

04,05,06

## Эволюция гетерофазных структур и упругие эффекты в сдвойникованных кристаллах $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$ ( $0 \leq z \leq 0.100$ )

© В.Ю. Тополов

Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vutopolov@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 17 марта 2011 г.)

Исследованы особенности сосуществования фаз в кристаллах твердых растворов мультиферроика  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  при значительном искажении перовскитовой ячейки ниже температуры Кюри  $T_C$ . Проанализированы примеры эволюции гетерофазных структур  $Pm\bar{3}m-R3c$ ,  $R3c-C2/m$  и  $R3c-Pbnt$  и различные сценарии релаксации механических напряжений в присутствии нескольких типов доменов-двойников фазы  $R3c$ . Дана интерпретация гетерофазных структур  $Pm\bar{3}m-R3c$  в температурных интервалах [ $T_C - 150$  К;  $T_C$ ] ( $z = 0.025$ ) и [ $T_C - 185$  К;  $T_C$ ] ( $z = 0.050$ ). Результаты систематизированы с помощью диаграмм, связывающих двойниковые структуры и межфазные границы при  $0 \leq z \leq 0.100$ .

Работа выполнена в рамках темы 11.1.11ф НИР Южного федерального университета.

### 1. Введение

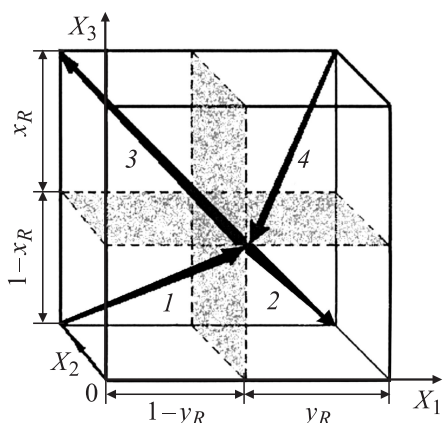
Твердые растворы на основе мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  со структурой типа перовскита интенсивно исследуются в последние годы [1–5]. Данные твердые растворы представляют интерес как объекты исследования связей в фундаментальном треугольнике состав–структура–свойства с целью дальнейшего практического использования ряда физических свойств и характеристик материалов. Замещение ионов  $\text{Bi}$  или  $\text{Fe}$  в кристалле  $\text{BiFeO}_3$  со значительным искажением прототипной кубической элементарной ячейки [6–8] приводит к существенным изменениям структурных характеристик и свойств фаз, а также условий их сосуществования в области полиморфных и морфотропных фазовых переходов [1,4]. Твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  являются характерным примером такого замещения, влияющего на упорядочение структуры, сегнетоэлектрические, магнитные и другие свойства, а также на фазовые состояния даже при относительно низкой ( $z < 0.100$ ) молярной концентрации  $\text{Pb}$  [1]. Ранее не проводилось систематического исследования гетерофазных состояний в  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  и других твердых растворах на основе  $\text{BiFeO}_3$ . Цель настоящей работы — исследование связей между поведением параметров ячейки и гетерофазными структурами в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  при  $0 \leq z \leq 0.100$ .

### 2. Гетерофазные кристаллы $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$ ( $0.025 \leq z \leq 0.100$ )

2.1. Упругие эффекты при фазовом переходе  $Pm\bar{3}m-R3c$ . Экспериментальные исследования кристаллической структуры  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  [1] показывают, что данные составы с  $0.025 \leq z \leq 0.100$  испыты-

вают фазовый переход первого рода между параэлектрической кубической ( $Pm\bar{3}m$ ) и сегнетоэлектрической ромбоэдрической ( $R3c$ ) фазами. При этом температура Кюри  $T_C$  монотонно возрастает от 853 К ( $z = 0.100$ ) до 1048 К ( $z = 0.025$ ), а сосуществование кубической и ромбоэдрической фаз наблюдается в широких температурных интервалах (более 100 К). Спонтанная деформация перовскитовой ячейки кристалла характеризуется однородным параметром деформации [9]  $\delta = (d - d_0)/d_0$ , где  $d$  — линейный размер ячейки вдоль полярной оси,  $d_0$  — длина соответствующего отрезка в кубе, равновеликом с ячейкой. Типичные значения  $\delta \approx 0.01$ , оцениваемые из рентгеноструктурных данных [1,6,7,10] для ромбоэдрических составов  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  с  $0 \leq z \leq 0.100$ , примерно в 5 раз выше, чем  $\delta$  для  $\text{PbZrO}_3$  в сегнетоэлектрической фазе  $R3m$  [11,12] при  $T = 500-505$  К. Сосуществование кубической и ромбоэдрической фаз в аномально широком температурном интервале при равенстве линейных параметров перовскитовой ячейки ( $a_R = b_R = c_R$  и  $a_C = b_C = c_C \neq a_R$ ) и высоких значениях  $\delta$  делает систему твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  важным объектом исследования упругих эффектов и путей релаксации внутренних механических напряжений при сосуществовании фаз.

