

УДК 537.226

©1994

ФАЗОВАЯ x, T ДИАГРАММА КРИСТАЛЛОВ $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.62$)

В.В.Еремкин, В.Г.Смотраков, С.И.Шевцова, А.Т.Козаков

По данным оптических исследований кристаллов и электронно-зондового микроанализа построена фазовая x, T диаграмма системы твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.62$) в интервале температур от комнатной до 770 К. Помимо характерных для PbTiO_3 тетрагональной сегнетоэлектрической и кубической параэлектрической фаз установлено существование и определены границы стабильности сегнето- и несегнетоэлектрической ромбических фаз с псевдомоноклинным искажением перовскитовой ячейки и двух тетрагональных фаз, по крайней мере одна из которых является несегнетоэлектрической.

Наиболее перспективным для практического использования в пьезоэлектрических преобразователях ультразвуковых приборов неразрушающего контроля и медицинской диагностики являются материалы с высокой анизотропией пьезокоэффициента на базе системы твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (ТСК). Вместе с тем большинство работ по исследованию фазообразования в системе ТСК выполнено в 50-е годы и требует уточнения.

К настоящему времени известно, что увеличение содержания кальция в твердом растворе ТСК приводит к плавному уменьшению спонтанной деформации тетрагональной перовскитовой ячейки PbTiO_3 (ТС) и снижению температуры перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую кубическую фазу [1-5]. Большинство авторов считают, что при комнатной температуре граница между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами находится вблизи состава, содержащего 50 мол.% CaTiO_3 (ТК) [1,4,5]. В литературе также приводятся другие значения: $x = 0.38$ [2] и $x = 0.60-0.62$ [3]. Согласно [6,7], симметрия ТСК при $x > 0.40$ не является тетрагональной, в то время как сегнетоэлектрические свойства твердых растворов сохраняются вплоть до $x = 0.50$. В работе [5] для составов с $x > 0.35$ обнаружено появление слабой сверхструктуры, которая значительно усиливается в интервале концентраций $0.40 \leq x \leq 0.50$. Сверхструктурная ячейка, по мнению авторов, также тетрагональная, а причиной ее возникновения является упорядочение взаимного расположения ионов кальция и свинца в твердом растворе.

Помимо сегнетоэлектрической тетрагональной и параэлектрической кубической фаз в твердых растворах с большим содержанием кальция предполагается наличие еще двух фаз, характерных для чистого ТК, а именно несегнетоэлектрической тетрагональной и несегне-

тоэлектрической ромбической с псевдомоноклинным искажением прототипической ячейки [1,2]. Однако точные границы их существования не определены. Какие-либо аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для составов с $x > 0.50$ отсутствуют [1].

В работе [5] приведены наиболее полные данные по электрофизическим свойствам системы твердых растворов ТСК. При комнатной температуре получены зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанной поляризации P_r , коэрцитивного поля E_c , коэффициентов электромеханической связи K_t и K_p от состава в интервале концентраций $0.12 \leq x \leq 0.50$, а также участок фазовой диаграммы ТСК с указанием точек Кюри T_c и температур Кюри-Вейсса T_0 . Установлено наличие максимума K_p при $x = 0.40 \div 0.42$. При этих же значениях x проявляются аномалии на зависимостях ϵ , P_r , T_c и T_0 от состава. В образцах с содержанием кальция от 42 до 50 мол.% не обнаружено 90° доменов, характерных для тетрагональной сегнетоэлектрической фазы. Все эти факты, так же как и появление сверхструктуры, авторы [5] не связывают с существованием фазовых переходов.

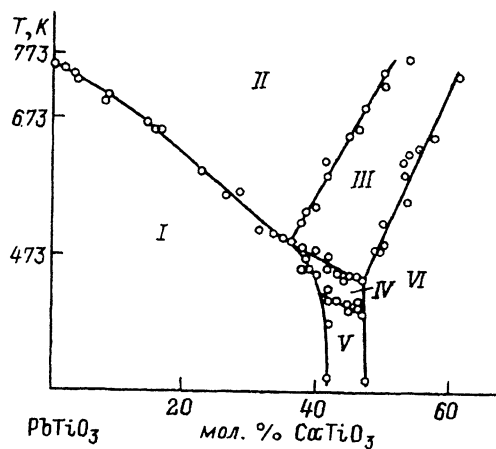
Следует отметить, что идентификация фаз и фазовых переходов в твердых растворах ТСК методами рентгеновской и электронной дифракции существенно затруднена, особенно для составов с $x > 0.40$, из-за малого искажения прототипической перовскитовой ячейки [1,7]. В то же время электрофизические измерения малоинформативны при определении структурных фазовых переходов, существование которых предполагается для составов с $x > 0.50$. Наиболее предпочтительным с нашей точки зрения, является проведение оптических исследований монокристаллов.

Кристаллы ТСК с $0 \leq x \leq 0.62$ выращены методом массовой кристаллизации из раствора-расплава $PbO-B_2O_3-TiO_2-TiO_2$ в интервале температур от 1330 до 1260 К. Полученные кристаллы имели светло-желтый цвет, огранку по плоскостям типа $\{100\}$ перовскитовой базиса и размер ребра 1–3 мм. Для оптических исследований отбирались кристаллы пластинчатой формы толщиной от 30 до 100 мкм.

Химический состав кристаллов ТСК определяется электронно-зондовым микроанализом на микроскопе-микроанализаторе «Самбах-шисго» с применением методики расчета поправок ZAF. В качестве образцов сравнения использовались кристаллы ТС и ТК. Точность определения состава 1–1.5 мол.%.

