

## Сосуществование фаз в твердых растворах цирконата-титаната свинца

© В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 20 марта 2001 г.)

Обсуждаются явления в области морфотропной фазовой границы в твердых растворах  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ . Рассчитано положение границы, отделяющей стабильную сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу от стабильной ромбоэдрической. Получено аналитическое выражение для ширины интервала возможного сосуществования этих фаз. Проведена численная оценка, из которой следует, что этот интервал может составлять 20 mol.%. Однако экспериментальные данные, необходимые для такой оценки, пока не являются надежными.

Пьезоэлектрическая керамика PZT [1], представляющая собой поликристаллические твердые растворы  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ , привлекает к себе внимание исследователей всего мира. Причиной этого является исключительное практическое значение керамики типа PZT, широко используемой в гидроакустических приборах, микрофонах, датчиках усилий и ускорений и т.д. Дело в том, что наиболее ценными свойствами обладают составы, прилегающие к морфотропной фазовой границе (МФГ) (morphotropic phase boundary — МРВ), т.е. к почти вертикальной границе на фазовой диаграмме твердых растворов. В системе  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  МФГ соответствует  $x = x_{\text{МРВ}} = 0.52$ , отделяя область существования стабильной тетрагональной сегнетоэлектрической фазы ( $T$ -фазы) от области стабильной ромбоэдрической фазы ( $R$ -фазы). Эта граница соответствует не обычному фазовому переходу, наблюдаемому при изменении температуры (которой мы можем управлять), а фазовому переходу, происходящему при изменении концентрации компонентов (которая в изучаемом образце постоянна и управлению не поддается). Однако существует возможность влиять на этот фазовый переход с помощью различных внешних воздействий [2].

Фазовый переход из  $T$ -фазы в  $R$ -фазу может быть переходом только первого рода. Это означает, что если бы мы могли менять в образце концентрацию компонентов, то при постоянной температуре наблюдался бы концентрационный гистерезис фазового перехода. А поскольку концентрация компонентов в образце неизменна, область МФГ будет представлять собой на фазовой диаграмме некоторую полосу, где возможно сосуществование  $T$ - и  $R$ -фаз. Если термодинамические потенциалы  $T$ - и  $R$ -фаз ( $G_T$  и  $G_R$  соответственно) равны друг другу при  $x = x_e$ , то при  $x < x_e$  стабильна  $T$ -фаза, а  $R$ -фаза метастабильна, а при  $x > x_e$  — наоборот. При этом стабильные и метастабильные фазы могут сосуществовать в довольно широком интервале концентраций. Ширина этого интервала определяется границами существования метастабильных фаз.

О ширине интервала сосуществования  $T$ - и  $R$ -фаз было много споров в научной литературе (см., напри-

мер, [3–9]). В данной работе предпринята попытка рассчитать этот интервал на термодинамической основе.

В работе используется разложение термодинамического потенциала в степенной ряд в форме, использованной Холоденко [10],

$$G = G_0 + AP^2 + \frac{B_1}{2} P^4 + B_2 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{C_1}{3} P^6 + C_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_z^2 + P_x^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + C_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2, \quad (1)$$

т.е. в форме, несколько отличающейся от предложенной Девонширом [11]

$$G = G_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta_1}{2} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \beta_2 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{\gamma_1}{3} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \gamma_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_z^2 + P_x^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2. \quad (1a)$$

Обе формы эквивалентны и связаны между собой выражениями

$$\beta_1 = B_1, \quad \gamma_1 = C_1, \quad \beta_2 = B_1 + B_2, \\ \gamma_2 = C_1 + C_2, \quad \gamma_3 = C_3 + 2C_1. \quad (1b)$$

