

Сравнительный анализ двойниковых и гетерофазных структур в кристаллах $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

© В.Ю. Тополов

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

E-mail: topolov@phys.rsu.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2005 г.)

Исследованы особенности сосуществования фаз в сложнослойных кристаллах $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ вблизи морфотропной границы ($0.30 \leq x \leq 0.40$). Рассмотрены примеры охлаждения кристаллов с $x = \text{const}$ при напряженности внешнего электрического поля $E = 0, 0.1 \text{ MV/m}$. Определены условия формирования межфазных границ, являющихся плоскостями нулевых средних деформаций, при различных фазовых переходах I рода. Результаты расчетов для фазовых переходов тетрагональная–моноклинная (M_C) фазы и моноклинная (M_C)–моноклинная (M_A) фазы представлены в виде совокупности диаграмм „двойниковые состояния–межфазные границы“. Проанализировано влияние 90° доменной (двойниковой) структуры тетрагональной фазы на гетерофазные состояния, связанные с присутствием моноклинных фаз.

PACS: 61.72.Mm, 64.60.-i

Электромеханические свойства кристаллов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (РМТ–хРТ) со структурой типа перовскита [1–3] неразрывно связаны с присутствием в твердых растворах сегнетоэлектрического и релаксорного компонентов, а также с разнообразными гетерофазными [4–7] и доменными (двойниковыми) структурами [4–6,8–10], наблюдающимися вблизи морфотропной границы ($0.30 \leq x \leq 0.39$) в определенных интервалах температур T и напряженностей электрического поля E . В системе РМТ–хРТ обнаружены и интенсивно исследуются промежуточные моноклинные фазы сегнетоэлектрической природы (M_A -, M_B - и M_C -фазы по терминологии [11] в интервалах $0.26 < x < 0.35$ и $0 \leq E \leq 0.1 \text{ MV/m}$ [12,13]), дуальные структуры (при $0 < x < 0.24$ [14]), а также зависимости двойниковых структур (ДвС) и гетерофазных состояний от ориентации развитых граней кристалла (например, при $x = 0.32$ [6]). В кристаллах РМТ–хРТ с $0.30 \leq x \leq 0.39$ при фазовых переходах (ФП) I рода могут возникать различные гетерофазные состояния, например, кубическая (C)–тетрагональная (T) [5,6], C–ромбоэдрическая (Rh) [4,5], T–Rh [4–7], M_B – M_C [12] и M_C –T фазы [12]. Однако до настоящего времени не исследовалась взаимосвязь ДвС и гетерофазных структур, формирующихся в результате последовательности ФП в кристаллах РМН–хРТ с $x = \text{const}$. Настоящая работа посвящена сравнительному анализу ДвС и связанных с ними гетерофазных структур при различных ФП I рода, протекающих в данных кристаллах в широком температурном интервале при $E = 0$ или $E \neq 0$. Проводимое исследование основывается на экспериментальных температурных зависимостях [13,15–17] параметров перовскитовой ячейки РМН–хРТ с $0.30 \leq x \leq 0.40$ и на матричном методе [18,19], позволяющем рассматривать условия упругого согласования сосуществующих фаз и кристаллографические характеристики межфазных границ.

1. Двойниковые структуры и межфазные границы

Матрицы дисторсий механически свободного кристалла определяются в осях OX_j прямоугольной системы координат (рис. 1) с учетом ориентаций кристаллографических осей и объемных концентраций n_k отдельных доменов — компонент двойников. Предполагается, что эти компоненты разделены плоскими недеформированными доменными (двойниковыми) стенками, ориентации которых определяются по формулам [20,21]. Матрица дисторсий T-фазы, содержащей 90° домены-двойники {1, 2} (рис. 1), записывается, согласно [18], в виде

$$\|N_{ij}^{(T)}\| = n_1 \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix} + (1 - n_1) \times \begin{pmatrix} \cos \varphi_t & 0 & -\sin \varphi_t \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_t & 0 & \cos \varphi_t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix}, \quad (1)$$

а аналогичная матрица дисторсий T-фазы, содержащей двойники {2, 3}, в виде

$$\|N_{ij}^{(T^*)}\| = n_3 \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_c & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix} + (1 - n_3) \times \begin{pmatrix} \cos \varphi_t & -\sin \varphi_t & 0 \\ \sin \varphi_t & \cos \varphi_t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где n_k — объемная концентрация k-й двойниковой компоненты; $\varepsilon_a, \varepsilon_c$ — дисторсии перовскитовой ячейки; $\varphi_t = \arccos[2\varepsilon_a\varepsilon_c/(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_c^2)]$ — угол взаимного вращения