Упругие эффекты в гетерофазных структурах исследуются нами в рамках метода [13,14], который апробирован на кристаллах релаксора-сегнетоэлектрика  $(1-z)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - z\text{PbTiO}_3$ , испытывающего полиморфные фазовые переходы первого рода при приложении электрического поля и без поля. Предполагается, что ниже  $T_C$   $71^\circ(109^\circ)$  домены-двойники ромбоэдрической фазы (рис. 1) разделены плоскими недеформированными стенками [15] типа  $\{100\}$  и образуют регулярную структуру. Оси координат  $Ox_j$  параллельны векторам основных трансляций перовскитовой ячейки в



**Рис. 1.** Схематическое изображение 71° (109°) доменов-двойников в ромбоэдрической фазе. Векторы спонтанной поляризации доменов обозначены стрелками, плоские доменные стенки показаны штриховкой. Объемные концентрации доменов равны  $o_1 = (1 - x_R)(1 - y_R)$  (тип 1),  $o_2 = (1 - x_R)y_R$  (тип 2),  $o_3 = x_R(1 - y_R)$  (тип 3) и  $o_4 = x_R y_R$  (тип 4).

кубической фазе. Искажения сдвойникованной ромбоэдрической фазы описываются матрицей дисторсий

$$\|N_{ij}\| = \begin{pmatrix} \mu_a & \mu(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) \\ \mu(2y_R - 1) & \mu_a & \mu(2x_R - 1) \\ \mu(2x_R - 1)(2y_R - 1) & \mu(2x_R - 1) & \mu_a \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $\mu_a = (a_R \cos \omega_R)/a_C$  и  $\mu = (a_R \sin \omega_R)/a_C$  — продольная и сдвиговая дисторсии перовскитовой ячейки соответственно,  $a_R$  и  $\omega_R$  — параметры перовскитовой ячейки в ромбоэдрической фазе,  $a_C$  — параметр ячейки в кубической фазе,  $x_R$  и  $y_R$  — параметры концентрации, характеризующие относительные толщины двойников (3;4) и (2;4) соответственно. Дисторсии кубической фазы  $\|M_{ij}\|$  характеризуются единичной матрицей  $3 \times 3$ . Межфазные границы, разделяющие сосуществующие фазы, классифицируются [13,14] по знакам инвариантов

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

$$J = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{22} & D_{23} \\ D_{32} & D_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{33} & D_{31} \\ D_{13} & D_{11} \end{vmatrix},$$

где элементы  $D_{ab} = \sum_{f=1}^3 (N_{af}N_{bf} - M_{af}M_{bf})$  являются функциями  $x_R$  и  $y_R$ . В частности, конические межфазные границы удовлетворяют одной из следующих групп условий:  $DI < 0, J < 0$  (группа I),  $DI < 0, J > 0$  (группа II) или  $DI > 0, J < 0$  (группа III). Условия  $DI > 0, J > 0$  (группа IV) соответствуют вершине мнимого конуса, и в этом случае не удается найти межфазную

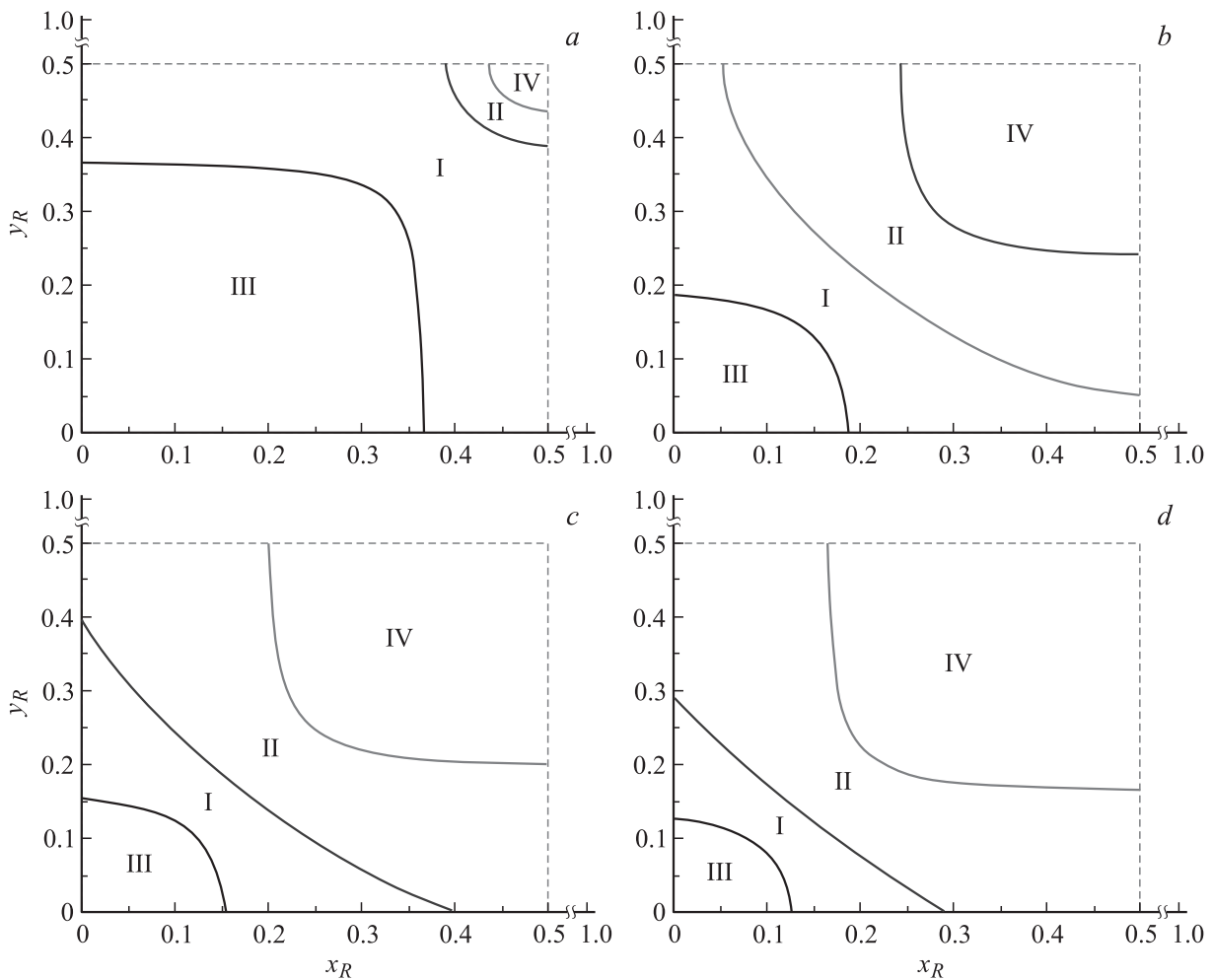
границу среди поверхностей второго порядка. Условия

