

# Фазообразование в приморфотропной области системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , дефектность структуры и электромеханические свойства твердых растворов

© Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов\*, А.А. Есис, И.Н. Андришина

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия  
\* Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия

E-mail: sakh@ip.rsu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 16 сентября 2008 г.)

Проведено систематическое исследование керамик твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$ . Построена фазовая  $x-T$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) диаграмма системы, содержащая в однофазных областях изосимметричные состояния, характеризующиеся различным поведением структурных и электрофизических параметров, а также участки их сосуществования с постоянством объемов элементарных ячеек. Дано истолкование появлению таких состояний в рамках реальной (дефектной) структуры объектов. Указано несколько причин, ответственных за появление фазовых состояний и связанных с кристаллохимическими особенностями твердых растворов: переменная валентность ионов титана; бесконечно адаптивная структура его двуокиси; образование, упорядочение и повороты плоскостей кристаллографического сдвига. Показано, что переход из ромбоэдрической в тетрагональную фазу происходит не напрямую, а через две промежуточные фазы более низкой симметрии, возникновению которых благоприятствует дефектная ситуация, развивающаяся в твердых растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-01013) и проекта ЮФУ № К-08-Т-11.

PACS: 61.05.cf, 64.60.-i, 77.65.-j, 77.84.Dy

## 1. Введение

Система  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (ЦТС), „открытая“ в 60-е годы, занимает особое место в физике твердого тела и, в частности, в физике сегнетоэлектричества из-за обнаруженных в ней впервые морфотропных фазовых границ (МФГ) с сопутствующими им экстремальными электромеханическими свойствами твердых растворов (ТР), практически значимыми и в настоящее время [1]. Это, а также высокие температуры Кюри и широкий изоморфизм (полное взаимозамещение компонентов и способность растворять в себе разнообразные элементы и соединения в широких концентрационных пределах) позволили конструировать на ее основе многоэлементные композиции — основы большинства мировых промышленных материалов пьезотехнического назначения. Будучи глубоко исследованной с материаловедческой точки зрения, эта система до настоящего времени являлась недостаточно изученной как объект физического рассмотрения. И только в последние годы развитие техники рентгено- и нейтронографического экспериментов позволило уточнить в ней морфологию области ромбоэдрически ( $Rh$ )  $\rightarrow$  тетрагонального ( $T$ ) морфотропного фазового перехода (МФП). Была выявлена промежуточная (моноклинная) фаза, представляющая собой некий „мост“ между симметриями ТР вблизи крайних компонентов (см. работу [2] и ссылки в ней). Большое количество статей, однако, коснулось лишь

избранных составов системы. Кроме того, при анализе получаемых экспериментальных данных в подавляющем большинстве работ не принимались во внимание реальная структура ТР и известная пространственная неоднородность керамик, порождающая сложное распределение упругих и электрических сил, в поле которых и происходят фазовые переходы (ФП).

Цель настоящей работы — на основе детальных (малый концентрационный шаг) комплексных исследований в широком интервале вариаций компонентов установить закономерности фазообразования в системе ЦТС в окрестности  $Rh \rightarrow T$ -перехода с учетом дефектности структуры ТР и особенности формирования в них диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств.

## 2. Объекты. Методы получения и исследования образцов

Состав изучаемых ТР отвечает формуле  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0.37 \leq x \leq 0.57$ ). В интервалах  $0.37 \leq x \leq 0.42$  и  $0.52 \leq x \leq 0.57$  исследовательский концентрационный шаг  $\Delta x = 0.01$ ; в интервале  $0.42 \leq x \leq 0.52$   $\Delta x = 0.0025-0.005$ . Учитывая малую величину  $\Delta x$ , к получению ТР предъявлялись повышенные требования.

Образцы получены с использованием сырья высокой степени чистоты (квалификации не ниже хч, осч с содержанием основного вещества  $\geq 99.95\%$ ) по обычной

керамической технологии путем двухстадийного твердофазного синтеза при  $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$  и  $\tau_1 = \tau_2 = 7\text{ h}$  с промежуточным помолом, двукратным гранулированием синтезированных порошков и спеканием формованных заготовок в виде столбиков диаметром 12 mm и высотой 15 mm при  $T = 1220\text{--}1240^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава),  $\tau = 3\text{ h}$ . Спекание заготовок осуществлялось в засыпке, содержащей  $PbZrO_3$  и  $ZrO_2$  в соотношениях, зависящем от состава ТР, в закрытых контейнерах. Точность поддержания температуры на образце  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Обработка поверхности образцов размерами  $10 \times 1\text{ mm}$ , полученных резкой столбиков, производилась алмазным инструментом по шестому классу точности. На каждом образце методом гидростатического взвешивания в октане была определена экспериментальная плотность  $\rho_{\text{exp}}$ . После механической обработки на плоские поверхности образцов наносились электроды двукратным вжиганием серебросодержащей пасты при  $800^\circ\text{C}$  в течение 0.5 h.

Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $FeK_\alpha$ -излучение; Mn-фильтр; схема фокусировки по Брэггу–Брентано) при комнатной температуре ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). Исследовались измельченные объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам [3]. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных —  $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002\text{--}0.004)\text{ \AA}$ ; угловых —  $\Delta\alpha = \pm 0.05^\circ$ ; объемных —  $\Delta V = \pm 0.05\text{ \AA}^3$ .

Химическая однородность ТР оценивалась величиной микродеформаций,  $\Delta d/d$ , рассчитанных по рентгеновским линиям, имеющим наименьшее диффузное рассеяние. Такими линиями на дифрактограмме однофазных ТР являются линии  $h00$ . Микродеформации определяли методом аппроксимации с использованием функций Коши [4].