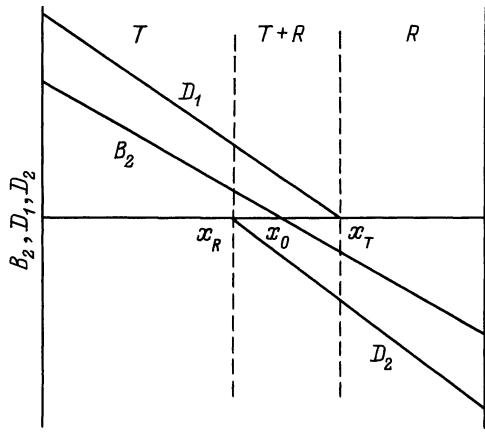
Условие стабильности тетрагонального состояния сегнетоэлектрической фазы имеет вид [10]

$$B_2 + C_2 P_0^2 = D_1 > 0, \quad (2a)$$

тогда как ромбоэдрическое состояние стабильно при

$$B_2 + \frac{1}{3} C_3 P_0^2 = D_2 < 0, \quad (2b)$$

где  $P_0$  — спонтанная поляризация.



Схематическое изображение зависимости значений  $B_2$ ,  $D_1$  и  $D_2$  для твердых растворов  $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  от концентрации компонентов  $x$ .

МФГ существует, если коэффициент  $B_2$ , положительный при  $x = 0$ , уменьшается, проходит через нуль при  $x = x_0$  и становится отрицательным (см. рисунок) [12]. Добавочные члены  $C_2 P_0^2$  и  $(C_3/3)P_0^2$  должны быть при этом относительно малы. Тогда выполнение условий (2а) и (2б) происходит вблизи  $x_0$ . Следует отметить, что, как видно из (1б), условие  $B_2 = 0$  в случае девоншировской формы разложения  $G$  (1а) соответствует условию  $\beta_2 = \beta_1$ , т.е. результату, полученному в более поздних термодинамических работах, где использовалась девоншировская форма разложения  $G$  (см., например, [13]).

Естественно принять для простоты линейную зависимость  $B_2$  от концентрации компонентов

$$B_2 = B_2(0) \frac{x_0 - x}{x_0} = B_2(0)y, \quad (3)$$

где  $B_2(0)$  соответствует значению  $B_2$  при  $x = 0$ . Легко показать, что при  $C_2 > 0$  и  $C_3 < 0$  интервал возможного сосуществования фаз (ИВСФ), ограниченный величинами  $x_R$  и  $x_T$ , содержит в себе точку  $x_0$  (т.е.  $x_R < x_0 < x_T$ ).

Найдем концентрацию  $x_e$ , при которой термодинамические потенциалы  $T$ - и  $R$ -фаз одинаковы. Согласно [10],

$$G_T = G_0 + AP_{0T}^2 + \frac{B_1}{2} P_{0T}^4 + \frac{C_1}{3} P_{0T}^6, \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} G_R &= G_0 + AP_{0R}^2 + \frac{1}{2} \left( B_1 + \frac{2}{3} B_2 \right) P_{0R}^4 \\ &+ \frac{1}{3} \left( C_1 + \frac{2}{3} C_2 + \frac{1}{9} C_3 \right) P_{0R}^6 \\ &= G_0 + AP_{0R}^2 + \frac{1}{2} B_0 P_{0R}^4 + \frac{1}{3} C_0 P_{0R}^6. \end{aligned} \quad (4b)$$

При  $x = x_e$  равенство  $G_T = G_R$  выполняется на всей МФГ, но для простоты будем рассматривать не всю МФГ, а только ее пересечение с линией, где  $A = 0$ .

Спонтанная поляризация равна

$$P_{0T}^2 = -\frac{B_1}{2C_1} - \frac{1}{2C_1} \sqrt{B_1^2 - 4AC_1}, \quad (5a)$$

$$P_{0R}^2 = -\frac{B_0}{2C_0} - \frac{1}{2C_1} \sqrt{B_0^2 - 4AC_0}, \quad (5b)$$

однако, поскольку

$$B_0 = B_1 + \frac{2}{3} B_2, \quad C_0 = C_1 + \frac{2}{3} C_2 + \frac{1}{9} C_3, \quad (5c)$$

на линии, где  $A = 0$ , имеем

$$P_{0T}^2 = -\frac{B_1}{C_1}, \quad P_{0R}^2 = -\frac{B_0}{C_0} = -\frac{B_1 + \frac{2}{3} B_2}{C_1 + \frac{2}{3} C_2 + \frac{1}{9} C_3}. \quad (6)$$