$$DI = 0, \quad J < 0 \quad (2)$$

соответствуют межфазной границе, параллельной плоскости нулевых средних деформаций (ПНСД) [13,14] и обеспечивающей полную релаксацию механических напряжений в гетерофазном кристалле. При выполнении условий любой из групп I–III достигается частичная релаксация напряжений.

Особенностями сосуществования кубической и ромбоэдрической фаз в различных кристаллах являются возможность удовлетворения условий (2) и формирование ПНСД за счет варьирования сдвиговых дисторсий ромбоэдрической фазы, т. е. элементов  $N_{ij} = N_{ij}(x_R; y_R)$  матрицы (1) при  $i \neq j$ . При этом соотношение  $DI = 0$  (2) выполняется за счет равенства  $D(x_R; y_R) = 0$ . Анализ экспериментальных значений [1] параметров ячейки  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  вблизи  $T = T_C$  показал, что эти параметры при  $z = 0.100$  нарушают монотонную концентрационную зависимость и не удовлетворяют условиям полной релаксации напряжений на межфазных границах кубическая–ромбоэдрическая фаза в соответствии с формулами (2). В дальнейшем при построении диаграмм нами используются уточненные параметры ячейки при  $z = 0.100$  ( $a_{pc} = 3.9444 \cdot 10^{-10}$  м,  $c_{pc} = 3.9732 \cdot 10^{-10}$  м [16] для псевдокубической ячейки ромбоэдрической фазы и  $a_C = 3.9607 \cdot 10^{-10}$  м [1]) и опубликованные в работе [1] параметры ячейки при  $0.025 \leq z \leq 0.075$ .

Диаграммы (рис. 2) связывают двойниковые состояния (по параметрам концентрации  $x_R; y_R$ ) с характеристиками межфазных границ (по условиям групп I–IV) при  $0.025 \leq z \leq 0.100$ . Линии ПНСД, удовлетворяющие условиям (2), на диаграммах разделяют области I и III. С уменьшением  $z$  длина линии ПНСД монотонно убывает (ср., например, рис. 2,  $a$  и  $c$ ), а ее смещение в сторону точки  $x_R = 0, y_R = 0$  указывает на стремление к монодоменизации ромбоэдрической фазы. Вследствие симметричного расположения кривых относительно прямых  $x_R = 0.5$  и  $y_R = 0.5$  (рис. 2) в ромбоэдрической фазе может превалировать один из типов доменов, изображенных на рис. 1. Условия релаксации напряжений являются наиболее благоприятными при  $z = 0.100$ : как видно из диаграммы на рис. 2,  $a$ , отклонения параметров концентрации от значений  $x_R = 0.5$  и  $y_R = 0.5$  менее 0.15, а значительные участки линии ПНСД ориентированы либо горизонтально (при  $x_R \approx 0-0.3$ ), либо вертикально (при  $y_R \approx 0-0.3$ ). В этом случае упрощаются условия подстройки доменной (двойниковой) структуры (рис. 1) при упругом согласовании кубической и ромбоэдрической фаз в широком температурном интервале. Иными словами, в гетерофазной системе при  $z = 0.100$  ниже  $T_C$  отсутствуют причины для существенного изменения баланса дисторсий кубической и ромбоэдрической фаз и условий релаксации напряжений. Вероятно, значительное изменение баланса дисторсий сосуществующих фаз следует ожидать вблизи  $z = 0$ , когда длина линии