Формирование поляризованного состояния осуществлялось методом „горячей“ поляризации, при которой электрическое поле к образцам прикладывалось при высокой температуре (в полиэтиленсилоксановой жидкости при  $140^\circ\text{C}$ , электрическое поле  $5\text{--}7\text{ kV/mm}$ ).

Измерения электрофизических параметров проведены по методикам из [5]. Определяли относительные диэлектрические проницаемости до ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) и после ( $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) поляризации, пьезомодуль ( $d_{31}$ ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическую добротность ( $Q_M$ ), модуль Юнга ( $Y_{11}^F$ ). Полученные значения параметров всех образцов (10–15 образцов каждого состава) усредняли. Построение зависимостей электрофизических характеристик при комнатной температуре от состава ( $x$ ) осуществлено с использованием этих усредненных значений. Относительные погрешности определения параметров ТР:  $\delta\epsilon = \pm 1.0\%$ ;  $\delta K_p = \pm 2.0\%$ ;  $\delta d_{31} = \pm 4.0\%$ ;

$\delta Q_M = \pm 12\%$ ;  $\delta Y_{11}^F = \pm 0.7\%$  [6]. Статистические характеристики разброса параметров в каждом составе (среднеквадратичное отклонение среднего значения, абсолютное отклонение, относительное отклонение) определялись в соответствии с [7] при доверительной вероятности 0.95, при этом относительные отклонения параметров находятся в пределах:  $\delta\epsilon_{33}^T = \pm(3.9\text{--}5.6)\%$ ,  $\overline{\delta K_p} = \pm(3.0\text{--}5.6)\%$ ,  $\overline{\delta d_{31}} = \pm(3.9\text{--}7.2)\%$ ,  $\overline{\delta Q_M} = \pm(11.0\text{--}12.5)\%$ ,  $\overline{\delta Y_{11}^F} = \pm(1.0\text{--}1.1)\%$ .

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенографический контроль качества объектов показал отсутствие примесей, побочных продуктов процессов реакции и непрореагировавших компонентов в составе синтезированных порошков и керамик.

Величина микродеформации, рассчитанная по линиям  $h00$ ,  $\Delta d/d = 1 \cdot 10^{-4}$ , что на основании экспериментального изменения параметра  $a$  в зависимости от  $x$  соответствует разбросу по  $x$ ,  $\Delta x = 1.6 \cdot 10^{-4}$ . Указанные значения  $\Delta d/d$  и  $\Delta x$  значительно меньше, чем приведенные в [8–10] ( $\Delta d/d = 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $2.9 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $\Delta x = 0.003$ ) для образцов высокой композиционной однородности. Величины параметров тетрагональных ячеек ТР с  $x = 0.44, 0.45, 0.46, 0.475$  совпадают с приведенными в [11]. Пробы из различных фрагментов образцов показали воспроизведение их интегральной плотности, не наблюдалось также разброса значений  $\rho_{\text{exp}}$  между образцами (дисками), вырезанными из средних частей столбиков.

Все это свидетельствует о достаточно высокой однородности исследуемых объектов.

Анализ дифрактограмм позволил разделить их на три типа (рис. 1), соответствующих различным составам ТР. Одни характеризуются узкими одиночными пиками мультиплетов, соответствующих  $Rh$ - или  $T$ -искажению кубической перовскитной ячейки (рис. 1, *a*) (ТР составов  $0.37 < x \leq 0.39$ ;  $0.41 < x \leq 0.425$ ;  $0.44 < x < 0.445$ ;  $0.49 < x \leq 0.50$ ;  $0.515 < x \leq 0.57$ ). На других видны либо небольшие расщепления, либо уширения этих линий, либо их размытие в области крыльев, свидетельствующее о появлении нового состояния в виде его кластеров (рис. 1, *b*) (ТР составов  $0.39 < x \leq 0.41$ ;  $0.425 < x \leq 0.44$ ;  $0.50 < x \leq 0.515$ ). В третьих наряду с линиями  $Rh$ - и (или)  $T$ -фаз появляются не свойственные им дополнительные пики, которые в силу их сильного размытия, большого количества или малой интенсивности невозможно идентифицировать (рис. 1, *c*) (ТР составов  $0.445 < x \leq 0.45$ ;  $0.45 < x \leq 0.455$ ;  $0.455 < x \leq 0.48$ ;  $0.48 < x \leq 0.49$ ). Возникающие новые фазы мы обозначили как псевдокубические (PSC).

Концентрационные зависимости структурных характеристик характеристик ТР и фазовая  $x$ – $T$ - (изотермический разрез при  $T = 25^\circ\text{C}$ ) диаграмма системы в

