

УДК 537.226.33+539.26

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

В. В. Еремкин, В. Г. Смотряков, Е. Г. Фесенко

По результатам рентгеноструктурного исследования монокристаллов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в интервале температур от комнатной до 850 К построена фазовая x, T -диаграмма системы. На линии переходов в параэлектрическую фазу обнаружены две трикритические точки при $x=0.22$ и 0.55 , ограничивающие область фазовых переходов второго рода. Одна из них ($x=0.22$) находится вблизи тройной точки равновесия фаз $R3m, P4mm, Rm3m$. Предпринята попытка феноменологического описания полученной фазовой диаграммы.

Несмотря на большое количество экспериментальных работ, посвященных системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС), до настоящего времени существуют противоречия в определении концентрационно-температурных интервалов существования фаз [1-3], мало изучен характер фазовых превращениях. Систематические исследования фазовых переходов в твердых растворах ЦТС с $0 \leq x \leq 1$ при температурах выше комнатной не проводились. Известно, что при $x > 0.06$ переходы в параэлектрическую (ПЭ) фазу являются переходами второго рода, а точка с $x=0.06$ на линии переходов в ПЭ фазу является трикритической [4]. Поскольку переход $P4mm \rightleftharpoons Rm3m$ в PbTiO_3 (ТС) — ярко выраженный переход первого рода, должна существовать и вторая трикритическая точка, ограничивающая область фазовых переходов второго рода со стороны больших значений x , однако сведения о ней в литературе отсутствуют.

Ранее нами уже сообщались данные по выращиванию и исследованию оптических и диэлектрических свойств монокристаллов ЦТС с $0 \leq x \leq 1$, основным результатом которых явилась фазовая x, T -диаграмма системы [5-7]. В настоящей работе приводятся результаты рентгеноструктурного исследования монокристаллов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 1$ в интервале температур от комнатной до 850 К.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов выполнены на дифрактометре ДРОН-0.5 на CuK_α излучении с использованием нагревательной камеры к гониометрической приставке ГП-2. Точность измерения температуры ± 0.5 К.

Уточненная на их основе фазовая диаграмма системы ЦТС приведена на рис. 1. Сравнивая предлагаемую диаграмму с ранее известными [1-3], следует отметить, что линии переходов в ПЭ фазу на нашей фазовой диаграмме и по данным Ширане и др. [1] на участке $0.15 \leq x \leq 1$ совпадают полностью, а в интервале концентраций $0 \leq x < 0.15$ отличаются незначительно. В то же время линии переходов $Pba2 \rightarrow R3m, R3c \rightarrow R3m$ полностью совпадают с результатами Яффе и др. [3]. Существенной особенностью предлагаемой фазовой диаграммы является изгиб морфотропной фазовой границы (МФГ) в сторону ромбоэдрической фазы $R3m$.

На рис. 2 представлена зависимость параметров перовскитовой ячейки от состава кристаллов при комнатной температуре. К ее особенностям следует отнести постоянство параметра c тетрагональной ячейки при за-

мене иона Ti^{4+} на ион Zr^{4+} , имеющий значительно большие размеры. Увеличение объема элементарной ячейки и уменьшение ее спонтанной деформации происходят только за счет увеличения параметра a , перпендикулярного направлению нескомпенсированных смещений ионов. Близкая к постоянной величина параметра c при изменении состава сохраняется и при более высоких температурах, вплоть до температур Кюри. МФГ

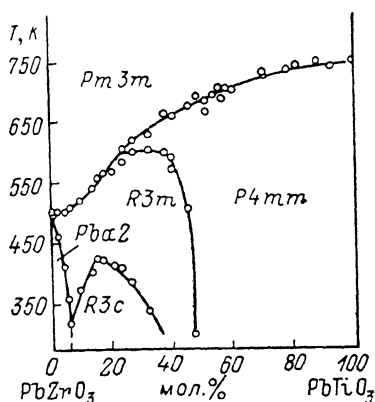


Рис. 1. Фазовая x, T -диаграмма ЦТС.