**Рис. 2.** Диаграммы двойниковых состояний и межфазных границ в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  при фазовом переходе  $Pm\bar{3}m-R3c$ :  $z = 0.100$  (a),  $0.075$  (b),  $0.050$  (c),  $0.025$  (d). Области I–IV обозначены в соответствии с группами условий I–IV для межфазных границ (см. подраздел 2.1). Области диаграммы  $0.5 \leq x_R \leq 1$ ,  $0.5 \leq y_R \leq 1$  получаются путем преобразования изображенной области диаграммы относительно осей симметрии  $x_R = 0.5$  и  $y_R = 0.5$ .

ПНСД на диаграмме становится значительно меньше длины линии ПНСД при  $z = 0.100$  (рис. 2, a) а условия релаксации напряжений весьма ограниченные. Такое эволюционное изменение гетерофазной структуры  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  может иметь косвенную связь с изменениями кристаллической структуры параэлектрической фазы [7,8] при  $z = 0$  (см. подразделы 3.1 и 3.2).

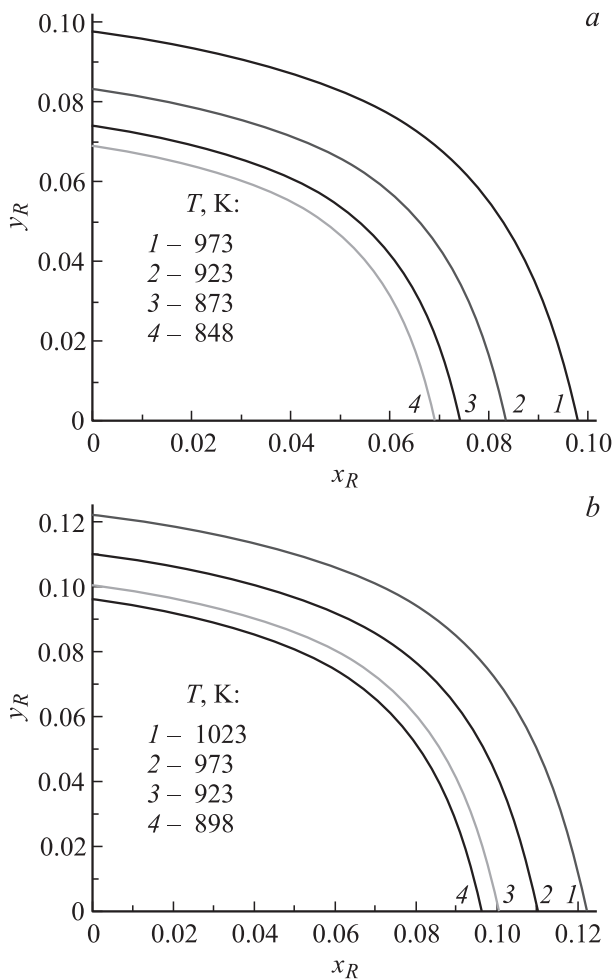
2.2. Гетерофазные состояния при  $z = 0.025$ ,  $0.050$  в широких температурных интервалах. Взаимное расположение областей I–IV и линий ПНСД на диаграммах (рис. 2) в целом сохраняется при понижении температуры. В связи с этим нами определены линии ПНСД (рис. 3), которые удовлетворяют условиям (2) при  $T_C - 150 \text{ K} \leq T < T_C$  ( $z = 0.025$ ) и  $T_C - 185 \text{ K} \leq T < T_C$  ( $z = 0.050$ ). Примечательно, что немонотонное температурное поведение параметра  $c_{pc}$  псевдокубической ячейки  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  при  $z = 0.025$ ,  $0.050$  [1] приводит к монотонному изменению  $x_R$  и  $y_R$  с температурой (рис. 3). Такое поведение гетерофазных

кристаллов  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  не имеет аналогов среди других сегнетоэлектриков и родственных материалов. Как и при уменьшении  $z$  (рис. 2), с понижением температуры при  $z = \text{const}$  проявляется тенденция к монодоменизации ромбоэдрической фазы: линии ПНСД на рис. 3 смещаются в сторону точки  $x_R = 0$ ;  $y_R = 0$ , и длина этих линий уменьшается.

Вследствие симметрии доменной (двойниковой) структуры ромбоэдрической фазы (рис. 1) и особенностей ромбоэдрического искажения перовскитовой ячейки [1,5] линии  $x_R = 0.5$  и  $y_R = 0.5$  являются осями симметрии на диаграммах (рис. 3). Отсюда следует, что при понижении температуры для одного из четырех типов доменов-двойников справедливо условие  $o_i \rightarrow 1$ .

### 3. Гетерофазные кристаллы $\text{BiFeO}_3$

Кристаллы мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  характеризуются свойствами, обусловленными сосуществованием ан-



**Рис. 3.** Параметры концентрации  $(x_R; y_R)$ , удовлетворяющие условиям (2), в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  при сосуществовании фаз  $Pm\bar{3}m$  и  $R3c$  в широких температурах интервалах:  $z = 0.050$  (a),  $0.025$  (b).