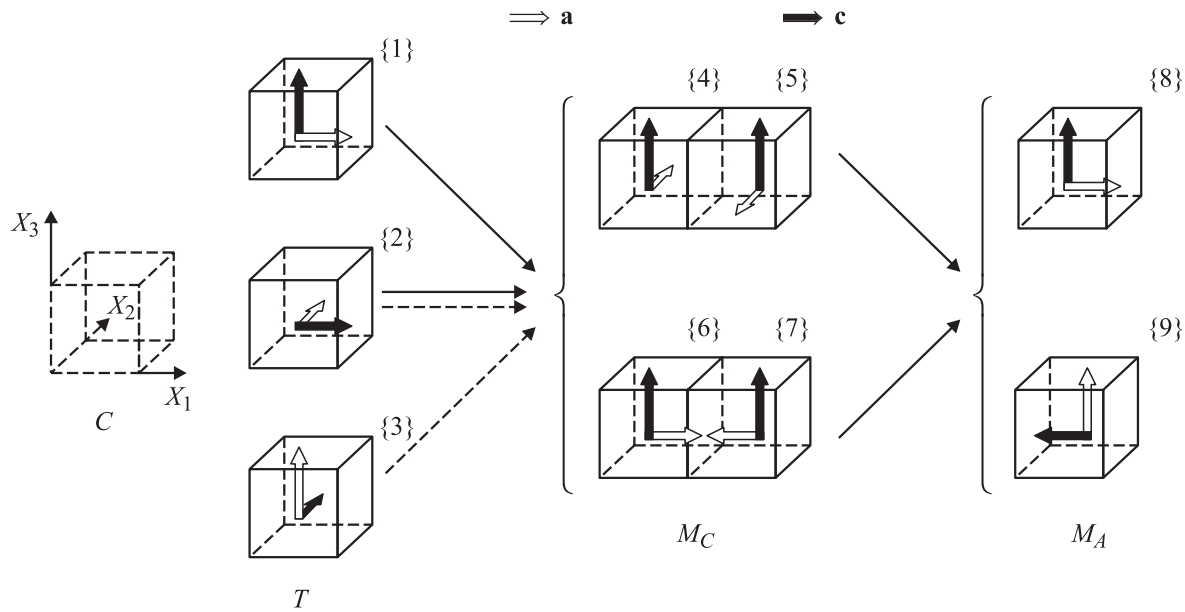


Рис. 1. Схематическое изображение доменов — компонент механических двойников — в сегнетоэлектрических фазах кристаллов PMN-xPT вблизи морфотропной границы. Оси прямоугольной системы координат ($X_1X_2X_3$) параллельны кристаллографическим осям перовскитовой ячейки в параэлектрической C-фазе. Ориентации доменов в различных фазах задаются базисными векторами **a** и **c**.

кристаллографических осей сопряженных компонент вследствие $\varepsilon_a \neq \varepsilon_c$. Для описания сдвойникованной M_C -фазы вводятся согласно [22] параметры концентрации f_m (характеризующий объемную долю компоненты {4} в двойнике {4, 5} или компоненты {6} в двойнике {6, 7} (рис. 1)) и v_m (характеризующий объемную долю слоев {6, 7} в четырехкомпонентном двойнике). Соответствующая матрица дисторсий M_C -фазы равна

$$\|N_{ij}^{(MC)}\| = v_m \begin{pmatrix} \eta_a & 0 & \eta(2f_m - 1) \\ 0 & \eta_b & 0 \\ 0 & 0 & \eta_c \end{pmatrix} + (1 - v_m) \times \begin{pmatrix} \cos \varphi_{ab} & -\sin \varphi_{ab} & 0 \\ \sin \varphi_{ab} & \cos \varphi_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_b & 0 & 0 \\ 0 & \eta_a & \eta(2f_m - 1) \\ 0 & 0 & \eta_c \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где $\eta_a, \eta_b, \eta_c, \eta$ — дисторсии перовскитовой ячейки, $\varphi_{ab} = \arccos[2\eta_a\eta_b/(\eta_a^2 + \eta_b^2)]$ — угол вращения, аналогичный φ_t из (2) и обусловленный неравенством $\eta_a \neq \eta_b$. Матрица дисторсий M_A -фазы, разбитой на двойники {8, 9} (рис. 1), представляется в виде

$$\|N_{ij}^{(MA)}\| = n_8 \begin{pmatrix} \rho_a & \rho_{ab} & \rho_{ac} \\ \rho_{ab} & \rho_b & \rho_{bc} \\ \rho_{ac} & \rho_{bc} & \rho_c \end{pmatrix} + (1 - n_8) \times \begin{pmatrix} \cos \varphi_{ac} & 0 & -\sin \varphi_{ac} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_{ac} & 0 & \cos \varphi_{ac} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_c & -\rho_{bc} & -\rho_{ac} \\ -\rho_{bc} & \rho_b & \rho_{ab} \\ -\rho_{ac} & \rho_{ab} & \rho_a \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $\rho_a, \rho_b, \rho_c, \rho_{ab}, \rho_{bc}, \rho_{ac}$ — дисторсии перовскитовой ячейки, $\varphi_{ac} = \arccos[2\rho_a\rho_c/(\rho_a^2 + \rho_c^2)]$ — угол вращения,