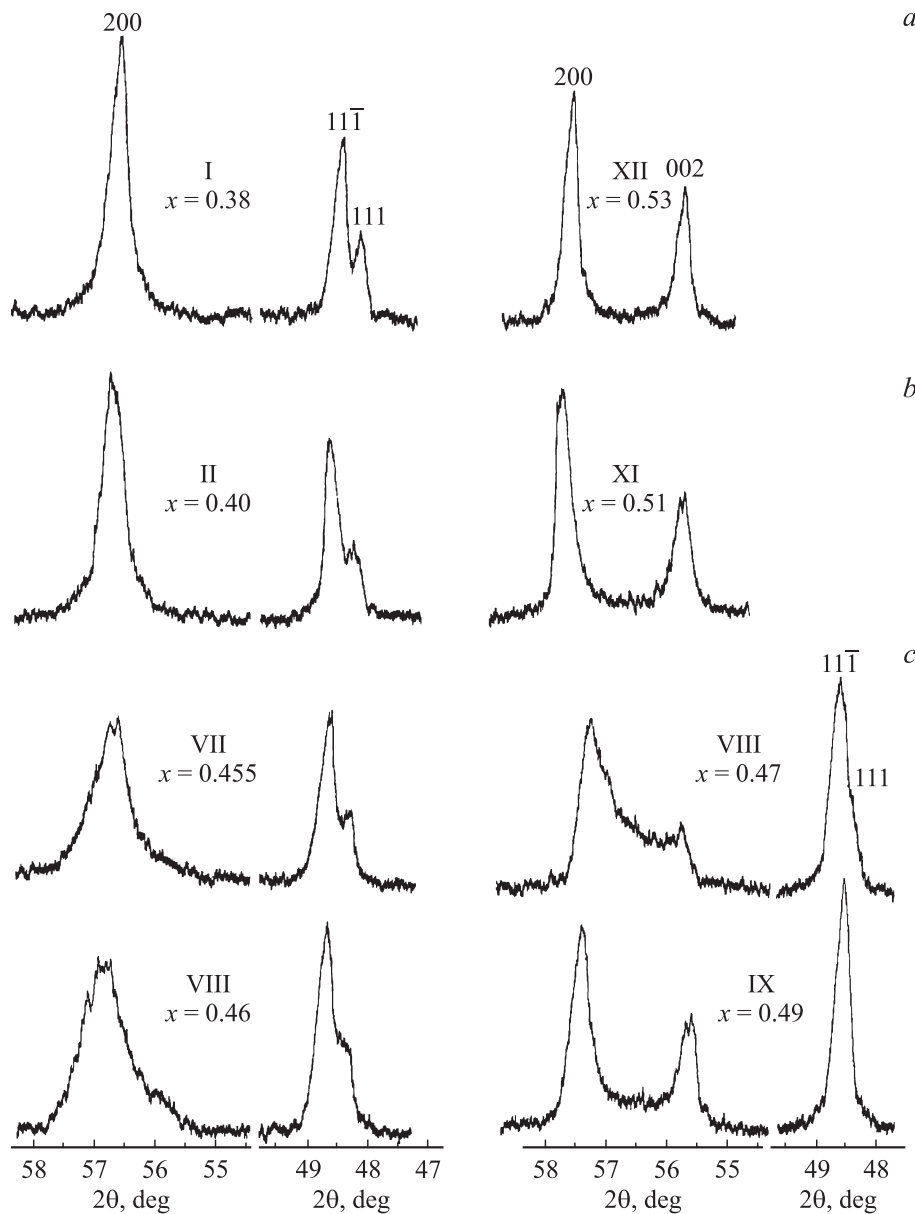
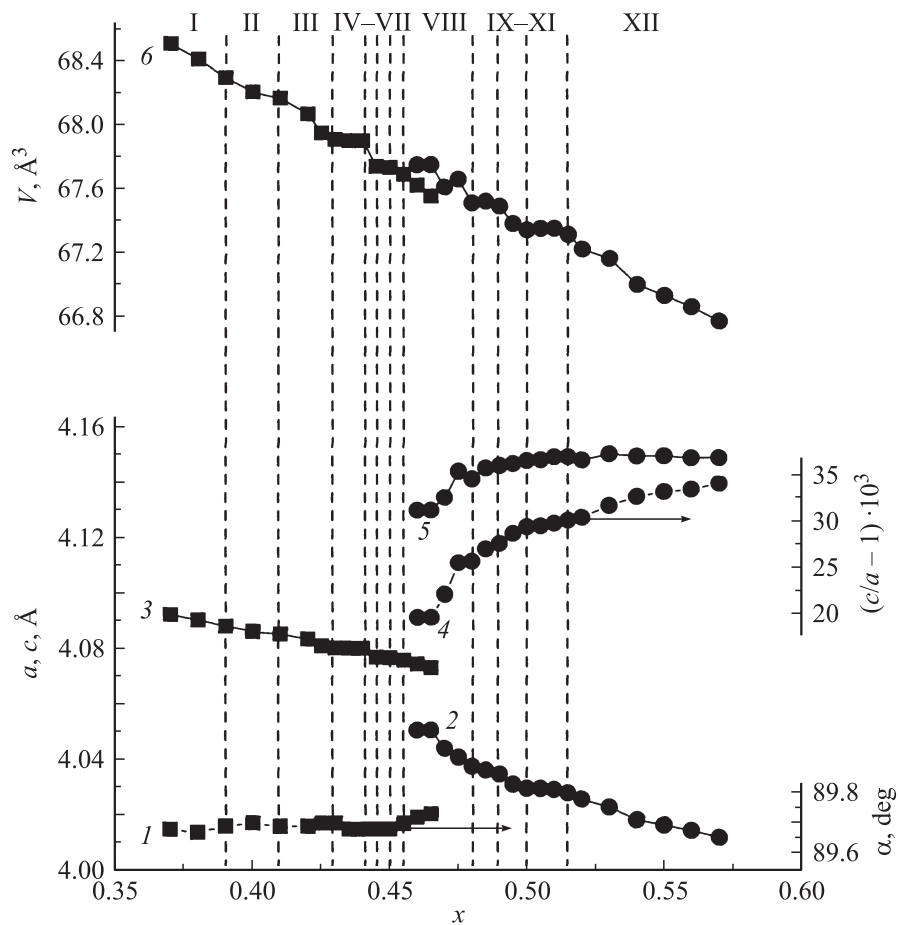


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм, соответствующие различным составам твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .

