

06,11

## Влияние особенностей фазообразования на структурные превращения и формирование свойств твердых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ( $0 \leq x \leq 1.00$ )

© Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрушин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lid-shilkina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2014 г.)

Построена фазовая  $x-T$ -диаграмма ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в полном интервале растворимости компонентов  $0 \leq x \leq 1.00$ . Установлено, что с ростом  $x$  происходит периодическое изменение фазового состава твердых растворов, скорости уменьшения объема ячейки, электрофизических параметров и плотности керамики. Показано, что немонотонный характер изменений электрофизических параметров обусловлен различным вкладом в их формирование спонтанной деформации, преобладающей в тетрагональной фазе, и доменных переориентаций, отличных от  $180^\circ$ -градусных, в ромбоэдрической фазе. Проведена подробная мультифрактальная параметризация зеренной структуры керамик. Выявлены особенности эволюции микроструктуры, связанные с фазовыми изменениями в системе. Подтверждены данные других авторов о том, что в интервале  $0.11 < x \leq 0.12$  появляются кластеры тетрагональной фазы, и высказано предположение, что в интервале  $0.675 < x < 0.80$  появляются кластеры ромбоэдрической фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (ФЦП: ГК № 14.575.21.0007; темы № 213.01-11/2014-21, 3.1246.2014/К, 213.01-2014/012-ВГ).

### 1. Введение

Бинарная система  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  (ЦТС) имеет большое практическое значение благодаря уникальным электромеханическим свойствам твердых растворов (ТР), близких по составу к морфотропной области (МО). Поэтому изучению структуры и свойств ТР этой системы посвящено большое число работ. Однако объектами изучения, как правило, являются лишь избранные химические композиции, главным образом из морфотропной и ромбоэдрической ( $Rh$ ) областей системы (см. обзор [1] и ссылки в нем). Наиболее подробно система изучена в работах [2–6], где объектами исследования были выращенные авторами монокристаллы. Систематическое же, детальное (с малым концентрационным шагом) исследование ТР, полученных в виде керамик, в полном интервале растворимости компонентов ( $0 \leq x \leq 1.00$ ) не проводилось. Поскольку диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства ТР системы ЦТС существенно зависят от твердотельного состояния объектов, методов их получения и связанных с этим типа и концентрации дефектов кристаллической решетки [7], можно ожидать, что реальная структура ТР должна отразиться на фазовой диаграмме системы и последняя окажется более сложной, чем представленная в [5,8]. Настоящая работа является продолжением и развитием предпринятых нами ранее исследований ТР системы ЦТС в интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$ , охватывающем МО с прилегающими к ней областями [9,10]. В этих работах было установлено, что  $Rh$ - и тетрагональная (Т) области фазовой диаграммы системы фактически не являются однофазными, а

включают в себя фазы одинаковой симметрии с немного различающимися параметрами ячейки и скоростью их изменения при вариации содержания компонентов, названные нами фазовыми состояниями (ФС), и области сосуществования ФС (ОСФС). Периодичность смены областей фазовых состояний и их сосуществования, а также соответствующие этому периодические концентрационные зависимости электрофизических характеристик позволили предположить, что в основе этих явлений лежит изменение реальной структуры ТР: образование, накопление, упорядочение кислородных вакансий по мере увеличения концентрации титана и исключение плоскостей кислородных вакансий кристаллографическим сдвигом (КС) с образованием локальных областей ТР внедрения в плоскости кристаллографического сдвига (ПКС) [7,11–13].

Цель настоящей работы — на основе детальных комплексных исследований ТР системы ЦТС в интервалах  $0 \leq x \leq 0.36$  и  $0.58 \leq x \leq 1.00$  и уточнения параметров некоторых ТР с  $0.37 \leq x \leq 0.57$ , изученных ранее в [10], установить закономерности фазообразования с учетом дефектности структуры ТР; выявить особенности формирования в них диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств и специфику поведения параметров при воздействии электрических полей.

