toulouse, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. **B65**, 14, 144 101 (2002).
- [10] B. Noheda, Z. Zhong, D.E. Cox, G. Shirane, S.-E. Park, P.E. Rehrig. Phys. Rev. **B65**, 22, 224 101 (2002).
- [11] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. Phys. Rev. **B63**, 1, 014 103 (2001).
- [12] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. **B64**, 18, 184 114 (2001).
- [13] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. Phys. Rev. **B66**, 5, 054 104 (2002).
- [14] J. Fousek, V. Janovec. J. Appl. Phys. **40**, 1, 135 (1969).
- [15] G. Metrat. Ferroelectrics **26**, 1-4, 801 (1980).
- [16] V.Yu. Topolov. Phys. Rev. **B65**, 9, 094 207 (2002).
- [17] V.Yu. Topolov. Ferroelectrics **222**, 1-4, 41 (1999).
- [18] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ФТТ **43**, 8, 1525 (2001).