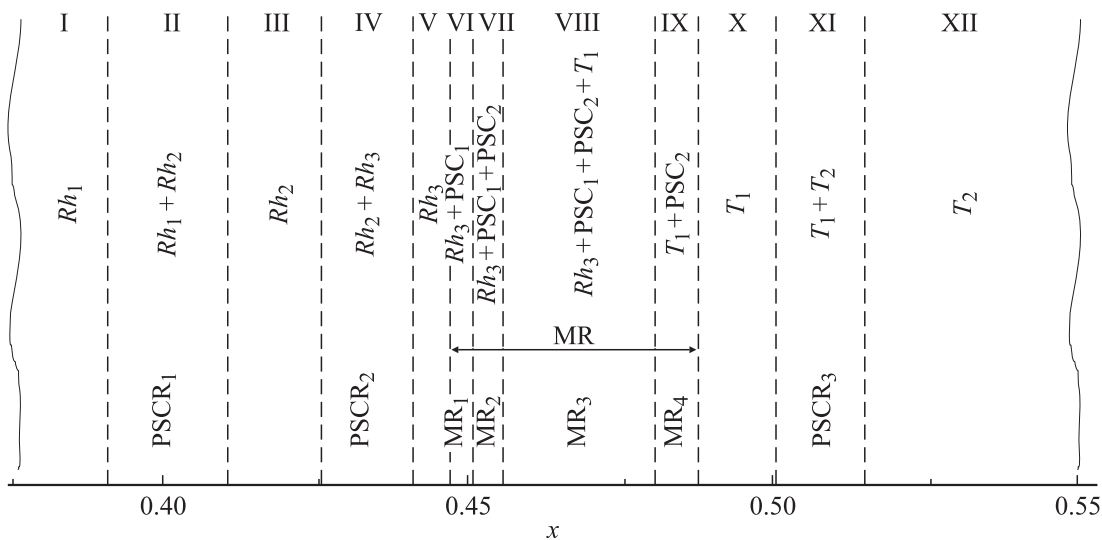
интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$  приведены на рис. 2 и 3 соответственно. Четко выделяются 12 областей с разным поведением объема ячейки,  $V$ : в  $Rh$ - и  $T$ -полях по мере увеличения  $x$  объем уменьшается в областях I, III, V, VIII, X, XII, где формируются изосимметричные структуры, различающиеся скоростью изменения объема ячейки (фазовые состояния, рис. 1, *a*). В областях II, IV, VI, VII, IX, XI, где сосуществуют эти состояния (области сосуществования фазовых состояний, PSCR, рис. 1, *b*) или разносимметричные фазы (морфотропные области, MR, рис. 1, *c*), объем ячейки остается постоянным. Ранее в [12] нами был обнаружен факт постоянства одного или нескольких параметров и (или) объемов кристаллических ячеек (инвариантный эффект) в температурных интервалах, соответствующих областям ФП различной

природы в ниобатах щелочных и щелочно-земельных металлов. Эффект был объяснен сосуществованием сменяющих друг друга фаз с предельными, соответствующими границам их устойчивости, параметрами ячейки, значения которых в этих областях уже не изменяются, а относительные количества фаз подчиняются правилу рычага. В нашем случае реализуется аналогичная ситуация с той лишь разницей, что в качестве внешнего фактора выступает не температура, а концентрация компонентов.

Таким образом, в интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$  системы ЦТС выявлено два поля ТР с различной симметрией, соединенные широкой морфотропной областью.  $Rh$ -фаза расположена в интервале  $0.37 < x \leq 0.445$ ,  $T$ -фаза — в интервале  $0.49 < x \leq 0.57$ , MR ( $Rh \rightarrow T$ ) занимает промежуток  $0.445 < x \leq 0.49$ , значительно более про-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметров и объема ячейки твердых растворов системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ : угол  $\alpha$  (1),  $a_T$  (2),  $a_{Rh}$  (3),  $c/a - 1$  (4),  $c_T$  (5),  $V$  (6). Вертикальными штриховыми линиями обозначены границы фаз, фазовых состояний, областей сосуществования фазовых состояний и морфотропных областей.



**Рис. 3.** Фазовая  $x-T$ -диаграмма системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (изотермический разрез при  $T = 25^\circ C$ ).

тяженный, чем описано, например, в [13], где при 25°C MR локализуется в интервале  $0.46 < x < 0.48$  и сдвинута в сторону большего содержания Ti по сравнению с данными работы [11], где MR определена в пределах  $0.44 \leq x \leq 0.48$ . Более того, по нашим данным морфотропная область состоит из нескольких переходящих одна в другую узких морфотропных областей (MR<sub>1</sub>, MR<sub>2</sub>, MR<sub>3</sub>, MR<sub>4</sub>). В пределах Rh-фазы существуют три фазовых состояния ( $Rh_1$ ,  $Rh_2$ ,  $Rh_3$ ) и две области их сосуществования ( $PSCR_1 = Rh_1 + Rh_2$ ,  $PSCR_2 = Rh_2 + Rh_3$ ). О первой области в интервале  $0.40 \leq x \leq 0.42$  сообщалось в [1,14,15]. В пределах T-фазы существуют два фазовых состояния ( $T_1$ ,  $T_2$ ) и одна область их сосуществования ( $PSCR_3 = T_1 + T_2$ ) (рис. 1, b,  $x = 0.51$ ). Моноклинная фаза, обнаруженная в [16] при комнатной температуре в TP с  $x = 0.46$  и 0.47, нами, так же как и в [10], не выявлена. Однако по характеру изменения профилей мультиплетов в MR ( $Rh \rightarrow T$ ) при увеличении  $x$  можно сделать вывод о том, что усложнение профилей не может быть объяснено только сосуществованием Rh- и T-фаз: переход из Rh- в T-фазу происходит, как минимум, через две промежуточные фазы. Одна из них (в соответствии с данными [2], скорее всего, моноклинная) возникает в области, прилегающей к Rh-фазе; другая, симметрия которой пока не установлена, возникает в области, прилегающей к T-фазе, и связана с ней когерентно по плоскости (001) (рис. 1, c,  $x = 0.49$ ). Промежуточные фазы нами определяются как PSC<sub>1</sub> со стороны Rh-фазы и PSC<sub>2</sub> со стороны T-фазы.