связанный с неравенством $\rho_a \neq \rho_c$. Матрица дисторсий C-фазы $\|N_{ij}^{(C)}\|$ является единичной

$$\|N_{ij}^{(C)}\| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Формирующиеся межфазные границы аппроксимируются поверхностями второго порядка [19]

$$\sum_{i,j=1}^3 D_{ij}x_i x_j = 0, \quad (6)$$

где $D_{ij} = \sum_{t=1}^3 (N_{it}^{(2)}N_{jt}^{(2)} - N_{it}^{(1)}N_{jt}^{(1)})$, а $N_{ij}^{(k)}$ — элементы матриц дисторсий сосуществующих фаз (см. формулы (1)–(5)). Характеристики данных поверхностей определяются [19] в соответствии со знаками инвариантов уравнения (6)

$$I = D_{11} + D_{22} + D_{33}; \quad D = \det \|D_{ij}\|;$$

$$J = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{12} & D_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{23} & D_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{33} & D_{13} \\ D_{13} & D_{11} \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Условиям $DI < 0; J < 0$ (область I), $DI < 0; J > 0$ (область II) и $DI > 0; J < 0$ (область III) удовлетворяют конические межфазные границы. Неравенства $DI > 0; J > 0$ (область IV) соответствуют вершине мнимого конуса. Условия $DI = 0; J < 0$ или $D = 0; J < 0$ (вследствие $I \neq 0$) соответствуют межфазным

границам — плоскостям нулевых средних деформаций (ПНСД). При упругом согласовании сосуществующих фаз вдоль ПНСД в кристаллах имеет место полная релаксация внутренних механических напряжений. Далее мы рассмотрим примеры гетерофазных состояний и межфазных границ, формирующихся в сложной двойникованных кристаллах PMN-хРТ с $x = \text{const}$.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

2.1. $C-T$ ФП. Для описания гетерофазных состояний используются, например, матрицы дисторсий (1), (5) или (2), (5). $C-T$ ФП в кристаллах PMN-хРТ сопровождается формированием межфазных границ — ПНСД — при разбесии T -фазы на 90° домены-двойники типов $\{1, 2\}$, $\{2, 3\}$ или $\{1, 3\}$ (рис. 1) с оптимальными объемными концентрациями n_t^{opt} ; $1 - n_t^{\text{opt}}$ (см. таблицу). Охлаждение кристаллов в поле E приводит к $n_t^{\text{opt}} \rightarrow 1/2$ вследствие того, что параметры ячейки a_t , c_t T -фазы и a_c C -фазы удовлетворяют условию $c_t - a_c \approx a_c - a_t$. При возрастании x и $E = 0$ наблюдается монотонное или немонотонное изменение оптимальной концентрации n_t^{opt} , рассчитанной по данным работы [16] или [15] соответственно. Такое поведение объясняется различными скачками параметров ячейки a_t , c_t и изменением отношения $(c_t - a_c)/(a_c - a_t)$ вблизи морфотропной границы в составах, синтезированных при различных условиях. Кроме того, следует учесть, что рентгеноструктурные данные [15] были получены до обнаружения в твердых растворах PMN-хРТ промежуточной M_C -фазы [12,16]. Исследуемые межфазные границы для всех случаев, представленных в таблице, ориентируются вдоль семейства плоскостей $\{hk0\}$ перовскитовой ячейки. Ориентации $\{hk0\}$ рассчитываются [5,18] как функции спонтанных деформаций $\xi_a^s = (a_t - a_c)/a_c$ и $\xi_c^s = (c_t - a_c)/a_c$ перовскитовой ячейки.

2.2. $T-M_C$ ФП. Предположим, что T -фаза разбита на двойники двух типов, например $\{1, 2\}$ и $\{2, 3\}$. В первом случае присутствует двойниковая компонента $\{1\}$ (рис. 1) с базисным вектором $\mathbf{c} \parallel OX_3$ и вектором спонтанной поляризации $\mathbf{P}_{s1} \parallel OX_3$. Во втором случае у двойниковых компонент $\{2\}$ и $\{3\}$ $\mathbf{c} \perp OX_3$, $\mathbf{P}_{s2} \parallel OX_1$ и $\mathbf{P}_{s3} \parallel OX_2$. Двс M_C -фазы характеризуется двойниковыми компонентами $\{4\}$, $\{5\}$, $\{6\}$, $\{7\}$, как показано на рис. 1. Для расчетов инвариантов (7) в зависимости от объемных концентраций некоторых типов двойниковых компонент используются элементы матриц дисторсий (1), (3) в первом случае и (2), (3) во втором случае. Соответствующие результаты расчетов представлены в виде диаграмм „двойниковые состояния–межфазные границы“ на рис. 2, 3.