тиферромагнитной и сегнетоэлектрической фаз. Соответствующие температуры фазовых переходов — температура Нееля  $T_N = 623$  К и температура Кюри  $T_C \approx 1093$  К [7]. В окрестности  $T_N$  наблюдаются [6,7] относительно небольшие скачки параметров ячейки фазы  $R3c$ . Экспериментальные данные [7] показывают, что выше  $T_C$  кристалл переходит в параэлектрическую фазу  $C2/m$ , а в окрестности  $T_C$  сосуществуют фазы  $R3c$  и  $C2/m$ . Согласно экспериментальным результатам [8], кристалл  $\text{BiFeO}_3$  испытывает фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы  $R3c$  в параэлектрическую  $Pbnm$  (это так называемая  $\beta$ -фаза). Помимо  $\beta$ -фазы  $\text{BiFeO}_3$  в образцах присутствуют следы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Фазы  $R3c$  и  $Pbnm$  сосуществуют при  $T = 1093 - 1103$  К [8].

Далее мы анализируем особенности гетерофазных структур и путей релаксации напряжений в кристаллах  $\text{BiFeO}_3$  вблизи температур  $T_C$  и  $T_N$ .

3.1. Сосуществование фаз  $R3c$  и  $C2/m$ . Учитывая моноклинное искажение перовскитовой ячейки в

параэлектрической фазе  $C2/m$  [7], представим матрицу дисторсий этой фазы в системе координат  $(X_1X_2X_3)$  в виде

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \eta_a & \eta & 0 \\ \eta & \eta_c & 0 \\ 0 & 0 & \eta_b \end{pmatrix}, \quad (3)$$

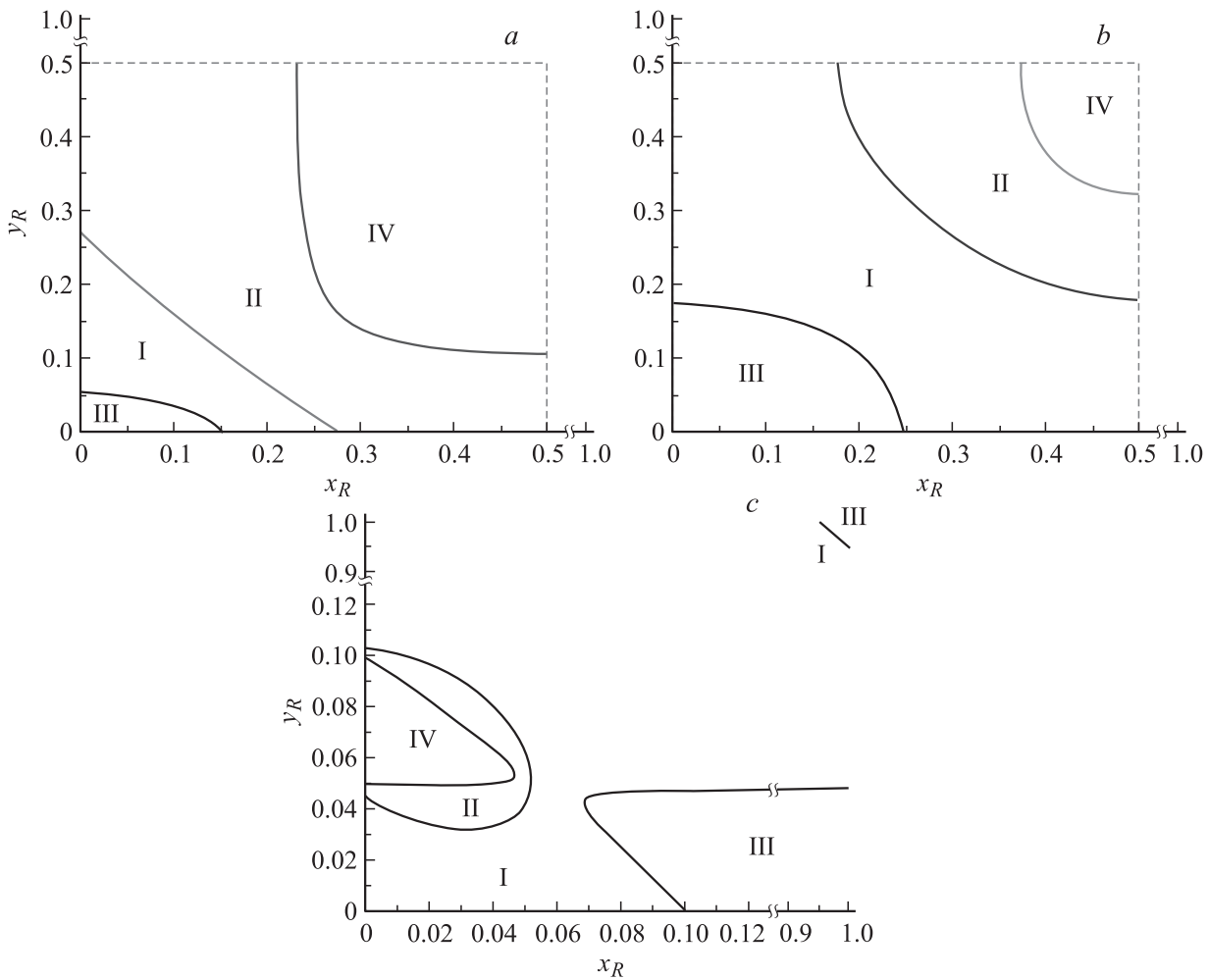
где  $\eta_a, \eta_b, \eta_c$  — дисторсии, обусловленные изменением линейных параметров ячейки,  $\eta$  — сдвиговая дисторсия ячейки. Диаграмма (рис. 4, a), построенная с учетом матриц дисторсий (1) и (3) и параметров ячейки сосуществующих фаз [7], по сути является деформированной диаграммой для  $z = 0.025$  (рис. 2, d), причем наиболее заметную деформацию претерпевает линия ПНСД между областями I и III.