Такой вид фазовой диаграммы со сложной областью неопределенной симметрии полностью соответствует имеющимся в литературе сведения о МФП в изучаемой системе. Так, в работе [8] при исследовании TP с  $x = 0.47$ , полученных разными группами, было установлено, что в одном случае при 300 К четко видны признаки моноклинной фазы, в другом — между Rh- и T-фазами в интервале 300–400 К видна сложная, плохо выраженная область. Очевидно, что на вид фазовой картины большое влияние оказывает термодинамическая предистория образцов. В работах [17,18] отмечается, что истинная природа материала в области перехода гораздо более сложная, чем предполагается, и интерпретация результатов анализа Ритвельда для такой сложной системы, как эта, может быть ненадежной. В [19] было теоретически предсказано существование при низких температурах в TP с большим содержанием Ti еще одной тетрагональной фазы с пространственной группой  $I4cm$ , переходящей в фазу  $P4mm$  в районе 100 К. Экспериментально (нейтронографически) это было подтверждено авторами для TP с  $x = 0.51$ , в котором при 10 К установлено сосуществование моноклинной  $Cc$  и тетрагональной  $I4cm$  фаз с параметрами ячейки последней  $a = 5.700(2) \text{ \AA}$  и  $c = 8.329(6) \text{ \AA}$ . Всего авторами работы [19] в области, близкой к МФГ, предсказано существование семи фаз и трех четырехфазных точек. В свете указанного выше наблюдаемая нами в MR

Локализация фаз, фазовых состояний, областей сосуществования фазовых состояний и морфотропных областей

Область	Интервал концентраций	Симметрия
I	$0.37 < x \leq 0.39$	$Rh_1$
II	$0.39 < x \leq 0.41$	$Rh_1 + Rh_2$
III	$0.41 < x \leq 0.425$	$Rh_2$
IV	$0.425 < x \leq 0.44$	$Rh_2 + Rh_3$
V	$0.44 < x \leq 0.445$	$Rh_3$
VI	$0.445 < x \leq 0.45$	$Rh_3 + PSC_1$
VII	$0.45 < x \leq 0.455$	$Rh_3 + PSC_1 + PSC_2$
VIII	$0.455 < x \leq 0.48$	$Rh_3 + PSC_1 + PSC_2 + T_1$
IX	$0.48 < x \leq 0.49$	$PSC_2 + T_1$
X	$0.49 < x \leq 0.50$	$T_1$
XI	$0.50 < x \leq 0.515$	$T_1 + T_2$
XII	$0.515 < x \leq 0.57$	$T_2$

PSC<sub>2</sub>-фаза со стороны T-области вполне может быть кластером фазы  $I4cm$ , хорошо разрешаемой при низких температурах [19].

В таблице представлена локализация фаз, фазовых состояний и областей сосуществования тех и других. Видно, что фазообразование в приморфотропной области системы ЦТС имеет весьма неординарный характер. При комнатной температуре в изученном интервале концентраций образуются четыре фазы ( $Rh$ , PSC<sub>1</sub>, PSC<sub>2</sub>, T), пять фазовых состояний ( $Rh_1$ ,  $Rh_2$ ,  $Rh_3$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ), четыре морфотропные области (области сосуществования фаз различной симметрии, формирующие  $Rh \rightarrow T$ -переход), три области сосуществования фазовых состояний.

Большое количество возникающих фазовых состояний внутри односимметричных полей и областей их сосуществования, на наш взгляд, представляется следствием изменения дефектной подсистемы TP при вариациях концентраций их состава. В пользу этого предположения свидетельствует следующее. Известно [20,21], что оксиды переходных металлов, обладающих переменной валентностью, к которым относится Ti, образуют нестехиометрические фазы типа  $Ti_nO_{2n-1}$  (фазы Магнели) посредством процесса, называемого кристаллографическим сдвигом. Возникающие при этом плоскостные дефекты названы плоскостями кристаллографического сдвига (ПКС) [22]. В пределах одного состава может быть образовано несколько таких фаз с одинаковой симметрией, но разными параметрами ячейки [23–25]. Этот эффект мы, вероятно, и видим на рентгенограммах. Такие концентрационные области нами идентифицированы как области сосуществования фазовых состояний. Появлению промежуточных фаз с более низкой симметрией, чем T- и Rh-фазы в MR, на наш взгляд, также может благоприятствовать описанная выше дефектная ситуация, развивающаяся в реальных TP. В работе [26] методом дифракции нейтронов изучалась структура TP ЦТС с  $x = 0.40$  (Rh-фаза), 0.48 (M-фаза), 0.60 (T-фаза) при 10 К и RbTiO<sub>3</sub> при 300 К. На основании анализа экспериментальной функции распределения атомных пар

установлено, что Zr не является сегнетоэлектрически активным во всех трех фазах, найденных в системе ЦТС, Ti смещается в *T*-фазе в направлении [001] (полярное направление в *T*-фазе), а в *M*- и *Rh*-фазах — в направлении [111] (полярное направление в *Rh*-фазе); Pb смещается в *T*-фазе в направлении [001], в *M*-фазе в направлениях  $\langle 110 \rangle$ , как в  $PbZrO_3$ , а в *Rh*-фазе направление смещения ближе к  $\langle 110 \rangle$ , чем к  $\langle 111 \rangle$ . Таким образом, полярное направление в *Rh*-фазе обусловлено смещениями атомов титана.