Из анализа гетерофазных состояний T -фаза (двойники $\{1, 2\}$)– M_C -фаза (четырёхкомпонентные двойники $\{4, 5, 6, 7\}$) следует, что взаимное расположение кривых и их конфигурации на $v_m - n_1$ -диаграммах существенно зависят от x (ср. рис. 2, *a, e, f* и *g*) и f_m (ср. рис. 2, *b, c, d*

Расчетные значения оптимальных объемных концентраций (n_t^{opt} , $1 - n_t^{\text{opt}}$) 90° доменов T -фазы в кристаллах PMN-хРТ

x	ФП	n_t^{opt}	$1 - n_t^{\text{opt}}$
0.30	$C-T$ [13]	0.763	0.237
0.30	$C-T$ (по данным нейтронного рассеяния) [13]	0.630	0.370
0.30	$C-T$ (охлаждение в поле $E = 0.1$ MV/m) [13]	0.547	0.453
0.30	$C-T$ [15]	0.700	0.300
0.31	$C-T$ [15]	0.750	0.250
0.31	$C-T$ [16]	0.742	0.258
0.32	$C-T$ (охлаждение в поле $E = 0.1$ MV/m) [17]	0.508	0.492
0.33	$C-T$ [16]	0.696	0.304
0.35	$C-T$ [15]	0.607	0.393
0.37	$C-T$ [16]	0.584	0.416
0.40	$C-T$ [15]	0.573	0.427

Примечания. 1. В квадратных скобках во второй колонке приводятся ссылки на параметры ячейки, определенный методами рентгеноструктурного анализа ($0.30 \leq x \leq 0.40$) или нейтронного рассеяния ($x = 0.30$) в окрестности ФП.

2. Результаты расчетов, приведенные в третьей и четвертой колонках, справедливы для любых пар доменов-двойников $l-3$ (рис. 1), т.е. $t = 1, 2, 3$.

и e). Последнее обстоятельство указывает на то, что дисторсии (3) M_C -фазы включая недиагональные элементы $N_{ij}^{(MC)}$ ($i \neq j$) играют определяющую роль в формировании гетерофазных состояний и ПНСД на $T-M_C$ межфазных границах. Вместе с тем замена параметра концентрации f_m на $1 - f_m$ в формуле (3) не приводит к изменениям $v_m - n_1$ -диаграмм. Иными словами, диаграммы на рис. 2, *b, c, d* распространяются на гетерофазные структуры в кристаллах PMN-0.33РТ соответственно с параметром концентрации $f_m = 1, 0.8, 0.6$. Присутствие линии $v_m = 1$ в области $0 \leq n_1 \leq 1$ на $v_m - n_1$ -диаграммах (рис. 2) является следствием равенства [16] $a_t = b_m$ параметров перовскитовой ячейки при $T-M_C$ ФП в исследуемом интервале x .

Различия между диаграммами, изображенными на рис. 2, *a* и *e*, объясняются изменениями баланса скачков параметров ячейки и ее спонтанных деформаций при пересечении морфотропной границы вблизи $x = 0.31$. В то же время диаграммы для $x \geq 0.33$ (рис. 2, *e-g*) характеризуются только количественными различиями, связанными с монотонными изменениями [16] скачков параметров ячейки. Границы раздела областей I и III, а также участки прямой $v_m = 1$, принадлежащие к областям I и III (рис. 2), являются ПНСД. Примечательно, что с увеличением f_m происходит „выпрямление“ границ I-III (рис. 2, *b-e*), а при $f_m = 0.5$ появляется линия $n_1 = \text{const}$, допускающая изменение параметра концентрации v_m в широких пределах (рис. 2, *a, e-g*). Кроме того, исчезновение сдвиговых дисторсий у двойников M_C -фазы в случае $f_m = 0.5$ (см. первую и третью матрицы в правой части формулы (3)) приводит к максимуму площади области IV (ср. рис. 2, *d* и *e*, а