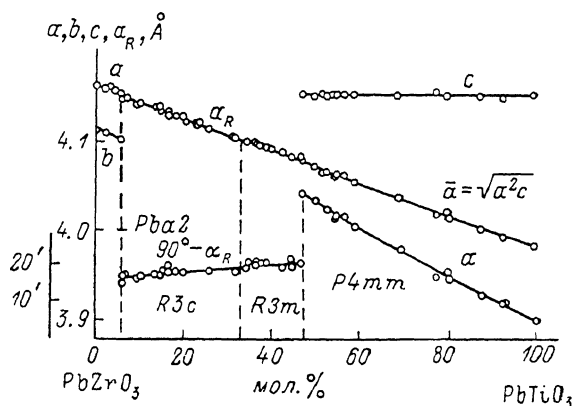


Рис. 2. Зависимость от состава параметров перовскитовой ячейки $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$. $T=293$ К.

при 293 К находится при $x=0.47$. В окрестности $x=0.36$, где отмечен переход между ромбоэдрическими сегнетоэлектрическими (СЭ) фазами $R3m$ и $R3c$, заметных аномалий в поведении параметров перовскитовой решетки не обнаружено. Ребра a_R и угол α_R ромбоэдра плавно изменяются вплоть до $x=0.057$, где имеет место переход в ромбическую фазу $Pba2$ (либо $Pbam$ [8]).

В области малых концентраций ТС ($x < 0.06$) нами получен ряд зависимостей параметров ячейки кристаллов ЦТС от температуры. Численные значения величины скачка объема при фазовых переходах $Pba2 \rightarrow R3m$, $R3m \rightarrow Pm3m$ и коэффициентов объемного расширения $\alpha = (1/V)(dV/dT)$

Величина скачков объема при фазовых переходах и значения коэффициентов объемного расширения для фаз твердых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

Фаза	$x=0$		$x=0.018$	
	$\alpha, 10^{-5} K^{-1}$	$\Delta V, 10^{-1} \text{ \AA}^3$	$\alpha, 10^{-5} K^{-1}$	$\Delta V, 10^{-1} \text{ \AA}^3$
$Pba2$	2.79 ± 0.03	—	2.7 ± 0.1	—
$Pba2 \rightarrow R3m$	—	4.6 ± 0.2	—	5.3 ± 0.2
$R3m$	0.1	—	0.0	—
$R3m \rightarrow Pm3m$	—	-1.67 ± 0.04	—	-1.64 ± 0.05
$Pm3m$	2.23 ± 0.03	—	2.31 ± 0.03	—

Продолжение

Фаза	$x=0.041$		$x=0.056$	
	$\alpha, 10^{-5} K^{-1}$	$\Delta V, 10^{-1} \text{ \AA}^3$	$\alpha, 10^{-5} K^{-1}$	$\Delta V, 10^{-1} \text{ \AA}^3$
$Pba2$	2.4 ± 0.1	—	2.1 ± 0.3	—
$Pba2 \rightarrow R3m$	—	5.9 ± 0.2	—	7.0 ± 0.2
$R3m$	0.0	—	0.0	—
$R3m \rightarrow Pm3m$	—	-1.47 ± 0.01	—	-1.39 ± 0.04
$Pm3m$	2.27 ± 0.01	—	2.27 ± 0.04	—

в фазах $Pba2$, $R3m$ и $Pm3m$ приведены в таблице. Скачки объема перовскитовой ячейки при фазовых переходах намного превышают ошибку измерений и свидетельствуют о том, что в указанной области концентрации фазовые переходы $Pba2 \rightleftharpoons R3m$, $R3m \rightleftharpoons Pm3m$ являются переходами первого рода, причем знаки скачкообразных изменений объема соответствуют антисегнетоэлектрическому и СЭ характеру переходов соответственно.

Исследования фазового перехода между ромбоэдрическими фазами $R3c$ и $R3m$ дали следующие результаты. Кристаллы с $0.06 \leq x \leq 0.15$ при нагреве испытывают небольшой скачок объема, соответствующий фазовому переходу первого рода: при $x=0.148 \Delta V = -2.2 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^3$, при $x=0.133 \Delta V = -2.0 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^3$, при $x=0.092 \Delta V = -4.8 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^3$, при $x=0.059 \Delta V = -4.4 \pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^3$. В кристаллах с $x \geq 0.16$ скачкообразных изменений объема и угла ромбоэдра при фазовом переходе $R3c \rightarrow$