Возникающие из-за переменной валентности титана кислородные вакансии накапливаются при изменении  $x$ , в дальнейшем упорядочиваются и исключаются путем кристаллографических сдвигов [20]. В [21] показано, что в монооксидах, принадлежащих к структурам сдвига, для уменьшения больших упругих напряжений в области дефекта (ПКС) атомы *B* и кислорода должны сместиться в направлении ПКС, но в противоположные стороны. Это означает, что при повороте ПКС поворачиваются и смещения атомов. В [27] методом высокоразрешающей электронной микроскопии ПКС обнаружены в  $PbTiO_3$  и  $PbZrO_3$ , что дает основание предположить их существование и в ТР ЦТС.

Примем также во внимание то, что  $TiO_2$  — рутил — относится к бесконечно адаптивным структурам [20], особенностью которых является то, что ПКС меняет свое положение непрерывно, причем она поворачивается в своей собственной зоне от одного устойчивого положения к другому через все возможные менее устойчивые промежуточные положения. В структуре рутила в гомологическом ряду  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n$  — количество октаэдров между ПКС) плоскость  $(\bar{1}21)$  непрерывно проходит от  $(\bar{1}21)$  до  $(\bar{1}32)$  через все возможные положения, такие как  $(253)$ ,  $(374)$ ,  $(495)$  и т.д.

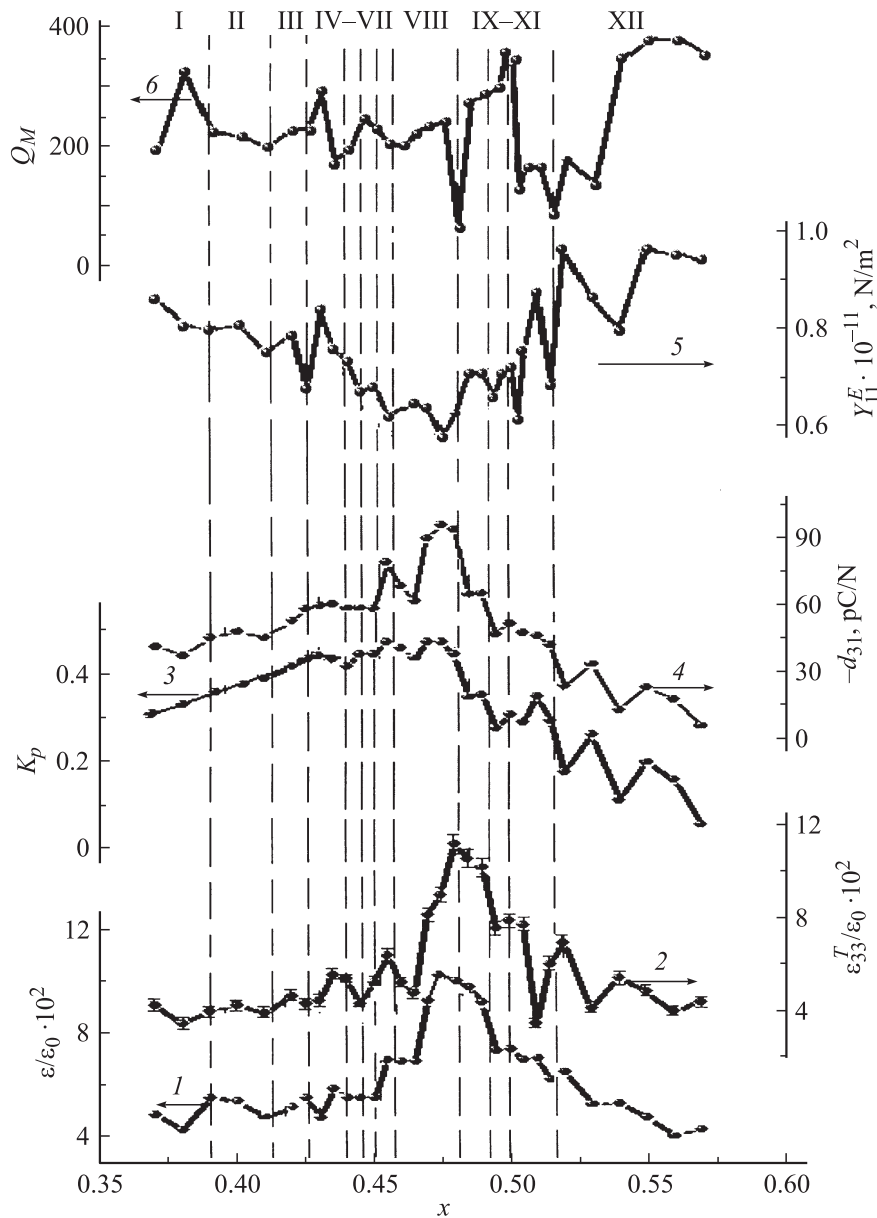
Мы предполагаем, что при увеличении содержания титана изменяется количество кислородных вакансий, их упорядочение и, как следствие, положение ПКС. При этом происходит поворот ПКС от одного устойчивого положения — плоскости (111) в *Rh*-фазе, к другому — плоскости (001) в *T*-фазе — через промежуточные положения. Связанные с ПКС смещения атомов *B* и кислорода изменяют при повороте ПКС свои направления, приводя к появлению при фазовом *Rh* → *T*-переходе промежуточных фаз более низкой симметрии — моноклинной и (или) ромбической. О связи появления низкосимметричных фаз с полями локальных напряжений в структуре указывалось ранее в [17,28]. Расчеты из первых принципов, выполненные авторами работы [28], показали, что поля локальных напряжений могут приводить к сосуществованию и сегнетоэлектрических, и вращательных нестабильностей вблизи МФГ. В работе [17] предполагается, что вторая моноклинная фаза *Ic*, обнаруженная в MR наряду с моноклинной фазой *Sm*, может быть метастабильной, являющейся результатом присутствия локальных деформаций на границах доменных стенок, которые, по нашему мнению, при

толщине в одну-две ячейки [11] могут быть плоскостями кристаллографического сдвига.