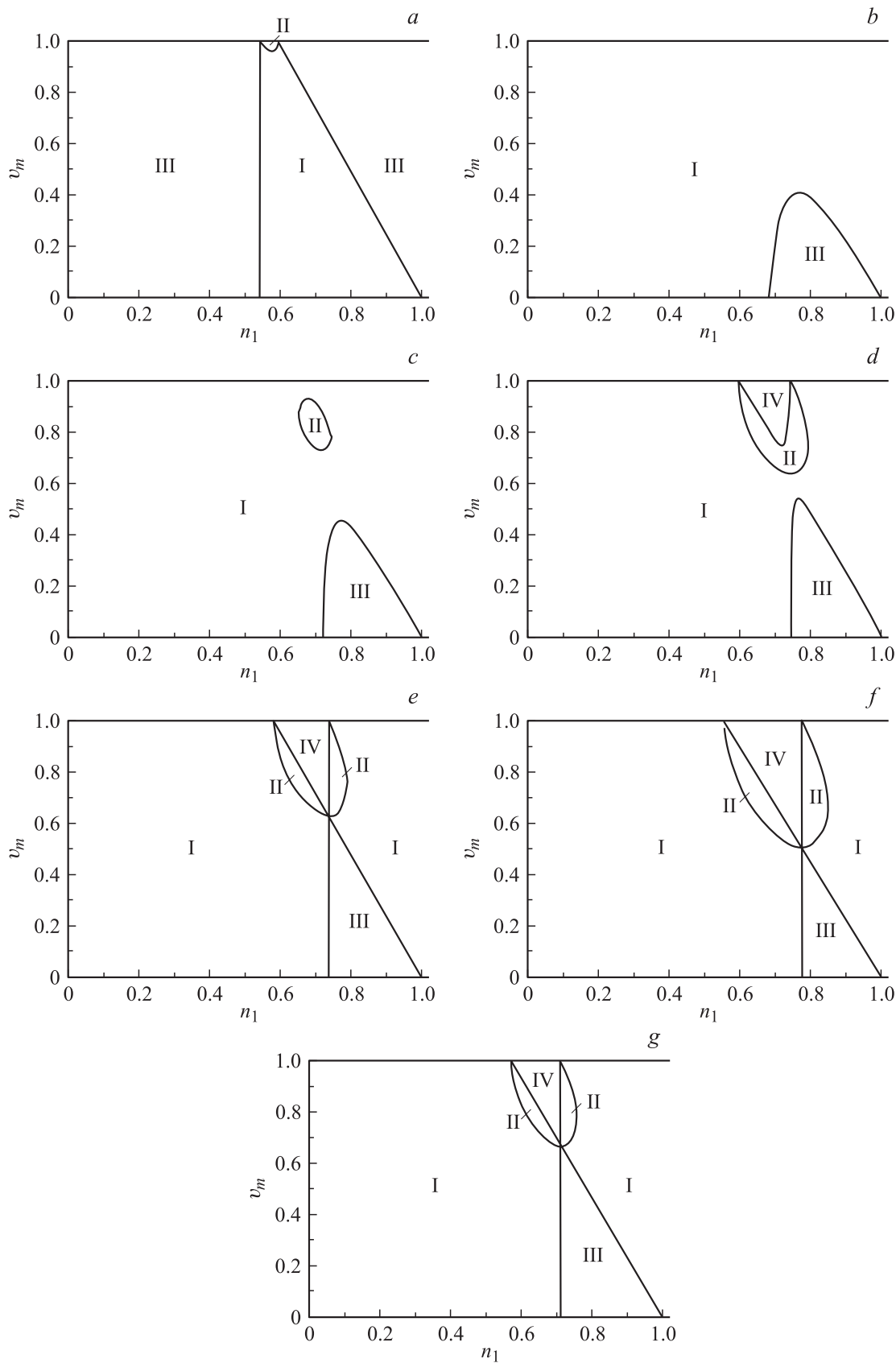


Рис. 2. Диаграммы „двойниковые состояния–межфазные границы“, рассчитанные для T – M_C ФП в двойникованных кристаллах РМН–хРТ (матрицы дисторсий T - и M_C -фаз (I) и (3) соответственно) при $x = 0.31$ (a), 0.33 (b–e), 0.35 (f) и 0.37 (g). В M_C -фазе параметр концентрации $f_m = 0.5$ (a, e–g), 0 (b), 0.2 (c), 0.4 (d). Расчеты проведены с использованием экспериментальных значений параметров ячейки [16].

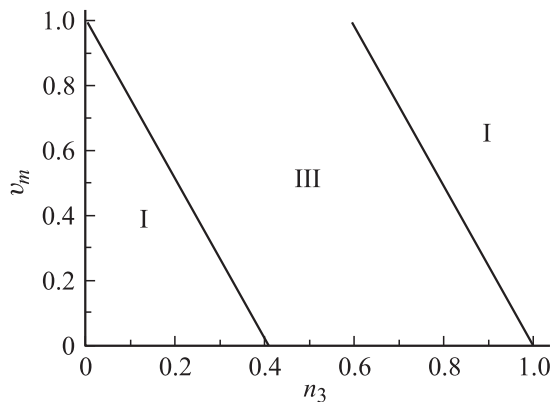


Рис. 3. Диаграмма „двойниковые состояния–межфазные границы“, рассчитанная для $T-M_C$ ФП в сдвойникованном кристалле PMN- x PT (матрицы дисторсий T - и M_C -фаз (2) и (3) соответственно) при $f_m = 0.5$. Расчеты проведены с использованием экспериментальных значений параметров ячейки [16].