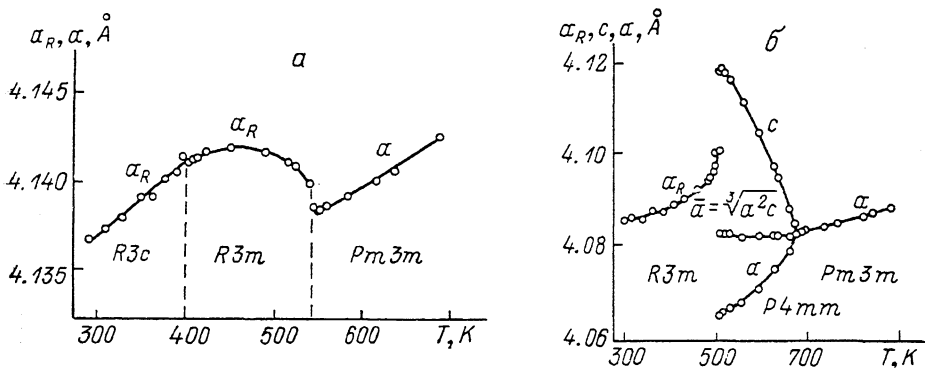


Рис. 3. Зависимость параметров перовскитовой ячейки от температуры в системе ЦТС. $x=0.133$ (а) и 0.445 (б).

$\rightarrow R3m$ не обнаружено. Точку перехода можно установить лишь по характерному излому зависимости величины ребра ромбоэдра от температуры. Этот факт не может быть объяснен только размытием фазового перехода за счет флуктуаций состава, поскольку спадающий участок линии переходов $R3c \rightarrow R3m$ на фазовой диаграмме является более пологим, чем нарастающий, и наибольшего размытия перехода следует ожидать в области составов $0.06 \leq x \leq 0.15$. Таким образом, в области концентраций $0.16 \leq x \leq 0.36$ фазовый переход $R3c \rightarrow R3m$ по крайней мере близок по типу к переходам второго рода.

Зависимости параметра a_R и объема перовскитовой ячейки от температуры в фазе $R3c$ являются строго линейными. Коэффициент объемного расширения в фазе $R3c$ превышает соответствующий коэффициент в ПЭ фазе на 20—50%. Характер зависимостей $V(T)$, $a_R(T)$ в ромбоэдрической фазе $R3c$ сложнее (рис. 3, а, б). При $x=0.23$ параметр a_R при нагреве и охлаждении остается постоянным, так что $\alpha_{R3m} = 0$. Для составов $0.23 < x < 0.47$ зависимость $V(T)(a_R(T))$ представляет собой вогнутую кривую с $d^2V/dT^2 > 0$, крутизна которой возрастает с увеличением содержания ТС. Для кристаллов с $x < 0.23$ зависимости $V(T)(a_R(T))$ являются выпуклыми кривыми с $d^2V/dT^2 < 0$, типичными для СЭ материалов. Таким образом, $x \approx 0.23$ является особой точкой для зависимостей $V(T)$ в ромбоэдрической СЭ фазе $R3m$.

Результаты измерений скачка объема перовскитовой ячейки при переходе $R3m \rightarrow Pm3m$ приведены на рис. 4, а. Аппроксимация экспериментальных данных линейной зависимостью позволяет судить о стремлении ΔV к нулю при $x=0.22$. Поскольку для кристаллов с $0.22 < x < 0.45$ скачки объема и однородного параметра деформации [9] тетрагональной перовскитовой ячейки при переходе $P4mm \rightarrow Pm3m$ не обнаружены, точка $x=0.22$ на линии переходов в ПЭ фазу является трикритической. Как

видно из рис. 1, она совпадает по своему положению с тройной точкой сосуществования фаз $R3m$, $P4mm$ и $Pm3m$.

На рис. 5 приведена зависимость квадрата однородного параметра деформации от температуры для кристалла, близкого по составу к трикритической точке. В интервале ~ 150 К зависимость является линейной, отклонения экспериментальных точек имеют место лишь для температур менее 415 К, где реализуются другая СЭ фаза $R3c$. С учетом имеющейся для СЭ связи между однородным параметром деформации и спонтанной поляризацией это означает, что $P \sim (T_c - T)^\beta$, где $\beta = 0.25$.