### 2. Методы получения и исследования образцов

Состав изученных ТР отвечает формуле  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1.00$ ). ТР в интерва-

лах  $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $0.08 \leq x \leq 0.12$ ,  $0.30 < x \leq 0.42$  и  $0.52 \leq x \leq 0.57$  изучены с концентрационным шагом  $\Delta x = 0.01$ ; в интервале  $0.04 < x < 0.06$  — с шагом  $\Delta x = 0.0025$ ; в интервале  $0.42 < x < 0.52$  — с шагом  $0.005$ ; в интервале  $0.12 < x \leq 0.30$  — с шагом  $\Delta x = 0.02$ ; в интервале  $0.60 \leq x \leq 1.00$  — с шагом  $\Delta x = 0.025$ . Образцы получены путем двухстадийного твердофазного синтеза при температурах  $T_1 = T_2 = 870^\circ\text{C}$ , длительностях изотермических выдержек  $\tau_1 = \tau_2 = 7$  h с последующим спеканием по обычной керамической технологии при температурах  $1220\text{--}1240^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава) в течение 3 h. Рентгенографические исследования проведены методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное  $\text{CoK}\alpha$  — излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано). Исследованы измельченные объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе приготовления керамик. Параметры перовскитной ячейки рассчитаны по стандартной методике [14]. Однородный параметр деформации  $\delta$ , характеризующий величину спонтанной деформации оксидов со структурой перовскита, определен по формуле  $\delta \approx \cos \alpha$  для  $Rh$ -фазы и  $\delta \approx 2/3(c/a - 1)$  для  $T$ -фазы ( $c, a, \alpha$  — параметры перовскитной ячейки) [14]. Относительные погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: для линейных параметров  $\delta a = \delta b = \delta c = \pm 0.05\%$ ; для угловых  $\delta \alpha = \pm 0.05\%$ ; для объема  $\delta V = \pm 0.07\%$ . Относительная диэлектрическая проницаемость до и после поляризации образцов ( $\epsilon/\epsilon_0$  и  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  соответственно), пьезомодули ( $|d_{31}|, d_{33}$ ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний ( $K_p$ ), механическая добротность ( $Q_M$ ), модуль Юнга ( $Y_{11}^E$ ) определялись в соответствии с ОСТ 11 0444-87 на основе измерений характеристик материалов с использованием прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B и измерителя YE2030A  $d_{33}$  METER. Измерения реверсивных характеристик (относительной диэлектрической проницаемости, полученной в слабом переменном электрическом поле при наличии циклически изменяющегося сильного постоянного смещающего электрического поля) были проведены на предварительно поляризованных образцах с использованием специально сконструированного стенда. Относительные погрешности определения параметров ТР составляли  $\delta \epsilon = \pm 1.0\%$ ,  $\delta K_p = \pm 2.0\%$ ,  $\delta d_{31} = \pm 4.0\%$ ,  $\delta d_{33} = \pm 5.0\%$ ,  $\delta Q_M = \pm 12\%$ ,  $\delta Y_{11}^E = \pm 0.7\%$ . Полученные значения параметров всех образцов (10–15 штук) каждого состава усреднялись. Построение зависимостей электрофизических характеристик при комнатной температуре от состава  $x$  осуществлено с использованием этих усредненных значений. Исследования зеренной структуры керамик для  $0 \leq x < 0.80$  проводились на оптических микроскопах Neophot 21 и Leica DMI5000M с увеличением 1050. Визуализация межкристаллитных границ сегнетокерамик осуществлена методом химического травления. Времена травления, как и концентрации травителя, подбирались для каждого материала в интервале

0.5–10 min по характеру реализуемой картины. Для исследования микроструктуры черно-белые фотографии поверхности объектов подвергались компьютерной обработке, в результате которой выявлялась очищенная от посторонних шумов сетка границ зерен керамики. Детальное исследование зеренных структур в анализируемых объектах производилось с помощью методики их мультифрактальной параметризации [15]. Анализировались  $f(\alpha)$ -спектры и спектры обобщенных размерностей  $D_q$  для аппроксимированных черно-белых изображений участков фотографий микроструктур исследуемых образцов. Расчеты проводились по ячейкам, приходящимся на границы зерен образцов. Этим ячейкам присваивались единичные значения веса. Спектры обобщенных размерностей (размерностей Реньи (Renyi))  $D_q$  и  $f(\alpha)$ -спектры определялись согласно стандартной интерпретации мультифрактального формализма [15] как