Подставляя значения  $P_{0T}^2$  и  $P_{0R}^2$  в равенство  $G_R = G_T$  при  $A = 0$ , получаем

$$\frac{B_1^3}{C_1^2} = \frac{B_0^3}{C_0^2}. \quad (7)$$

Пользуясь выражением (3) и полагая  $x = x_e$ , приходим к кубическому уравнению

$$\begin{aligned} B_2^3(0)y^3 + \frac{9}{2} B_1 B_2^2(0)y^2 + \frac{27}{4} B_1^2 B_2(0)y \\ + \frac{27}{8} B_1^3 \left( 1 - \frac{C_0^2}{C_1^2} \right) = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

которое легко решается и дает

$$y = \frac{3}{2} \frac{B_1}{B_2(0)} \left[ \left( \frac{C_0}{C_1} \right)^{2/3} - 1 \right]. \quad (9)$$

Таким образом,

$$x_e = x_0 \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{B_1}{B_2(0)} \left( \frac{C_0^{2/3}}{C_1^{2/3}} - 1 \right) \right]. \quad (10)$$

Теперь, воспользовавшись неравенством (2а) и (2б), найдем ширину ИВСФ. Очевидно, что  $T$ -фаза существует при  $x < x_T$  (см. рисунок). Рассмотрение по-прежнему проведем для линии с  $A = 0$ , где справедливы выражения (6). При  $x = x_T$  имеем равенство  $B_2 + C_2 P_{0T}^2 = 0$ , откуда, пользуясь (3) и (6), получаем

$$x_T = x_0 \left[ 1 - \frac{B_1 C_2}{B_2(0) C_1} \right]. \quad (11a)$$

$R$ -фаза может существовать при  $x > x_R$ . Аналогичным образом получим

$$x_R = x_0 \left[ 1 - \frac{B_1 C_3}{3 B_2(0) \left( C_1 + \frac{2}{3} C_2 - \frac{1}{9} C_3 \right)} \right]. \quad (11b)$$

Таким образом, ширина ИВСФ равна

$$\xi = x_T - x_R = -\frac{B_1}{B_2(0)} \left[ \frac{C_2}{C_1} + \frac{C_3}{3 \left( C_1 + \frac{2}{3} C_2 - \frac{1}{9} C_3 \right)} \right]. \quad (12)$$

Полученные выражения пригодны не только для вертикальной, но и для наклонной фазовой границы, но нас в данном случае интересует именно МФГ.

Поскольку все коэффициенты разложения  $G$ , кроме  $A$ , не зависят от температуры и все они (кроме  $B_2$ ) не зависят от  $x$ , можно использовать для расчета коэффициенты, полученные в цикле статей [14] для  $\text{PbTiO}_3$ . Пересчет этих коэффициентов с помощью выражений (1b) дает следующие значения:  $B_1 = -14.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^5/\text{С} \cdot \text{Ф}$ ,  $B_2(0) = 22.0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^5/\text{С} \cdot \text{Ф}$ ,  $C_1 = 7.8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^9/\text{С}^4 \cdot \text{Ф}$ ,  $C_2 = -1.7 \cdot 10^{-8} \text{ м}^9/\text{С}^4 \cdot \text{Ф}$ ,  $C_3 = -16 \cdot 10^{-8} \text{ м}^9/\text{С}^4 \cdot \text{Ф}$ . По данным [14]  $x_0 = 0.35$  и далеко отстоит от экспериментально определенного положения МФГ (как отмечалось выше,  $x_{\text{МРВ}} = 0.52$ ).

Из выражений (10)–(12) получаем  $x_e = 0.23$ ,  $x_T = 0.30$ ,  $x_R = 0.10$ ,  $\xi = 0.20$ .

