

ПРИРОДА МОНОКЛИННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СО СВЕРХВЫСОКИМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

С.В. Рущиц, В.Л. Ильичев

Показано, что гипотеза об адаптивной природе промежуточной M_C фазы в сегнетоэлектриках PMN -хРТ и PZN -хРТ со сверхвысокой пьезоэлектрической деформацией, трактующая M_C фазу как двойникованную на наноуровне тетрагональную структуру, является ошибочной. В действительности, фаза M_C является истинно моноклинной структурой.

Твердые растворы $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})-xPbTiO_3$ и $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-xPbTiO_3$, обозначаемые соответственно как $(PZN-xPT)$ и $(PMN-xPT)$, обладают исключительно высокой (более 1 %) пьезоэлектрической деформацией [1] и претендуют на роль следующего поколения электромеханических материалов. В высокотемпературной области они имеют простую кубическую структуру (С) перовскитного типа и находятся в параэлектрическом состоянии. При охлаждении кубическая структура в зависимости от содержания комплекса РТ испытывает фазовый переход в ромбоэдрическую (R) или тетрагональную структуру (Т), сопровождающийся возникновением спонтанной поляризации. Фазовые области R и Т фаз в указанных материалах разделены областью существования структур с пониженной симметрией (рис. 1, а). В твердых растворах PMN -хРТ основная промежуточная структура M_C имеет моноклинную решетку пространственной группы Pm с параметрами $c_m > a_m > b_m$, $\beta > 90^\circ$ и осью моноклинности b_m , направленной вдоль оси [010] псевдокубической решетки (рис. 1,б) [2]. Промежуточная орторомбическая (О) структура в системе PZN -хРТ относится к пространственной группе $Bmm2$, но, по существу, является предельным случаем моноклинной структуры M_C с параметрами $c_m = a_m > b_m$ [3].

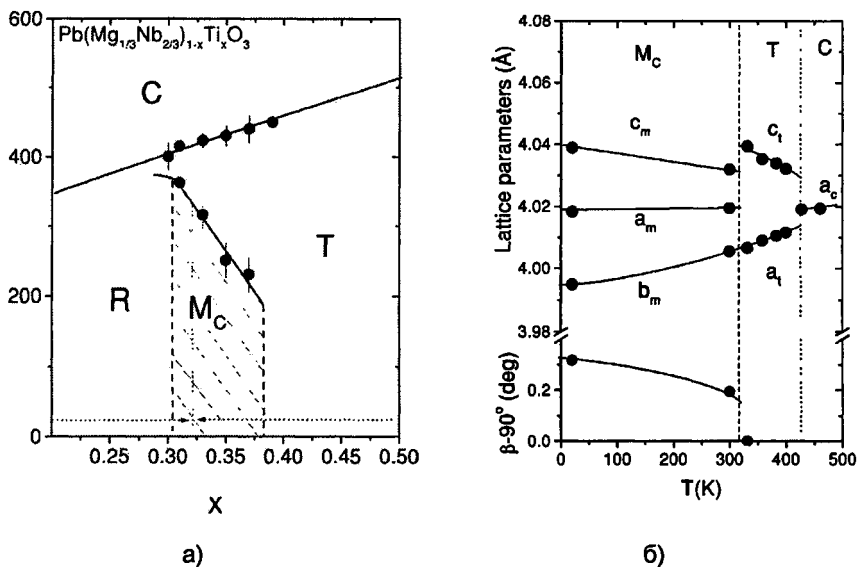


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы PMN -хРТ (а) и температурная зависимость параметров решетки фаз в PMN -хРТ (б) [2]

Чрезвычайно высокий пьезоэлектрический эффект наблюдается в кристаллах, составы которых лежат вблизи или внутри области существования промежуточных структур. Приложение электрического поля вдоль направления [001] псевдокубической решетки таких кристаллов вызывает в них обратимые фазовые превращения $M_C \rightarrow T$ (в системе PMN -хРТ) или $O \rightarrow M_C \rightarrow T$ (в системе PZN -хРТ). Низкая симметрия промежуточных структур облегчает поворот вектора поляризации к направлению [001], а увеличение доли доменов с осью c , направленной вдоль электрического поля и резкое изменение параметра c в процессе $M_C \rightarrow T$ превращения обеспечивают высокую обратимую деформацию.