Асимметричное расположение линии ПНСД относительно прямой  $x_R = y_R$  на рис. 4, a объясняется влиянием анизотропных дисторсий из матрицы (3) на упругое согласование фаз в кристалле  $\text{BiFeO}_3$ . Как и в составах с  $z \geq 0.025$  (рис. 2), в  $\text{BiFeO}_3$  проявляется тенденция к монодоменизации фазы  $R3c$  при относительно короткой линии ПНСД на рис. 4, a. Это указывает на аналогичные условия эволюции гетерофазных структур и релаксации напряжений при  $z = 0$  и  $0.025 \leq z \leq 0.100$ .

3.2. Сосуществование фаз  $R3c$  и  $Pbnm$ . При анализе сосуществования фаз с использованием данных [8] по параметрам ячейки  $\text{BiFeO}_3$  мы пренебрегаем малыми объемными концентрациями вторичной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , появляющейся вблизи  $T = T_C$  вследствие медленного разложения исходного соединения. Таким образом, параэлектрическая фаза  $Pbnm$  ( $\beta$ -фаза) рассматривается как доминирующая в гетерофазной структуре выше  $T_C$ . Дисторсии фазы  $Pbnm$  в системе координат  $(X_1, X_2, X_3)$  описываются матрицей

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_b & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$  — дисторсии, обусловленные изменением линейных параметров ячейки. Соответствующая диаграмма, построенная на основе элементов матриц (1) и (4) с использованием параметров ячейки [8] фаз  $R3c$  и  $Pbnm$ , показана на рис. 4, b. В этом случае линия ПНСД — граница областей I и III — является более протяженной по сравнению с аналогичной линией на рис. 4, a, а ромбоздрическая фаза далека от монодоменированного состояния. Такое поведение связано с анизотропией дисторсий фазы  $Pbnm$  из матрицы (4) и более благоприятными условиями релаксации напряжений в гетерофазной структуре  $R3c - Pbnm$  по сравнению с гетерофазной структурой  $R3c - C2/m$ . Что же касается скачка объема перовскитовой ячейки  $V_c$  вблизи  $T = T_C$ , то он практически одинаков при фазовых переходах  $R3c - C2/m$  и  $R3c - Pbnm$  и не может существенно повлиять на изменения конфигурации и расположения линии ПНСД



**Рис. 4.** Диаграммы двойниковых состояний и межфазных границ в кристалле  $\text{BiFeO}_3$  при фазовых переходах  $C2/m-R3c$  вблизи  $T = T_C$  (a),  $Pbnm-R3c$  вблизи  $T = T_C$  (b) и  $R3c-R3c$  вблизи  $T = T_N$  (c). На частях a, b области диаграммы  $0.5 \leq x_R \leq 1$ ,  $0.5 \leq y_R \leq 1$  получаются путем преобразования изображенной области диаграммы относительно осей симметрии  $x_R = 0.5$  и  $y_R = 0.5$ . Диаграмма c построена при условии, что фаза  $R3c$  в температурном интервале  $T_N < T < T_C$  разбита на домены-двойники с параметрами концентрации  $x_{R'} = 0$  и  $y_{R'} = 0.056$ .

на диаграмме. Оценки показывают, что  $V_c$  уменьшается от  $64.0 \cdot 10^{-30}$  до  $63.1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  при переходе в фазу  $C2/m$  [7] или от  $64.1 \cdot 10^{-30}$  до  $63.1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  при переходе в фазу  $Pbnm$  [8].

Сравнительный анализ диаграмм на рис. 2 и 4 позволяет провести аналогию между гетерофазными состояниями в присутствии фаз различной симметрии. Независимо от симметрии параэлектрической фазы минимальное число типов доменов (рис. 1) сегнетоэлектрической фазы  $R3c$ , при которых достигается полная релаксация напряжения в гетерофазных структурах, равно двум. Их объемные концентрации  $o_i$  определяются в точках пересечения линии ПНСД с одной из следующих линий:  $x_R = 0, y_R = 0, x_R = 1$  или  $y_R = 1$ .