Таким образом, расчет дает большую ширину ИВСФ, равную 20 mol.% цирконата свинца. К сожалению, доверять результатам численного расчета нельзя: не надежны исходные значения коэффициентов, приведенные в [14]. (Не случайно из расчетов получается значение  $x_e = 0.23$ , т.е. намного меньшая величина, чем  $x_0 = 0.35$  из той же работы [14] и  $x_{\text{МРВ}} = 0.52$ .)

По-видимому, основным источником ошибок в работе [14] является отнесение сегнетоэлектрического фазового перехода из кубической в  $R$ -фазу к фазовым переходам второго рода. Ясно, что ошибка в величине и знаке коэффициента  $B_1$  (отрицательного при переходах первого рода и положительного при переходах второго рода) влечет за собой ошибки в величинах всех других коэффициентов в разложении  $G$ .

Нужно отметить, что в работах [15,16] действительно сообщается о существовании трикритической точки в системе  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  при  $(1-x) = 0.06-0.07$ , где сегнетоэлектрический фазовый переход из кубической в  $R$ -фазу при дальнейшем увеличении  $(1-x)$  проявляет признаки переходов второго рода: отсутствует скачок спонтанной поляризации, а температура Кюри–Вейса  $\Theta$  становится равной температуре максимума диэлектрической проницаемости  $T_{\text{max}}$ . Однако скачок спонтанной поляризации отсутствует и при переходах первого рода, если переход размыт (т.е. в сегнетоэлектриках-релаксорах). При этом по мере размытия перехода первого рода температура Кюри–Вейса  $\Theta$  (если ее определять из зависимости  $1/\varepsilon(T)$ , как обычно и делается) приближается к  $T_{\text{max}}$ , становится равной ей, а при сильном размытии оказывается больше, чем  $T_{\text{max}}$  [17]. (Это связано с тем, что линейная зависимость  $1/\varepsilon(T)$  сменяется квадратичной, что не всегда учитывается.) Между тем определенная степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в системе  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  имеет место [1]. Сомнения в правильности предположения о фазовом переходе второго рода из кубической в  $R$ -фазу усиливаются, если учесть результаты работы [18], где показано, что температурный гистерезис сегнетоэлектрического фазового перехода в интервале концентраций, примыкающем к  $(1-x) = 0.06$ , растет с увеличением  $(1-x)$ . Такое явление не могло бы наблюдаться при приближении сегнетоэлектрического фазового перехода к переходам второго рода.

Представляется необходимым более подробно обсудить особенности ИВСФ. По данному выше определению это интервал концентраций, в котором могут существовать и сосуществовать  $T$ - и  $R$ -фазы в стабильном и метастабильном состояниях. При этом метастабильные фазы могут быть стабилизированы действием внутренних механических напряжений и локальных электрических полей. В принципе сосуществования фаз может и не быть, если эти стабилизирующие причины отсутствуют. Тогда реализуются только стабильные фазы и керамика будет однофазной, за исключением узкого интервала возле  $x_e$ . Однако, если керамика, состав которой соответствует ИВСФ, однофазна, это не значит, что она такой будет оставаться и в дальнейшем. Нужно учитывать, что керамика PZT, образно говоря, "живет", подвержена внешним влияниям (как это было предсказано нами в [19–21]) и меняется со временем.

Действительно, имеется много работ, где экспериментально показано изменение фазового состава и средней концентрации компонентов в сосуществующих  $T$ - и  $R$ -фазах при приложении сильного электрического поля и механических напряжений (см., например, [22–25]). (Объяснение изменения содержания компонентов в  $T$ - и  $R$ -фазах можно найти в [26].) Изменение фазового состава отмечалось даже в процессе шлифовки образцов в их поверхностном слое [27]. Концентрация  $T$ - и  $R$ -фаз также существенно меняется со временем просто при хранении поляризованных образцов [6,28]. Резюмируя вышесказанное, можно отметить важную роль ИВСФ в керамике типа PZT (и в других видах пьезокерамики, соответствующих твердым растворам с МФГ). Этот интервал, по сути дела, можно отождествлять с "областью МФГ". Выполненный расчет позволил получить в рамках термодинамики аналитические выражения для величины  $x_e$ , отделяющей область стабильной  $T$ -фазы от области стабильной  $R$ -фазы, и для ширины ИВСФ. К сожалению, численные оценки этих важных характеристик системы  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ненадежны из-за отсутствия точных значений коэффициентов в степенном разложении термодинамического потенциала данных твердых растворов. Отсюда следует актуальность задачи определения этих коэффициентов.