Вопрос о природе промежуточных низкосимметричных структур в системах PMN-ХРТ и PZN-ХРТ остается дискуссионным. В [4] их появление обосновано в рамках теории Гинзбурга-Ландау-Девоншира (ГЛД). Однако, в [5, 6] отмечено, что теория ГЛД не в состоянии предсказать наблюдаемые инвариантные соотношения между параметрами кристаллических решеток тетрагональной структуры (a, c) и низкосимметричных фаз (a_m, b_m, c_m) :

$$a_m + c_m = a_t + c_t. \quad (1)$$

Для объяснения этих соотношений в [5, 6] использована теория адаптивных фаз [7]. Согласно [5-7] моноклинные структуры О и МС на самом деле представляют собой смесь дисперсных пластинчатых 90° -доменов обычной тетрагональной структуры, представляющих собой двойники по плоскостям типа (101) и образующихся для минимизации упругой энергии кристалла. Полагается, что такая смесь, неоднородная на наноуровне, на макроскопическом уровне проявляет себя как гомогенная моноклиновая структура с параметрами решетки

$$a_m = a_t \omega + c_t (1 - \omega), \quad c_m = c_t \omega + a_t (1 - \omega), \quad b_m = a_t \quad (2)$$

где ω и $(1 - \omega)$ – доли двух ориентировок тетрагональной фазы с осями c , ориентированными вдоль направлений [001] и [100], соответственно. Легко видеть, что в этом случае наблюдаемые инвариантные соотношения (1) выполняются естественным образом. В [8] приведена оценка толщины двойников, которые за счет когерентного рассеяния способны сформировать дифракционную картину, соответствующую усредненной моноклиновой решетке. Сообщается, что такие нанодвойники толщиной порядка 10 нм обнаружены в МС фазе монокристалла PMN-33РТ [9].

Покажем, что гипотеза работ [5, 6], трактующая моноклинные и ромбические фазы в системах PMN-хРТ и PZN-хРТ как двойникованную на наноуровне тетрагональную структуру, является ошибочной. Во-первых, наблюдаемые инвариантные соотношения (1), которые авторы работ [5, 6], рассматривают как подтверждение их гипотезы, можно обосновать и без представлений о тетрагональных доменах. Действительно, превращение слабо тетрагональной фазы с параметрами решетки a_t и $c_t = a_t(1 + \varepsilon_0)$ ($\varepsilon_0 \ll 1$) в моноклиновую фазу с параметром решетки $b_m = a_t$ описывается плоской деформацией

$$P = I + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь I – единичная матрица, а компоненты $\varepsilon_{11} = (a_m - a_t)/a_t$, $\varepsilon_{33} = (c_m \cos(\alpha) - a_t)/a_t$, $g = (1 + \varepsilon_{33})(1 + \varepsilon_0) \operatorname{tg}(\alpha)$, $\alpha = \beta - \pi/2$ являются малыми величинами. Тогда в рамках линейного приближения получаем: $a_m + c_m \approx a_t(1 + \varepsilon_{11}) + c_t(1 + \varepsilon_{33}) \approx a_t + c_t + a_t(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33})$. В силу малого изменения объема при $T \rightarrow M_c$ превращении $\varepsilon_{11} \approx -\varepsilon_{33}$ и, соответственно, $a_m + c_m \approx a_t + c_t$. Очевидно, что это соотношение справедливо не только для превращения $T \rightarrow M_c$, но и для любого другого превращения, которое описывается плоской деформацией с малыми компонентами ε_{ij} и пренебрежимо малым изменением объема. Таким образом, выполнение инвариантного соотношения (1) не может служить подтверждением гипотезы [5, 6].

Во-вторых, гипотеза [5, 6] противоречит результатам дифракционных исследований структуры МС. При изучении монокристаллов о появлении моноклиновой структуры в результате $T \rightarrow M_c$ превращения судят по расщеплению рефлекса 200 тетрагональной фазы на три отдельных рефлекса (рис. 2,б). Один из рефлексов приписывают доменам структуры МС с ориентировкой, изображенной на рис. 2,а; второй – доменам с зеркально-симметричной относительно плоскости (001) ориентировкой; третий – доменам, повернутым на 90° вокруг оси c .