О дефектной природе возникновения фазовых состояний и в определенной мере промежуточных фаз свидетельствует и факт зависимости появления последних от размера кристаллитов. В [13] исследовался ТР  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$  с размером кристаллитов  $\sim 1 \mu m$ , а в [29] — тот же образец, но измельченный до размеров кристаллитов  $\sim 0.2 \mu m$ . В первом случае была обнаружена *M*-фаза, во втором — нет. Заметим, что и в системе PMN-PT, исследованной нами [30], этот эффект также имел место.

Близкая к нашей точка зрения высказана в работах [11,18,31]. В [11] появление специфической фазовой картины, связываемой Нохедой с формированием моноклинной фазы, авторы считают обусловленным эффектами миниатюризации средней доменной структуры и когерентностью возникающих и сосуществующих с микродоменами в окрестности МФГ нанодоменов. Волновой характер доменных стенок (особенно в ромбоэдрической фазе), наблюдаемый авторами работы [11], может быть связан с возникновением и упорядочением плоскостей кристаллографического сдвига, которые, по всей вероятности, являются доменными границами [32]. Авторы [18,31] считают, что главные структурные особенности ЦТС-керамик во многом определяются валентностями Pb, Ti и Zr, отличающимися в ТР от их номинальных значений и зависящими от  $x$ . Нами это экспериментально (EXAFS) было установлено в  $PbTiO_3$  [33].

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости электрофизических характеристик ТР системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ . Как видно из рисунка, „абсолютно“ экстремальные значения параметров достигаются при переходе из одной фазы в другую. Максимальные значения основных характеристик  $\epsilon/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $K_p$ ,  $d_{31}$  соответствуют MR (*Rh* → *T*). При переходе из одного фазового состояния в другое электрофизические параметры испытывают незначительные изменения („скачки“, относительные экстремумы). Все это определяет сильную „изрезанность“ концентрационных зависимостей электрофизических характеристик, которая, как видно из кривой 2 на рис. 4, не связана со статистической ошибкой их определения. (На кривой 2 для каждого ТР (значения  $x$ ) показана величина, включающая статистическую ошибку измерения параметра и разброс параметров от образца к образцу внутри одного состава.) Экстремальные значения параметров в MR могут быть обусловлены, вероятно, несколькими причинами, включающими в том числе и вращение вектора спонтанной поляризации между направлением [001] тетрагональной и [111] ромбоэдрической фазы [8], и большую подвижность малоразмерных доменов (нанодоменов), формирующихся в окрестности МФП [11], и кристаллохимические особенности А- и В-катионов и структурообразующих кислородных октаэдров [18]. Необычайный ход  $K_p$  и  $d_{31}$  с двумя максимумами, один



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ :  $\epsilon/\epsilon_0$  (1),  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (2),  $K_p$  (3),  $d_{31}$  (4),  $Y_{11}^E$  (5),  $Q_M$  (6).

из которых совпадает по своему положению с максимумом  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , можно объяснить следующим. Исходя из того, что пьезоэлектрические параметры  $K$  (коэффициент электромеханической связи) и  $d$  (пьезомодуль) зависят в основном от двух величин — остаточной поляризации и диэлектрической проницаемости, для керамик могут быть записаны следующие выражения:  $d \sim \epsilon^T P_r$ ;  $K \sim (\epsilon^T)^{1/2} P_r$ , где  $P_r$  — остаточная реориентационная поляризация [34]. Таким образом, влияние на ход  $K$  и  $d$  оказывают две величины —  $\epsilon^T$  и  $P_r$ . При относительно невысоких значениях  $P_r$  пьезоэлектрические параметры, по-видимому, ведут себя подобно ходу  $\epsilon^T(x)$ , а при низких величинах  $\epsilon^T$  на поведение пьезохарактеристик решающее влияние оказывает изменение  $P_r(x)$ , в случае

одинаково высоких значений  $P_r$  и  $\epsilon^T$  они оба заметно влияют на  $K$  и  $d$ , формируя два максимума этих параметров. Минимумы  $Q_M$  и  $Y_{11}^E$  в MR связаны с повышенной здесь дефектностью составов, обусловленной движением межфазных и доменных границ [35].

#### 4. Выводы

1) При комнатной температуре в системе  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  в изученном интервале концентраций образуются четыре фазы ( $Rh$ ,  $PSC_1$ ,  $PSC_2$ ,  $T$ ), пять фазовых состояний ( $Rh_1$ ,  $Rh_2$ ,  $Rh_3$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ), четыре морфотропные области (области сосуществования фаз различной симметрии, формирующие  $Rh \rightarrow T$ -переход),

три области сосуществования фазовых состояний. Предполагается дефектная природа возникающих фазовых состояний, связанная с образованием плоскостей кристаллографического сдвига, их упорядочением, поворотами и, как следствие, изменением направления смещений атомов  $B$  и кислорода.

2) В области  $Rh \rightarrow T$ -перехода наблюдается возникновение по меньшей мере двух промежуточных фаз, в силу очень слабых расщеплений линий, идентифицированных нами как псевдокубические  $PSC_1$  и  $PSC_2$ . Одна из них, скорее всего, моноклинная ( $Cm$ ), другая, по видимому, является кластером тетрагональной ( $I4cm$ ) фазы. Возникновению первой, предсказанному в рамках феноменологической теории фазовых переходов, так же как и второй, благоприятствует дефектная ситуация, развивающаяся в твердых растворах из этой области.