3.3. Поведение гетерофазной структуры вблизи температуры Нееля. При анализе упругого согласования сдвойникованных областей фазы  $R3c$  в кристалле  $\text{BiFeO}_3$  вблизи температуры Нееля  $T_N$  об-

наружена важная особенность поведения гетерофазной структуры. При рассмотрении этой особенности мы предполагаем, что выше  $T_N$  сдвойникованная ромбоэдрическая фаза характеризуется матрицей дисторсий (1), а ниже  $T_N$  — матрицей

$$\|M_{ij}\| = \begin{pmatrix} \rho_a & \rho(2x_{R'}-1) & \rho(2x_{R'}-1)(2y_{R'}-1) \\ \rho(2y_{R'}-1) & \rho_a & \rho(2x_{R'}-1) \\ \rho(2x_{R'}-1)(2y_{R'}-1) & \rho(2x_{R'}-1) & \rho_a \end{pmatrix}, \tag{5}$$

где  $\rho_a$  и  $\rho$  — продольная и сдвиговая дисторсии перовскитовой ячейки соответственно,  $x_{R'}$  и  $y_{R'}$  — параметры концентрации, характеризующие относительные толщины двойников (по аналогии с  $x_R$  и  $y_R$  на рис. 1). Основываясь на данных диаграммы на рис. 4, a, мы полагаем, что ромбоэдрическая фаза при  $T > T_N$

характеризуется параметрами концентрации

$$x_{R'} = 0; \quad y_{R'} = 0.056 \quad \text{или} \quad x_{R'} = 0.152; \quad y_{R'} = 0. \quad (6)$$

Значения (6) удовлетворяют условиям (2) при фазовом переходе  $R3c-C2/m$  в простейшем случае, когда в фазе  $R3c$  присутствуют два типа доменов-двойников. Если считать, что их объемные концентрации практически не изменяются при  $T_N < T < T_C$ , можно охарактеризовать гетерофазные состояния вблизи  $T = T_N$  с помощью диаграмм в осях координат  $(x_R; y_R)$ . Пример такой диаграммы, построенной с использованием параметров ячейки из работы [7], приведен на рис. 4, с. Практически горизонтальная линия ПНСД находится в интервалах параметров концентрации  $0.068 \leq x_R \leq 1$  и  $0.045 \leq y_R \leq 0.047$ , которые характеризуют sdвойникованную ромбоэдрическую фазу ниже  $T_N$ . Данные значения  $(x_R; y_R)$  несколько отличаются от первой пары значений  $(x_{R'}; y_{R'})$  в (6). Это означает, что вблизи  $T = T_N$  возможно сосуществование sdвойникованных областей, подобных изображенным на рис. 1, при условиях  $x_R \ll 1$ ;  $y_R \ll 1$  и  $x_{R'} \ll 1$ ;  $y_{R'} \ll 1$ , т.е. стремление ромбоэдрической фазы к монодоменному состоянию распространяется и на область  $T < T_N$ . Подобный результат имеет место и при выборе второй пары значений  $(x_{R'}; y_{R'})$  в (6). Сравнение кривых  $y_R(x_R)$  на диаграмме рис. 4, с с кривыми  $y_R(x_R)$ , построенными при использовании параметров ячейки из работы [6], показывает, что различия между значениями  $y_R(x_R)$  менее 4%.

Прогнозируемые вблизи  $T = T_N$  изменения  $71^\circ (109^\circ)$  доменной структуры в кристалле  $\text{BiFeO}_3$  отличаются от изменений  $90^\circ$  структуры в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  [17] при изоструктурном фазовом переходе  $4mm-4mm$  вблизи  $T_{is} = 450 \text{ K}$ . В работе [17] отмечается практическое постоянство объемных концентраций  $90^\circ$  доменов-двойников в области перехода выше и ниже  $T_{is}$ . И вблизи  $T = T_N$ , и вблизи  $T = T_{is}$  параметры ячейки  $a(T)$  и  $c(T)$  (для  $\text{BiFeO}_3$  это псевдокубическая ячейка с  $a_{pc}$  и  $c_{pc}$  [1,6,7]) изменяются пропорционально. Например, по данным [7] для  $\text{BiFeO}_3$

$$\frac{[c_{pc}(T_N - 5 \text{ K})/a_{pc}(T_N - 5 \text{ K})]/[c_{pc}(T_N + 5 \text{ K})/a_{pc}(T_N + 5 \text{ K})]}{[c_{pc}(T_N - 5 \text{ K})/a_{pc}(T_N - 5 \text{ K})]/[c_{pc}(T_N + 5 \text{ K})/a_{pc}(T_N + 5 \text{ K})]} = 1.0020,$$

а по данным [18] для  $\text{PbTiO}_3$

$$\frac{[c(T_{is} - 5 \text{ K})/a(T_{is} - 5 \text{ K})]/[c(T_{is} + 5 \text{ K})/a(T_{is} + 5 \text{ K})]}{[c(T_{is} - 5 \text{ K})/a(T_{is} - 5 \text{ K})]/[c(T_{is} + 5 \text{ K})/a(T_{is} + 5 \text{ K})]} = 1.0025.$$

Сложные связи между  $x_R$  и  $y_R$  в кристалле  $\text{BiFeO}_3$  (рис. 4, с) обусловлены ромбоэдрическим искажением ячейки, при котором сдвиговые дисторсии  $\mu$  и  $\rho$ , а следовательно, и недиагональные элементы матриц (1) и (5) играют важную роль в гетерофазных структурах и в их эволюции.