В работах [5, 6, 8] наблюдаемое расщепление рефлекса 200 рассматривают как результат двойникования отдельных участков тетрагональной структуры по плоскостям семейства $\{10.l\}$, не содержащим ось тетрагональности (рис. 2, в). Полагается, что двойники по плоскости $(\bar{1}01)$ не дают обособленного отражения (обозначенного крестом на рис.2, в), но смещают рефлекс 200 в направлении $[\bar{1}01]$. Аналогично, двойники по плоскости (101) смещают рефлекс 200 в направлении [101]. В доменах с двойниками по плоскостям (011) и $(0\bar{1}1)$ рефлекс 200 тетрагональной

структуры остается не смещенным. Тонкие двойники действительно могут вызвать смещение рефлексов без появления обособленных двойниковых отражений [10]. Однако, очевидно, что рефлекс 002 тетрагональной структуры, располагающийся на том же узловом ряду, перпендикулярном плоскости двойникования, также должен испытать аналогичное смещение и расщепиться на два рефлекса, тогда как по данным [11, 12] он остается синглетом.

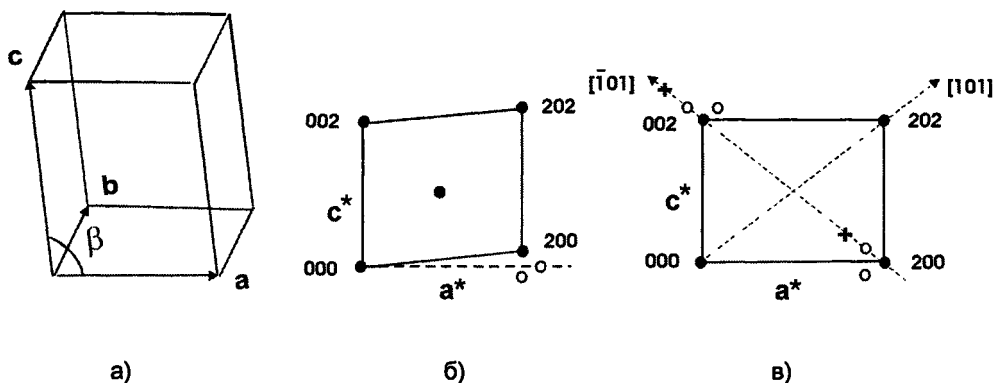


Рис. 2. Расщепление рефлекса 200 структуры M_c

На дифрактограммах поликристаллов превращение $\Gamma \rightarrow M_c$ сопровождается расщеплением на дуплет отражения 111 тетрагональной структуры и резким уменьшением углового расстояния между дублетами 200-020. Нанодвойники по плоскостям $\{10.1\}$ способны вызвать кажущееся падение степени тетрагональности [10], однако они в принципе не могут быть причиной расщепления отражений 111 поликристаллов. Действительно, часть рефлексов, формирующих отражение 111, не подвержено влиянию указанных двойников (вектор двойникового сдвига параллелен отражающим плоскостям), а другая часть рефлексов испытывает смещение и уширение в направлении, почти перпендикулярном дифракционному вектору. Соответственно, такое уширение и смещение практически не проявляется на дифрактограммах.