3) Наблюдаемая „изрезанность“ концентрационных зависимостей электрофизических характеристик твердых растворов обусловлена сложной последовательностью смены фаз и фазовых состояний, при этом экстремальные значения параметров достигаются в области сосуществования всех четырех фаз ( $Rh$ ,  $PSC_1$ ,  $PSC_2$ ,  $T$ ). Последнее может быть обусловлено, вероятно, несколькими причинами, включающими в том числе и вращение вектора спонтанной поляризации между направлением  $[001]$  тетрагональной к  $[111]$  ромбоэдрической фазы, и большую подвижность малоразмерных доменов (нанодоменов), формирующихся в окрестности морфотропного фазового перехода, и кристаллохимические особенности  $A$  и  $B$ -катионов и структурообразующих кислородных октаэдров.

## Список литературы

- [1] В. Jaffe, W.R. Cook, Н. Jaffe. Piezoelectric ceramics. Academic Press, London-N.Y. (1971).
- [2] В. Noheda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **6**, 27 (2002).
- [3] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [4] В.П. Нагорнов. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Металлургия, Л. (1982). В. 28. С. 67.
- [5] ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введ. 01.01.88. Группа Э10. 41 с.
- [6] А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.П. Сахненко, А.Н. Клевцов, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова, А.Н. Рыбьянец. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов. Изд-во Ростов. госуниверситета, Ростов н/Д (2001–2002). Т. 1–2. 800 с.
- [7] О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. Наука, М. (1970). 104 с.
- [8] В. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. B **61**, 8687 (2000).
- [9] В. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. Appl. Phys. Lett. **74**, 2059 (1999).
- [10] В. Noheda, J.A. Gonsalo, R. Guo, S.-E. Park, L.E. Cross, D.E. Cox, G. Shirane. Fundamental physics of ferroelectrics held in aspen. Proc. of the Workshop (2000). P. 1.
- [11] K.A. Schönau, L.A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R.-A. Eichel, H. Kungl, M.J. Hoffmann. Phys. Rev. B **75**, 184 117 (2007).
- [12] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, О.Ю. Кравченко, В.В. Ахназарова. Кристаллография **51**, 95 (2006).
- [13] В. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L.E. Cross. Phys. Rev. B **63**, 014 103 (2000).
- [14] H.M. Barnett. J. Appl. Phys. **33**, 1606 (1962).
- [15] A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross, D.E. Cox. J. Solid State Chem. **37**, 248 (1981).
- [16] R. Guo, L.E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **84**, 5423 (2000).
- [17] D.E. Cox, B. Noheda, G. Shirane. Phys. Rev. B **71**, 134 110 (2005).
- [18] J. Frantti, S. Ivanov, S. Eriksson, H. Rundlöf, V. Lantto, J. Lappalainen, M. Kakihana. Phys. Rev. B **66**, 064 108 (2002).
- [19] I.A. Kornev, L. Bellaiche, P.-E. Janolin, B. Dkhil, E. Suard. Phys. Rev. Lett. **97**, 157 601 (2006).
- [20] Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. Новые направления в химии твердого тела. (Структура, синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов) / Под ред. акад. А.Ф. Кузнецова. Пер с англ. Наука, Новосибирск (1990). 520 с.
- [21] Ю.Д. Третьяков. Химия нестехиометрических оксидов. Изд-во МГУ, М. (1974). 364 с.
- [22] A.D. Wadsley. Non-Stoichiometric compounds. Academic Press, London (1964). 98 p.
- [23] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.В. Титов, О.Н. Разумовская. Кристаллография **48**, 421 (2003).
- [24] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Е.С. Гагарина, Ю.И. Юзюк, О.Н. Разумовская, А.В. Козинкин. Кристаллография **49**, 909 (2004).
- [25] Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, С.В. Титов, О.Н. Разумовская, В.В. Титов, С.И. Шевцова. Неорган. материалы **41**, 573 (2005).
- [26] W. Dmowski, T. Egami, L. Farber, P.K. Davies. Proc. AIP Conf. 11th Williamsburg Workshop. Virginia USA, (2001). Fundamental Phys. Ferroelectrics **582**, 33 (2001).
- [27] А.А. Добриков, О.В. Преснякова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 2239 (1981).
- [28] M. Fornari, D.J. Singh. Phys. Rev. B **63**, 092 101 (2001).
- [29] В. Noheda, J.A. Gonzalo, A.C. Caballero, C. Moure, D.E. Cox, G. Shirane. Ferroelectrics **237**, 237 (2000).
- [30] О.А. Демченко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, Е.А. Ярославцева, О.Н. Разумовская. В сб.: Материалы 9-го Международ. междисциплинар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ („ОДРО-9“). Изд-во РГПУ, Ростов н/Д (2006). Т. 1. С. 106.
- [31] A.M. Glazer, P.A. Thomas, K.Z. Baba-Kishi, G.K.J. Pang, C.W. Tai. Phys. Rev. B **70**, 184 123 (2004).
- [32] A.H. Meitzler. Ferroelectrics **11**, 503 (1975).
- [33] С.В. Титов, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.Г. Власенко, А.Т. Шувалов, С.И. Дудкина, А.Н. Клевцов. Неорган. материалы **37**, 849 (2001).
- [34] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во Ростов. госуниверситета, Ростов н/Д (1983). 156 с.
- [35] Л.А. Резниченко, Е.М. Кузнецова, И.П. Раевский. В сб.: Докл. Междунар. симп. „Упорядочения в минералах и сплавах“ („ОМА-2000“). Изд-во РГПУ, Ростов н/Д (2000). С. 96.