также рис. 2, *f, g*), в которой не выполняются условия формирования плоских и конических межфазных границ.

Важной особенностью v_m-n_1 -диаграмм, изображенных на рис. 2, является изменение взаимного расположения линии $n_1 = \text{const}$ и точки $n_1 = n_t^{\text{opt}}$ (см. таблицу) при увеличении x . Если предположить, что слоистая ДвС T -фазы, сформировавшаяся в условиях полной релаксации механических напряжений при $C-T$ ФП, остается неизменной (т.е. $n_1 = n_t^{\text{opt}}$ или $n_1 = 1 - n_t^{\text{opt}}$) вплоть до $T-M_C$ ФП, можно установить несколько возможностей формирования $T-M_C$ межфазных границ — ПНСД. Например, при $x = 0.31$ и $f_m = 0.5$ (рис. 2, *a*) ПНСД соответствуют $n_1 = n_t^{\text{opt}}$, $v_m = v_m^{\text{opt}}$ или $n_1 = n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1$ или $n_1 = 1 - n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1$. При $x = 0.33$ и $0 < f_m < 0.2$ наблюдается переход границы I–III через точку $n_1 = n_t^{\text{opt}}$ (ср. рис. 2, *b* и *c*). Как следствие, в случае $f_m = 0.2$ ПНСД соответствуют $n_1 = n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1$ или $n_1 = 1 - n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1$, а в случае $f_m = 0.5$ только $n_1 = 1 - n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1$. Приведенные параметры концентрации указывают на то, что непосредственно вблизи морфотропной границы в M_C -фазе кристаллов PMN- x PT могут формироваться разнообразные ДвС (содержащие двойниковые компоненты двух или четырех типов) в условиях полной релаксации внутренних механических напряжений.

Интересный пример перестройки ДвС представляют кристаллы PMN- x PT, T -фаза которых разбита на домены-двойники $\{2, 3\}$ (рис. 1). Соответствующая n_3-v_m -диаграмма при $f_m = 0.5$ содержит всего две линии (рис. 3), причем изменения значений $v_m(n_3)$ не превосходят 2% при варьировании молярной концентрации в интервале $0.31 \leq x \leq 0.37$. Пересечения вертикальных линий $n_3 = n_t^{\text{opt}}$ и $n_3 = 1 - n_t^{\text{opt}}$ с границами I–III на n_3-v_m -диаграмме свидетельствуют в пользу существования ПНСД при $0.31 \leq x \leq 0.37$; в случае $x = 0.37$ таких пересечений не установлено. При $x = 0.33$ мы сталкиваемся с оригинальной ситуацией, когда параметры концентрации удовлетворяют условиям $n_3 = n_t^{\text{opt}}$,

$v_m = v_m^{\text{opt}}$ или $n_3 = 1 - n_t^{\text{opt}}$, $v_m = 1 - v_m^{\text{opt}}$ (приведенные равенства выполняются с точностью до 3%). Такое поведение параметров концентрации, а также описанный выше переход границы I–III через точку $n_1 = n_t^{\text{opt}}$ (рис. 2, *b* и *c*) указывают на существование определенной корреляции между параметрами ячейки T - и M_C -фаз непосредственно вблизи морфотропной границы.

2.3. $T-M_C$ и M_C-M_A ФП при охлаждении в поле **Е**. При анализе гетерофазных состояний в кристалле PMN-0.30PT предполагается, что $\mathbf{E} \parallel OX_3$, в T -фазе присутствуют 90° домены-двойники $\{1, 2\}$ (у доменов типа $\{1\}$ $\mathbf{P}_{s1} \parallel OX_3$), в M_C -фазе — домены двойники $\{4, 5, 6, 7\}$, а в M_A -фазе — домены-двойники $\{8, 9\}$ (рис. 1). Результаты расчетов представлены на двух диаграммах (рис. 4). Изображенная на рис. 4, *a* n_1-v_m -диаграмма отличается от n_1-v_m -диаграмм, рассчитанных для $x = 0.30$ (рис. 2, *a*) и $x = 0.33$ (рис. 2, *e*) при $E = 0$, вследствие изменения баланса скачков параметров ячейки при $T-M_C$ ФП. Если ДвС T -фазы не претерпевает изменений в поле **Е** вплоть до $T-M_C$ ФП (т.е. $n_1 = n_t^{\text{opt}}$ или $n_1 = 1 - n_t^{\text{opt}}$, см. таблицу), то формирующаяся ДвС M_C -фазы удовлетворяет условию