Исследования кристаллов с $x > 0.47$ позволили выявить положение второй трикритической точки, ограничивающей область переходов вто-

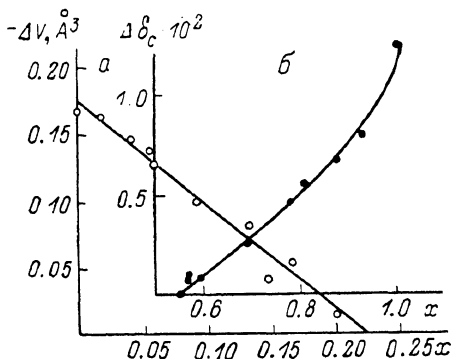


Рис. 4. Зависимость от состава скачка объема перовскитовой ячейки при переходе $R3m \rightarrow Pm3m$ (а) и скачка однородного параметра деформации перовскитовой ячейки при переходе $P4mm \rightarrow Pm3m$ (б).

рого рода в ПЭ фазу со стороны составов с большим содержанием ТС. Согласно рис. 4, б, при $x=0.55$ величина скачка однородного параметра деформации в точке Кюри $\Delta \delta_c$ обращается в нуль. В отличие от трикритической точки при $x=0.22$ вторая трикритическая точка не связана с пересечением линий фазового равновесия. Рассчитанные значения показателя степени β для кристаллов с $x=0.528$ и 0.552 равны 0.41 ± 0.01 и 0.40 ± 0.01 соответственно и значительно отличаются от результата $\beta=0.25$, предсказываемого теорией «среднего поля» [10].

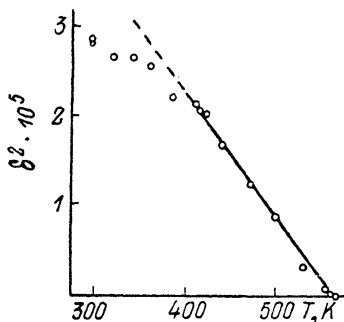


Рис. 5. Зависимость квадрата однородного параметра деформации перовскитовой ячейки от температуры для $PbZr_{0.799}Ti_{0.201}O_3$.

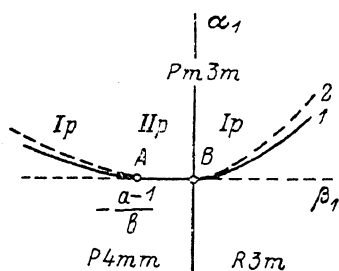


Рис. 6. Участок фазовой диаграммы ЦТС.

1 — линии фазового равновесия, 2 — границы устойчивости фаз. А, В — критические точки Кюри.

По мере приближения состава тетрагональных кристаллов к $x=0.55$ изменяется характер зависимости $V(T)$ в тетрагональной фазе. Увеличение содержания $PbZrO_3$ приводит к уменьшению ее крутизны, так что для кристаллов с $x < 0.60$ коэффициент объемного расширения в фазе $P4mm$ равен нулю. Этот факт можно объяснить уменьшением положительного коэффициента объемной электрострикции B . Согласно [11], уменьшение абсолютной величины B является одним из условий приближения к трикритической точке.

Установленный нами тип фазовой x, T -диаграммы СЭ твердых растворов, содержащей ограниченную область фазовых переходов второго рода, в литературе неизвестен. Запишем термодинамический потенциал СЭ твердого раствора со структурой перовскита в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_1 \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \alpha_2 \left(\sum_{i=1}^3 P_i^2 \right)^2 + \alpha_3 \left(\sum_{i=1}^3 P_i^2 \right)^3 + \beta_1 \sum_{i=1}^3 P_i^4, \quad (1)$$

где P_i — компоненты вектора спонтанной поляризации; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1$ — коэффициенты разложения. При нашем рассмотрении достаточно ограничить ряд изотропным членом разложения в шестой степени, в этом случае α_3 — малая положительная постоянная.

Подобно тому, как существование узкого температурного интервала стабильности СЭ фазы между неполярными фазами одной симметрии в сегнетовой соли связывается с параболической температурной зависимостью коэффициента α_1 [13], наличие ограниченного участка СЭ фазовых переходов второго рода в системе ЦТС можно объяснить аналогичной зависимостью от термодинамических параметров T и x коэффициента α_2 . Не ставя перед собой задачу детального феноменологического описания полученной фазовой диаграммы ЦТС, покажем, что основные ее особенности могут быть описаны с помощью потенциала (1). В общем случае все коэффициенты (1) являются функциями T и x . Пусть $\alpha_1(T, x)$ и $\beta_1(T, x)$ линейно зависят от своих аргументов, как это обычно полагается в теории Ландау. При этом в силу указанного предположения экспериментальную фазовую x, T -диаграмму можно рассматривать как ей топологически эквивалентную α_1, β_1 -диаграмму [13, 14]. Выберем простейшую зависимость коэффициента α_2 от α_1 и β_1 , отражающую тот факт, что одна из трикритических точек совпадает с тройной точкой равновесия СЭ ромбоэдрической, тетрагональной и ПЭ фаз

$$\alpha_2 = -\alpha_1^2 - \beta_1^2 \quad (a > 1, b > 0).$$

Построенный исходя из этого участок полной фазовой диаграммы ЦТС, связанный с собственно СЭ переходами, приведен на рис. 6. Как видно из рис. 6, он качественно совпадает с полученными нами экспериментальными данными.