## 4. Заключение

Сформулируем следующие основные результаты и выводы.

1. Исследованы связи между температурным поведением параметров ячейки и особенностями гетерофазных структур в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  ( $0 \leq z \leq 0.100$ ) со значительным ромбоэдрическим искажением перовскитовой ячейки. Показано, что условия (2) полной релаксации механических напряжений в гетерофазных структурах  $Pm\bar{3}m-R3c$  достигаются в температурных интервалах  $T_C - 150 \text{ K} \leq T < T_C$  ( $z = 0.025$ ) и  $T_C - 185 \text{ K} \leq T < T_C$  ( $z = 0.050$ ).

2. Ключевая роль ромбоэдрического искажения перовскитовой ячейки  $(\text{Bi}_{1-z}\text{Pb}_z)\text{FeO}_3$  проявляется во влиянии сдвиговых дисторсий (недиагональных элементов матриц (1) и (5)) на гетерофазные структуры вблизи  $T = T_C$  (например,  $Pm\bar{3}m-R3c$ ,  $R3c-C2/m$  и  $R3c-Pbnm$ ), ниже  $T_C$  ( $Pm\bar{3}m-R3c$  при  $z = 0.025, 0.050$ ) и вблизи  $T = T_N$  ( $R3c-R3c$ ). Стремление фазы  $R3c$  к монодоменизации проявляется в гетерофазных состояниях при  $0 \leq z \leq 0.100$  в широком температурном интервале.

3. Симметричные и структурные различия между фазами  $C2/m$  и  $Pbnm$ , исследовавшимися в различных кристаллах  $\text{BiFeO}_3$ , не оказывают существенного влияния на условия релаксации механических напряжений в гетерофазных структурах  $R3c-C2/m$  и  $R3c-Pbnm$  (см. линии между областями I и III на рис. 4, а и b).

Автор выражает благодарность J.M. Kiat (Франция) за уточненные экспериментальные значения параметров ячейки  $(\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})\text{FeO}_3$  при фазовом переходе  $Pm\bar{3}m-R3c$ , D. Viehland (США), H. Schmid (Швейцария), В.Г. Гавриляченко (Россия) и D. Pandey (Индия) за постоянный интерес к тематике исследований гетерофазных состояний в сегнетоэлектриках и родственных материалах.

## Список литературы

- [1] J. Chaigneau, R. Haumont, J.M. Kiat. Phys. Rev. B **80**, 184 107 (2009).
- [2] A. Singh, J.P. Patel, D. Pandey. Appl. Phys. Lett. **95**, 142 909 (2009).
- [3] J.P. Patel, A. Singh, D. Pandey. J. Appl. Phys. **107**, 104 115 (2010).
- [4] S. Bhattacharjee, D. Pandey. J. Appl. Phys. **107**, 124 112 (2010).
- [5] S.P. Singh, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, D. Pandey. Appl. Phys. Lett. **97**, 122 902 (2010).
- [6] J.D. Bucci, B.K. Robertson, W.J. James. J. Appl. Cryst. **5**, 187 (1972).
- [7] R. Haumont, I.A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel, B. Dkhil. Phys. Rev. B **78**, 134 108 (2008).
- [8] D.C. Arnold, K.S. Knight, F.D. Morrison, P. Lightfoot. Phys. Rev. Lett. **102**, 027 602 (2009).

- [9] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [10] И.Г. Исмаилзаде. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 1032 (1965).
- [11] V. Tennery. J. Am. Ceram. Soc. **49**, 483 (1966).
- [12] В.Ю. Тополов, Л.Е. Балюнис, А.В. Турик, В.В. Еремкин, И.С. Ба. Кристаллография **37**, 433 (1992).
- [13] В.Ю. Тополов. ФТТ **48**, 1260 (2006).
- [14] V.Yu. Topolov, H. Cao, D. Viehland. J. Appl. Phys. **102**, 024 103 (2007).
- [15] J. Fousek, V. Janovec. J. Appl. Phys. **40**, 135 (1969).
- [16] J.M. Kiat. Private communication (2010).
- [17] V.Yu. Topolov, A.V. Turik. Defect Diff. Forum **123–124**, 31 (1995).
- [18] Л.А. Барабанова, В.Г. Гавриляченко, Е.С. Цихоцкий, Е.Г. Фесенко, М.Ф. Куприянов. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **15**, 1612 (1979).