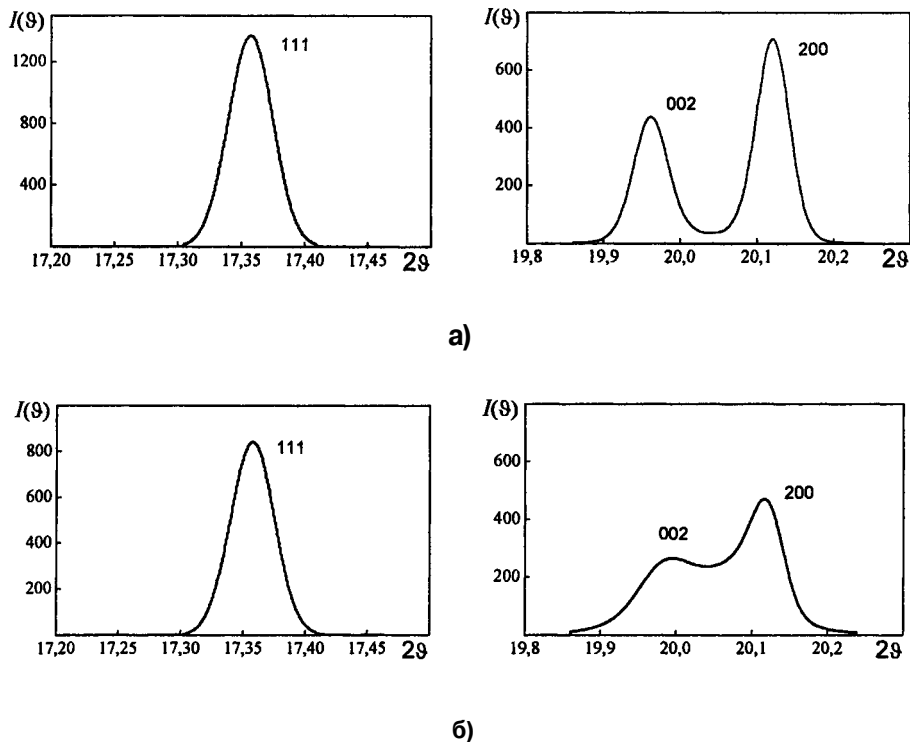


Рис. 3. Теоретические дифрактограммы тетрагональной структуры, содержащей двойники по плоскостям $\{10.1\}$: а) двойники со средней толщиной 100 нм; б) двойники со средней толщиной 10 нм

В подтверждении сказанного на рис. 3 приведены расчеты теоретических профилей интенсивности отражений поликристаллов тетрагональной фазы, методом изложенным нами в работах [10, 13]. Видим, что переход от тетрагональной структуры с относительно толстыми двойниками, обычно образующимися в результате $C \rightarrow T$ превращения, к нанодвойникованной тетрагональной структуре вызывает лишь уменьшение эффективной степени тетрагональности, но не приводит к изменению профиля отражения 111 и, соответственно, к изменению симметрии кристаллической решетки.

Таким образом, следует признать: гипотеза работ [5, 6] о том, что структура M_c в системах PMN-хРТ и PZN-хРТ представляет собой нанодвойникованную тетрагональную структуру, является ошибочной. В действительности, фаза M_c является истинно моноклинной структурой, гомогенной не только на макроскопическом уровне, но и на наноуровне.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-08-33707-а.

Литература

1. Park, S.-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.-E. Park, T.R. Shrout // *J. Applied Physics* – 1997. – V. 82, № 4. – P. 1804–1811.
2. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ / B. Noheda, D.E. Cox *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66, № 5. – P. 05410-1–05410-10.
3. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ / D. La-Orauttapong, B. Noheda *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, № 14. – P. 144101-1–14101-6.
4. Vanderblit, D. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory / D. Vanderblit, M.H. Cohen // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63, № 7. – P. 094108-1–094108-6.
5. Conformal miniaturization of domains with low domain-wall energy: monoclinic ferroelectric states near the morphotropic phase boundaries / Y.M. Jin, Y.U. Wang *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91, № 19. – P. 197601-1–197601-4.
6. Wang, Yu U. Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic M_c and tetragonal phase in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ and $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ near morphotropic phase boundaries / Yu U. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73, № 1. – P. 014113-1–014113-13.
7. Adaptive phase formation in martensitic transformation / A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro *et al.* // *Physical Review B*. – 1991. – V. 38, № 3. – P. 1695–1704.
8. Wang, Yu U. Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase / Yu U. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74, № 10. – P. 104109-1–104109-13.
9. Hierarchical micro-/nanoscale domain structure in M_c phase of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystal / H. Wang, J. Zhu *et al.* // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89, № 4. – P. 042908-1–042908-3.
10. Рушиц, С.В. Новые возможности рентгенографического изучения планарных дефектов и их роли в фазовых превращениях / С.В. Рушиц, Д.А. Мирзаев, В.Л. Ильичев // *Физика металлов и металловедение*. – 1993. – Т. 76, № 2. – С. 107–119.
11. Electric-field-induced phase transitions in rhombohedral $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ / B. Noheda, Z. Zong *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, № 22. – P. 224101-1–224101-7.
12. Neutron diffraction study of field-cooling on the relaxor ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ / K. Ohwada, K. Hirota *et al.* // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67, № 9. – P. 094111-1–094111-8.
13. Рушиц, С.В. Планарные дефекты в мартенситных плотноупакованных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями. 1. Теория дифракции / С.И. Рушиц, Д.А. Мирзаев // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 19–29.

Поступила в редакцию 17 января 2008 г.