Для положительных β_1 выполняется условие $3\alpha_2 + \beta_1 < 0$, что соответствует фазовому переходу первого рода из высокосимметричной фазы в СЭ ромбоэдрическую. При $\beta_1 < -(a-1)/b$ справедливо неравенство $\alpha_2 + \beta_1 < 0$ и переход из ПЭ состояния в СЭ тетрагональное также является фазовым переходом первого рода. Лишь в ограниченном интервале $-(a-1)/b < \beta_1 < 0$ $\alpha_2 + \beta_1 > 0$ и имеет место фазовый переход второго рода в тетрагональную фазу.

Граница устойчивости СЭ ромбоэдрической фазы определяется уравнением

$$\alpha_1 = \frac{b^2}{3\alpha_3} \beta_1^2 \left(\beta_1 + \frac{a-1/3}{b} \right)^2,$$

а тетрагональной для $\beta_1 < -(a-1)/b$ уравнением

$$\alpha_1 = \frac{b^2}{3\alpha_3} \beta_1^2 \left(\beta_1 + \frac{a-1}{b} \right)^2.$$

Соответствующие линии фазовых переходов ПЭ \rightleftharpoons СЭ задаются условиями

$$\alpha_1 = \frac{b^2}{4\alpha_3} \beta_1^2 \left(\beta_1 + \frac{a-1/3}{b} \right)^2, \quad \alpha_1 = \frac{b^2}{4\alpha_3} \beta_1^2 \left(\beta_1 + \frac{a-1}{b} \right)^2.$$

В области $-(a-1)/b < \beta_1 < 0$ границы устойчивости СЭ и ПЭ состояния совпадают. Координаты x, T критических точек могут быть получены из систем уравнений

$$\begin{cases} \alpha_1(x, T) = 0, \\ \beta_1(x, T) = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha_1(x, T) = 0, \\ \beta_1(x, T) = -(a-1)/b. \end{cases}$$

Таким образом, часть полученной нами фазовой диаграммы ЦТС, содержащую собственно СЭ переходы, можно полностью описать на основе

феноменологической теории Ландау—Гинзбурга—Девоншира при учете квадратичной зависимости коэффициента α_2 от β_1 .

Авторы признательны В. П. Сахненко за участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] Shirane G., Suzuki K., Takeda A. // J. Phys. Soc. Jap. 1952. V. 7. N 1. P. 12—18.
- [2] Sawaguchi E. // J. Phys. Soc. Jap. 1953. V. 8. N 5. P. 615—629.
- [3] Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.
- [4] Whatmore R. W., Clarke R., Glazer A. M. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1978. V. 11. N 14. P. 3089—3102.
- [5] Фесенко Е. Г., Еремкин В. В., Смотряков В. Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 324—326.
- [6] Еремкин В. В., Смотряков В. Г., Цихоцкий Е. С., Алешин В. А., Фесенко Е. Г. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1987. Т. 23. № 2. С. 284—287.
- [7] Фесенко Е. Г., Еремкин В. В., Смотряков В. Г., Шмалько С. Г., Козаков А. Т. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 4. С. 1049—1052.
- [8] Fujishita H., Shiozaki Y., Achiwa N., Sawaguchi E. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 11. P. 3583—3591.
- [9] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [11] Roleder K., Handerek J. // Phase Transitions. 1982. V. 2. N 4. P. 285—292.
- [12] Козлов Г. В., Крюкова Е. Б., Лебедев С. П., Собянин А. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 8. С. 304—318.
- [13] Леванюк А. П., Санников Д. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. № 2. С. 68—70.
- [14] Гуфан Ю. М., Сахненко В. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 4. С. 1428—1439.

Ростовский-на-Дону государственный университет
НИИФ

Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
17 января 1989 г.