$$\tau(q) = \lim_{l \rightarrow 0} \left\{ \left( \ln \sum_{i=1}^N \mu_i^q \right) / \ln l \right\}, \quad (1)$$

$$\alpha(q) = d\tau/dq, \quad (2)$$

$$f(\alpha) = q\alpha - \tau, \quad (3)$$

$$D_q = \tau / (q - 1). \quad (4)$$

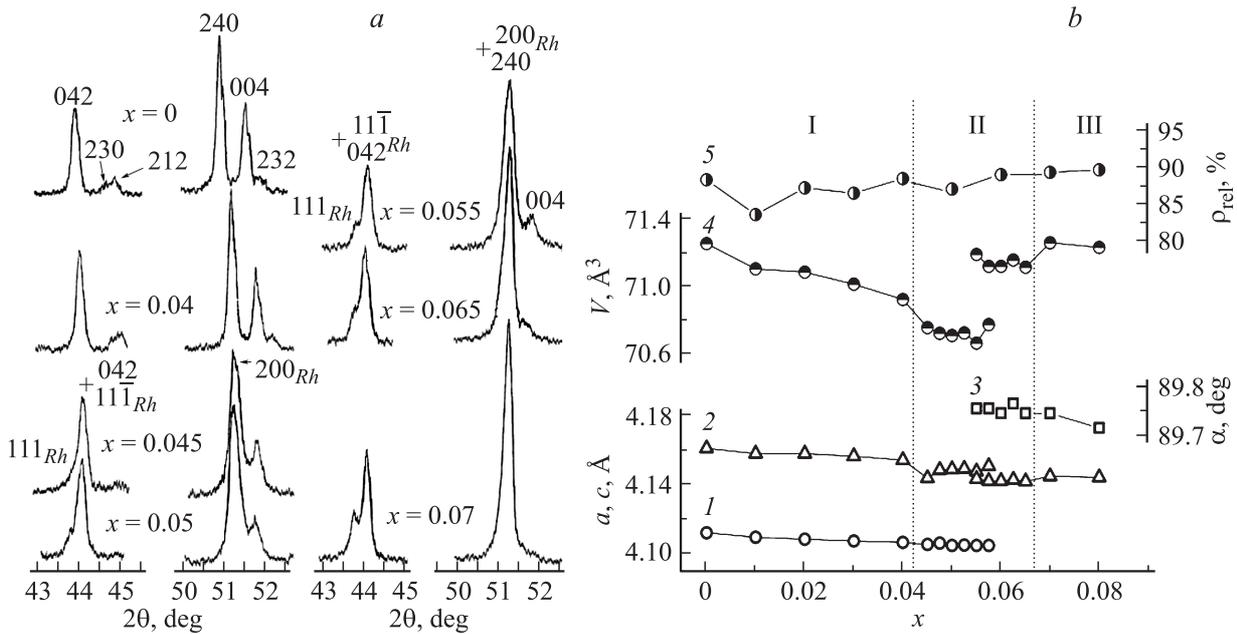
Здесь  $\{\mu_i\}$  — мера, генерируемая при равноячеечном разбиении евклидова пространства, охватывающего исследуемый объект, на  $N$  ячеек размера  $l$ . Каждой ячейке, содержащей элемент зеренной границы, присваивается значение веса  $\mu_i \neq 0$ , так что выполняется условие

$$\sum_{i=1}^N \mu_i = 1. \quad (5)$$

Вес ячейки, не содержащей границы,  $\mu_i = 0$ . Для проведения расчетов использовались только канонические спектры [15], т.е. спектры, удовлетворяющие следующим условиям:  $D_{q1} \geq D_{q2}$  для  $q1 \leq q2$  при этом  $f(\alpha(q=0)) = \max = D_0$ ,  $f(\alpha(q=1)) = \alpha(q=1) = D_1$  и  $f(\alpha(q1)) \leq f(\alpha(q2))$ ,  $\alpha(q1) \leq \alpha(q2)$  для  $q1 \geq q2 \geq 0$ . Для параметризации как наиболее информативные [15] нами использованы следующие параметры канонических спектров: 1) фрактальная размерность  $D_0$  по определению связана с площадью зеренной границы, а также, согласно нашим исследованиям [16], со степенью самоподобия сечений зеренных границ; 2) параметр „упорядоченности“  $\Delta_\infty$  ( $\Delta_\infty = D_1 - D_q$  при  $q \gg 1$ ) характеризует „ширину“ мультифрактального спектра изучаемой структуры. Здесь  $D_1$  (значение  $D_q$  при  $q = 1$ ) есть значение информационной размерности, определяемое по формуле