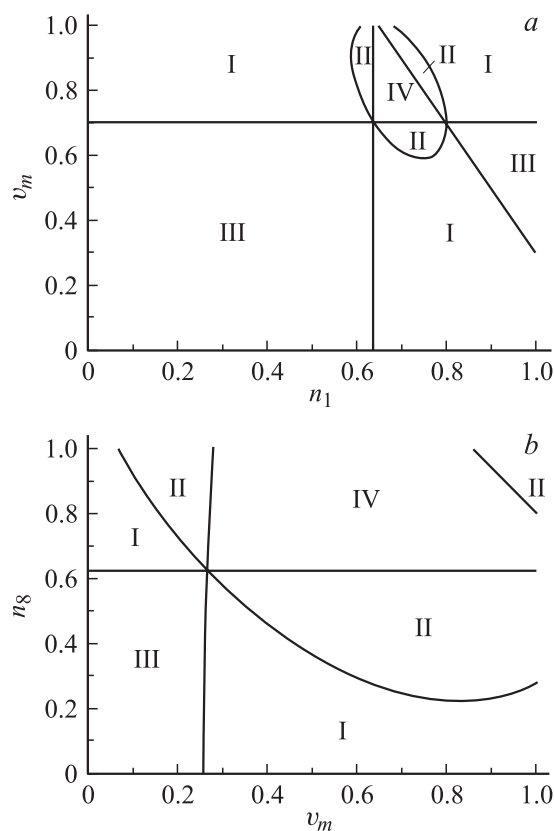


Рис. 4. Диаграммы „двойниковые состояния–межфазные границы“, рассчитанные для следующих ФП в сдвойникованных кристаллах PMN-0.30PT при охлаждении в поле $\mathbf{E} \parallel OX_3$. *a* — $T-M_C$ ФП (матрицы дисторсий T - и M_C -фаз (1) и (3) соответственно) при $f_m = 0.5$; *b* — M_C-M_A ФП (матрицы дисторсий M_C - и M_A -фаз (3) и (4) соответственно) при $f_m = 0.5$. Расчеты проведены с использованием параметров ячейки [13], измеренных при $E = 0.1$ MV/m.

ям существования ПНСД на межфазных границах при $v_m = v_m^{\text{opt}}$ (см. горизонтальную границу I–III на рис. 4, *a*). Относительно небольшое (около 10%) увеличение n_1 по сравнению с n_1^{opt} , связанное с подстройкой ДвС T -фазы, приводит к формированию ПНСД, удовлетворяющих условию $0 \leq v_m \leq v_m^{\text{opt}}$ (вертикальная граница на рис. 4, *a*). При монодоменизации T -фазы ($n_1 \rightarrow 1$) также возможно формирование ПНСД: в этом случае $v_m = v_m^{\text{opt}}$ или $v_m = 1 - v_m^{\text{opt}}$. Добавим, что подобные тенденции упругого согласования фаз проявляются и при T – M_C ФП в кристалле PMN–0.32РТ.¹

Дальнейшая перестройка ДвС, связанная с M_C – M_A ФП в поле E , прогнозируется с помощью v_m – n_8 -диаграммы (рис. 4, *b*). Данная диаграмма напоминает фрагмент n_1 – v_m -диаграммы (рис. 4, *a*) вблизи пересечения линий $n_1 = \text{const}$ и $v_m = \text{const}$. И это несмотря на симметричные различия и различные ДвС (преобразование двойниковых компонент $\{4, 5, 6, 7\} \rightarrow \{8, 9\}$ вместо $\{1, 2\} \rightarrow \{4, 5, 6, 7\}$). Взаимное расположение границ I–III и точек $v_m = v_m^{\text{opt}}$, определяемых в соответствии с диаграммой рис. 4, *a*, указывает на особенности формирования ПНСД при M_C – M_A ФП. Если $v_m = 0.700$ и ДвС M_C -фазы не претерпевает изменений вплоть до M_C – M_A ФП, то формирующиеся при этом ФП межфазные границы являются коническими (области I, II на рис. 4, *b*). Если ранее вследствие подстройки ДвС T -фазы допускались значения $0 \leq v_m \leq 0.700$, то теперь M_C – M_A межфазным границам — ПНСД — соответствуют значения $0 \leq v_m \leq 0.269$ (граница I–III на рис. 4, *b*). Обращает на себя внимание и своеобразная перестановка одной из границ I–III, описывающих ПНСД: вместо $n_1 = 0.641$ на рис. 4, *a* мы имеем $n_8 = 0.628$ на рис. 4, *b*. Иначе говоря, объемные концентрации двойниковых компонент, имеющих аналогичные ориентации базисных векторов (компоненты $\{1\}$ и $\{8\}$ на рис. 1), становятся практически равными при последовательности ФП T – M_C – M_A фазы в поле E . Здесь прослеживается некоторая аналогия с постоянством [18] объемных концентраций двойниковых компонент T - и M_A -фаз твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ в широком температурном интервале при $E = 0$.