Оптические исследования кристаллов проводились в проходящем поляризованном свете с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, снабженного нагревательным столиком в интервале температур от комнатной до 770 К.

Построенная по данным оптических исследований кристаллов, проведенных в режиме нагревания, фазовая x, T диаграмма ($0 \leq x \leq 0.62$) системы твердых растворов ТСК приведена на рисунке. Установлено существование шести фаз. Фаза I — тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза, характерная для ТС. Фаза II — кубическая параэлектрическая фаза. Фазы III и IV обладают тетрагональной симметрией. В фазах V и VI одна из осей оптической индикатрисы совпадает по направлению с ребром огранки кристалла, а две другие составляют с соответствующими ребрами угол $\approx 45^\circ$. Такая ориентация оптической



Фазовая T, T диаграмма
 $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3$.

индикатрисы в кристаллах со структурой типа перовскита характерна для ромбической фазы с псевдомоноклинным искажением прототипической ячейки.

При всех фазовых переходах, за исключением перехода $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$, наблюдались четкие межфазные границы с определенной ориентацией относительно огранки кристалла, близкой к плоскостям типа $\{100\}$ перовскитовой ячейки. Фазовые переходы также сопровождалась заметным скачком величины двупреломления и изменением доменной структуры. На основании этого можно предположить, что все вышеуказанные переходы являются фазовыми переходами первого рода. При переходе между фазами III и IV четкой межфазной границы не наблюдалось. Фазовый переход сопровождался плавным изменением величины двупреломления и изменением доменной структуры. Это позволило предположить, что фазовый переход $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$ по крайней мере близок к переходам второго рода.

Анализ литературных данных позволяет сделать ряд выводов о природе установленных фаз. Фазы III и VI не являются сегнетоэлектрическими, а фазовые переходы $\text{II} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{VI}$ следует отнести к переходам типа «смятия». В пользу этого свидетельствуют отсутствие заметных аномалий ϵ , относящихся к этим переходам в ранее опубликованных работах, и резкое возрастание температур переходов с увеличением содержания ТК. Согласно [8], эти фазы в той же последовательности стабильны и в чистом ТК: ромбическая структура ТК переходит в тетрагональную при 1373 K и в кубическую при 1473 K. Точка пересечения линий переходов $\text{III} \rightarrow \text{II}$ и $\text{I} \rightarrow \text{II}$ при $x = 0.36$ на фазовой диаграмме является четырехфазной. Для состава с $x = 0.35$ авторами [5] отмечено уменьшение разности T_c и T_0 практически до нуля, что свидетельствует о близости фазовых переходов к переходам второго рода в четырехфазной точке.

Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов ТСК в фазе V подтверждаются наличием петель диэлектрического гистерезиса вплоть до 50 мол.% ТК [5,7]. По нашим данным, при комнатной температуре граница между тетрагональной и ромбической сегнетоэлектрическими фазами расположена при 42 мол.% ТК, что согласуется со значениями $x = 0.40$ [7] и $x = 0.38$ [2], при которых исчезает тетра-

гональность. С этой фазовой границей можно связать отмеченные в [5] аномалии $\varepsilon(x)$, $P_r(x)$, $T_r(x)$, $T_0(x)$ и максимум K_p . Установленное нами положение границы, разделяющей сегнето- и несегнетоэлектрическую ромбическую фазы при $x = 0.48$, лишь незначительно отличается от общепринятой величины $x = 0.50$, при которой T_c обращается в нуль [1,4,5]. Появление двойной петли диэлектрического гистерезиса в керамике $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$, отмеченное в [6,7], по-видимому, связано с индуцированным полем переходом из неполярной ромбической фазы в сегнетоэлектрическую, а не с процессами старения, сопровождающимися расслоением исходной сегнетоэлектрической фазы на несколько фаз, как предполагалось ранее.

Информация о тетрагональной фазе IV в литературе отсутствует, поэтому окончательно вопрос о ее характере может быть решен только на основании дополнительных исследований. Однако если бы эта фаза была сегнетоэлектрической, то при фазовом переходе $IV \rightleftharpoons III$, близком к переходам второго рода, мы имели бы заметную аномалию диэлектрической проницаемости. Вместе с тем приведенная в [5] зависимость $T_c(x)$ на участке $0.42 \leq x \leq 0.48$ в целом соответствует линии переходов $V \rightarrow IV$ на нашей фазовой диаграмме, а дополнительные максимумы на кривых $\varepsilon(T)$ в этой работе не зафиксированы.

Список литературы

- [1] Ikeda T. // J. Phys. Soc. Japan. 1958. V. 13. N 4. P. 335-340.
- [2] McQuarrie M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1957. V. 40. N 2. P. 35-41.
- [3] Deri M. // Period. Polytechn. Chem. Engug. 1960. V. 4. N 4. P. 307-328.
- [4] Федулов С.А., Веневцев Ю.Н. // Кристаллография. 1964. Т. 9. № 3. С. 358-362.
- [5] Yamamoto T., Saho M., Okazaki K., Goo Ed. // Jap. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Supplement 26-2. P. 57-60.
- [6] Sawaguchi E., Mitsuma T., Ichi Z. // J. Phys. Soc. Japan. 1956. V. 11. N 12. P. 1298.
- [7] Sawaguchi E., Charters M.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. N 4. P. 157-164.
- [8] McQuarrie M. // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. V. 38. N 12. P. 444-449

Ростовский-на-Дону государственный
университет
НИИФ

Поступило в Редакцию
20 июля 1993 г.