$$D_1 = \lim_{l \rightarrow 0} \left\{ \left( \sum_{i=1}^N \mu_i \ln \mu_i \right) / \ln l \right\} \quad (6)$$

как результат раскрытия неопределенности в формуле (4) при  $q \rightarrow 1$ . Максимумы параметра упорядоченности, связанного по определению информационной размерности ( $D_1$ ) с энтропией распределения элементов



**Рис. 1.** а) Фрагменты дифрактограмм твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 0.07$ , иллюстрирующие переход из ромбической в ромбоэдрическую фазу. б) Зависимости от  $x$  структурных параметров и относительной плотности  $\rho_{\text{rel}}$ : 1 —  $c$ , 2 —  $a$ , 3 —  $\alpha$ , 4 —  $V$ , 5 —  $\rho_{\text{rel}}$ . Пунктирными линиями показаны области, различающиеся фазовым составом. Расшифровка фаз приведена в подписи к рис. 5.

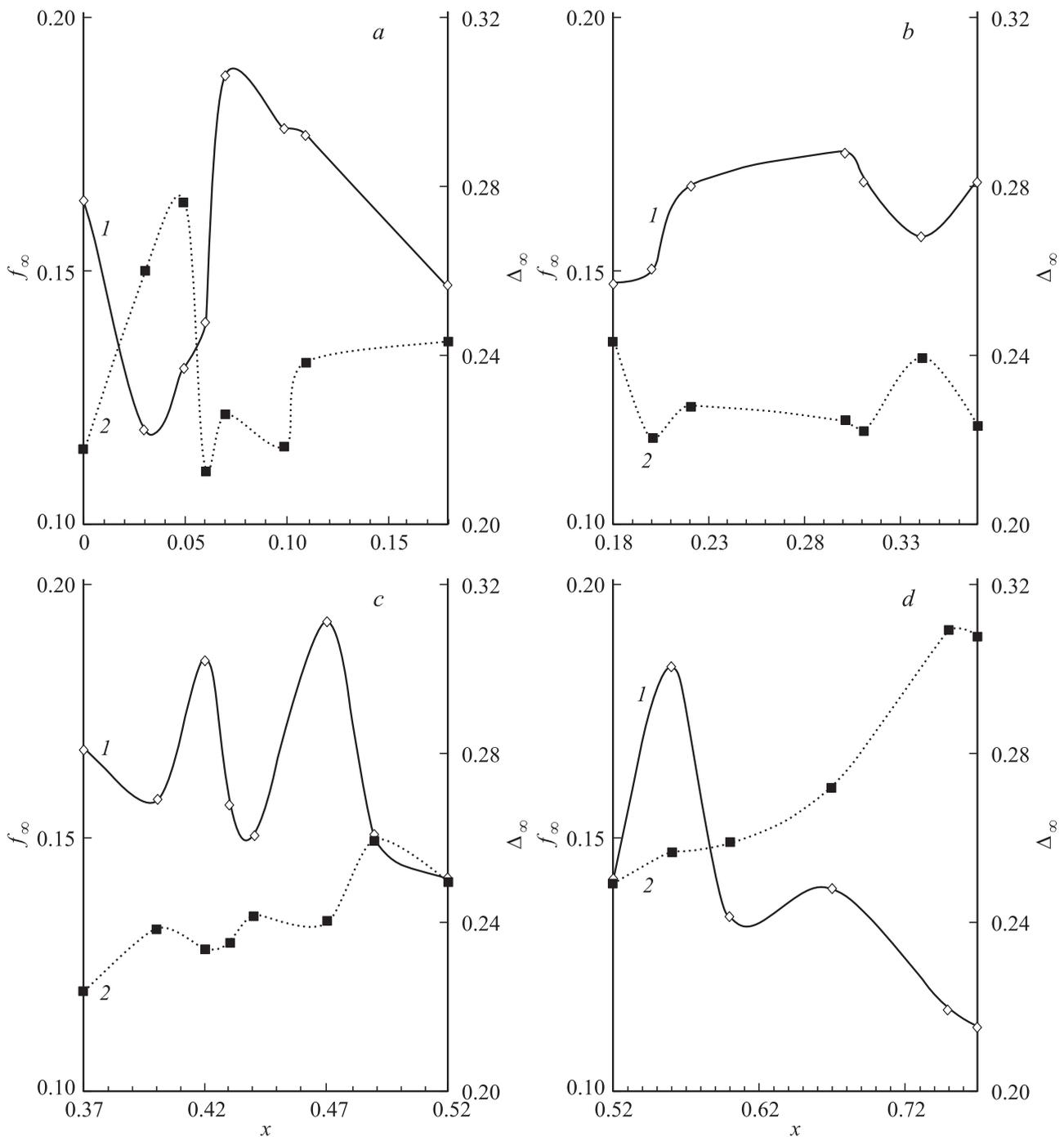
зеренной границы и пространственной корреляцией распределения элементов структуры ( $D_\infty$ ), согласно [15], соответствуют состояниям с наиболее устойчивыми распределениями зерен керамики в пространстве по форме и размерам. В расчетах  $D_q$  для  $q \gg 1$  значение параметра  $q$  принималось равным 40. Величина  $q = 40$  ( $q \gg 1$ ) выбрана оптимальной для расчетов по следующим соображениям: во-первых, функция  $D_q$  при данном значении  $q$  достаточно для требуемой точности приближается к своей асимптоте; во-вторых, число  $q$  при расчетах выступает в качестве показателя степени в (1) и его увеличение приводит к значительно большим затратам времени и вычислительной мощности при расчетах; в-третьих, параметр „однородности“  $f_\infty = f(\alpha(q))$  при  $q \gg 1$  — показатель характера распределения единичных элементов структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру. Минимумы параметра однородности соответствуют максимальным значениям микродеформаций в кристаллической структуре [17]. В расчетах  $f(\alpha(q))$  для  $q \gg 1$  значение параметра  $q$  также принималось равным 40. Параметры определялись с относительными погрешностями  $\delta D_q = \pm 0.02\%$ ,  $\delta \Delta_\infty = \pm 0.04\%$ ,  $\delta f_\infty = \pm 0.02\%$ . Для анализа использовались средние значения  $D_q$ ,  $f_\infty$ ,  $\Delta_\infty$  по шести-восьми образцам.