В заключение отметим, что авторами [16,17,23] экспериментально установлены гетерофазные состояния фаз S – T и T – M_C в PMN- x РТ. На основе рентгеноструктурных данных [16] показано, что сосуществование T - и M_C -фаз при $x = 0.31, 0.33, 0.35, 0.37$ имеет ряд особенностей и проявляется в различных температурных интервалах. То что поведение гетерофазной системы с $x = 0.35$ является наиболее сложным [16], по нашему мнению, тесно связано с особенностями n_1 – v_m -диаграммы (ограниченные условия формирования ПНСД, наибольшая по площади область IV, см.

¹ Соответствующие линейные параметры ячейки измерены недавно [17] при охлаждении кристалла PMN–0.30РТ в поле $E \parallel OX_3$ ($E = 0.1 \text{ MV/m}$). Согласно данным [17], в температурном интервале $340 \leq T \leq 430 \text{ K}$ при охлаждении наблюдаются ФП I рода $S \rightarrow T \rightarrow M_C$ фазы. Отсутствие экспериментальных данных по углу сдвига перовскитовой ячейки в M_C -фазе позволяет сделать оценки только для случая $f_m = 0.5$.

рис. 2, *f*). В целом разнообразие ДвС и формирование гетерофазных состояний в кристаллах PMN- x РТ ($x = \text{const}$ из интервала $0.30 \leq x \leq 0.40$) свидетельствуют в пользу корреляции между структурными параметрами соседствующих фаз (C, T, M_C, M_A) в определенных интервалах T и E . Эта корреляция благоприятствует полной релаксации внутренних механических напряжений при сосуществовании сдвойникованных сегнетоэлектрических фаз и варьировании одного или двух параметров концентрации отдельных двойниковых компонент в каждой фазе.

Автор признателен А.В. Турику, В.Г. Гавриляченко (Россия) и Dr. Z.-G. Ye (Канада) за постоянный интерес к тематике исследований и дискуссию по проблеме гетерофазных состояний в сегнетоэлектрических и родственных кристаллах.

Список литературы

- [1] D. Viehland, J.F. Li, A. Amin. J. Appl. Phys. **92**, 7, 3985 (2002).
- [2] X. Zhao, B. Fang, H. Cao, Y. Guo, H. Luo. Mat. Sci. Engin. B **96**, 3, 254 (2002).
- [3] R. Zhang, B. Jiang, W. Cao. Appl. Phys. Lett. **82**, 5, 787 (2003).
- [4] Z.-G. Ye, M. Dong. J. Appl. Phys. **87**, 5, 2312 (2000).
- [5] Z.-G. Ye, V.Yu. Topolov. Ferroelectrics **253**, 1–4, 79 (2001).
- [6] C.-S. Tu, C.-L. Tsai, J.-S. Chen, V.H. Schmidt. Phys. Rev. B **65**, 10, 104 113 (2002).
- [7] V.Yu. Topolov, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **70**, 9, 094 113 (2004).
- [8] M. Abplanalp, D. Barošová, P. Bridenbaugh, J. Erhart, J. Fousek, P. Günter, J. Nosek, M. Šulc. J. Appl. Phys. **91**, 6, 3797 (2002).
- [9] Y. Guo, H. Luo, T. He, H. Lu, Z. Yin. Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1. **41**, 3A, 1451 (2002).
- [10] V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin. Phys. Rev. B **69**, 1, 014 102 (2004).
- [11] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. B **63**, 9, 094 108 (2001).
- [12] A.K. Singh, D. Pandey. Phys. Rev. B **67**, 6, 064 102 (2003).
- [13] F. Bai, N. Wang, J. Li, D. Viehland, P.M. Gehring, G. Xu, G. Shirane. J. Appl. Phys. **96**, 3, 1620 (2004).
- [14] G. Xu, D. Viehland, J.F. Li, P.M. Gehring, G. Shirane. Phys. Rev. B **68**, 21, 212 410 (2003).
- [15] O. Noblanc, P. Gaucher, G. Calvarin. J. Appl. Phys. **79**, 8, 4291 (1996).
- [16] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye. Phys. Rev. B **66**, 5, 054 104 (2002).
- [17] H. Gao, F. Bai, J. Li, D. Viehland, G. Xu, H. Hiraka, G. Shirane. J. Appl. Phys. **97**, 9, 094 101 (2005).
- [18] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ФТТ **43**, 5, 1525 (2001).
- [19] V.Yu. Topolov. Phys. Rev. B **71**, 13, 134 103 (2005).
- [20] J. Fousek, V. Janovec. J. Appl. Phys. **40**, 1, 135 (1969).
- [21] J. Sapriel. Phys. Rev. B **12**, 11, 5128 (1975).
- [22] В.Ю. Тополов, А.В. Турик. ФТТ **44**, 7, 1295 (2002).
- [23] C.-S. Tu, R.R. Chien, F.-T. Wang, V.H. Schmidt, P. Han. Phys. Rev. B **70**, 22, 220 103 (2004).