Кроме того, совершенно неясным остается пока что вопрос о том, способствует ли сосуществование  $T$ - и  $R$ -фаз в зернах пьезокерамики большей величине диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических характеристик реальных пьезоэлементов. Этот вопрос допускает различные интерпретации, которые, однако, выходят за рамки данной работы, и мы не будем их здесь касаться.

## Список литературы

- [1] В. Jaffe, W.R. Cook, Н. Jaffe. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London–N.Y. (1971). [Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.]

- [2] V.A. Isupov. In: G.A. Smolenskii et al. *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon & Breach, N.Y., London, etc (1983). Ch. 15. [В.А. Исупов. В кн.: Г.А. Смоленский и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Наука, Л. (1985). Гл. 15.]
- [3] В.А. Фрейманис, Я.Я. Кручан и др. *Неорганические материалы*. **16**, 6, 1044 (1980).
- [4] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, S. Shirasaki. *Solid State Commun.* **24**, 11, 769 (1977).
- [5] Y. Abe, K. Kakegawa, Y. Sasaki. *Solid State Commun.* **72**, 11, 1071 (1989).
- [6] K. Kakegawa et al. *J. Am. Cer. Soc.* **78**, 4, 1071 (1995).
- [7] Y. Ishibashi, M. Iwata. *Jap. J. Appl. Phys. Lett.* **37**, 8B, L985 (1998).
- [8] S.K. Mishra, D. Pandey, A.P. Singh. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 12, 1707 (1996).
- [9] T. Yamamoto. *Jap. J. Appl. Phys.* **37**, 11, 6041 (1998).
- [10] Л.П. Холоденко. *Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария*. Зинатне, Рига (1971). 228 с.
- [11] A.F. Devonshire. *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); *Ibid.* **42**, 1065 (1951).
- [12] В.А. Исупов. *ФТТ* **12**, 5, 1380 (1970).
- [13] L. Benguigui. *Solid State Commun.* **11**, 6, 825 (1972).
- [14] M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 13 (1989); M.J. Haun, E. Furman, M.A. McKinstry, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 27 (1989); M.J. Haun, Z.Q. Zhuang, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 45 (1989); M.J. Haun, E. Furman, T.R. Halemane, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 55 (1989); M.J. Haun, E. Furman, S.J. Jang, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **99**, 63 (1989).
- [15] R. Clarke, M. Glazer. *Ferroelectrics* **14**, 1/2, 695 (1976).
- [16] K. Roleder. *Ferroelectrics Lett.* **2**, 2, 63 (1984).
- [17] V.A. Isupov. To be published.
- [18] J. Handerek, Z. Ujma. *Acta Phys. Pol.* **A51**, 1, 87 (1977).
- [19] В.А. Исупов. *ФТТ* **10**, 4, 1244 (1968).
- [20] В.А. Исупов. В сб.: *Диэлектрики и полупроводники*. КПИ, Киев (1981). В. 19. С. 3.
- [21] В.А. Исупов. В сб.: *Сегнетоэлектрики при внешних воздействиях*. ЛДНТП, Л. (1981). С. 50.
- [22] V. Saley et al. *Ferroelectrics* **22**, 805 (1978).
- [23] A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross. *Phys. Rev.* **B34**, 3, 1595 (1986).
- [24] А.В. Турик. *Кристаллография* **26**, 1, 171 (1981).
- [25] S. Stotz. *Ferroelectrics* **76**, 1/2, 123 (1987).
- [26] В.А. Исупов. *ФТТ* **22**, 1, 172 (1980).
- [27] C. Cheon, S. Kim. *Ferroelectrics* **110**, Pt. B, 227 (1990).
- [28] K. Kakegawa et al. *J. Am. Cer. Soc.* **65**, 10, 515 (1982).