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Данные рентгенографического анализа свидетельствуют о получении беспримесных образцов во всех изучен-

ных концентрационных интервалах системы. Пробы из различных участков одного образца и разных образцов одного состава показали воспроизведение их фазового состава и плотности, что свидетельствует о достаточно высокой однородности керамических объектов.

3.1. Область ромбически-ромбоэдрического перехода. Анализ дифрактограмм показал, что в области, прилегающей к  $\text{PbZrO}_3$ , образующиеся ТР имеют ромбическую ( $R$ ) симметрию (такую же, как  $\text{PbZrO}_3$ ) вплоть до  $x = 0.065$  в отличие от сообщавшегося ранее значения  $x = 0.057$  для монокристаллов [5]. На рис. 1,а показано изменение дифракционной картины при переходе из  $R$ - в  $Rh$ -фазу. Видно, что при  $x = 0.04$  дифракционные отражения соответствуют  $R$ -искажению ячейки. Но уже при  $x = 0.045$  резко падает интенсивность в максимуме и увеличивается ширина рентгеновских линий 240 и 004 (индексы ромбические), а одиночная линия 042 имеет заметную асимметрию со стороны меньших углов  $\theta$ , где при дальнейшем увеличении  $x$  появляется максимум, соответствующий дифракционному отражению 111  $Rh$ -фазы (индексы  $Rh$ -фазы относятся к перовскитовым осям). Линия 240 расщепляется на два пика, один из которых является дифракционным отражением 240  $R$ -фазы, а второй — отражением 200  $Rh$ -фазы. Следы отражений  $R$ -фазы еще видны при  $x = 0.065$ . Таким образом, морфотропный переход из  $R$ - в  $Rh$ -фазу происходит в концентрационной области  $0.045 \leq x \leq 0.065$ . На рис. 1,б показаны концентрационные зависимости параметров ячейки ТР в интервале  $0 \leq x \leq 0.08$ . Поведение мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  и упорядоченности  $\Delta_\infty$  зе-

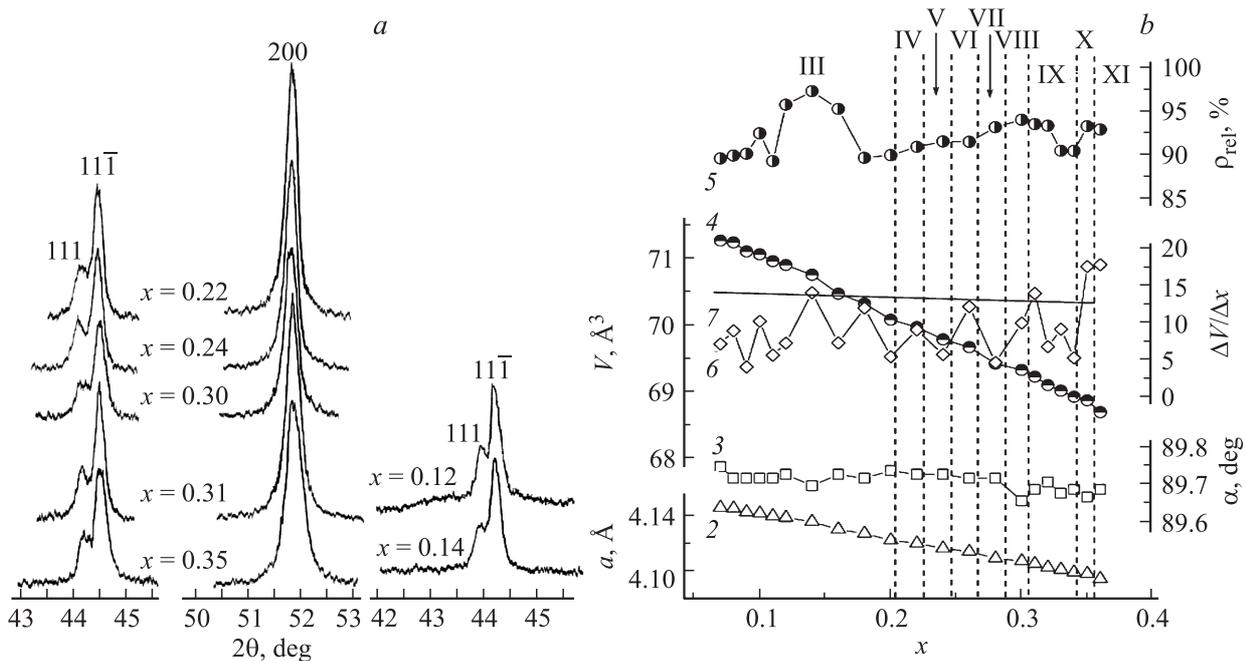


**Рис. 2.** Изменения мультифрактальных параметров однородности  $f_\infty$  (1) и упорядоченности  $\Delta_\infty$  (2) микроструктуры керамик  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в интервалах  $0 \leq x \leq 0.18$  (a),  $0.18 \leq x \leq 0.37$  (b),  $0.37 \leq x \leq 0.52$  (c),  $0.52 \leq x \leq 0.78$  (d).

ренной структуры отображено на рис. 2, a. Наблюдаются характерные для областей морфотропных фазовых переходов (МФП)  $\min f_\infty$  и  $\max \Delta_\infty$ . Снижение  $f_\infty$ , связанное с ростом напряжений в структуре, прекращается начиная с  $x > 0.04$ , что указывает на начало возникновения в R-области нанокластеров Rh-фазы. Перед состоянием максимальной механической релаксации в области  $x = 0.07$  в ходе параметров наблюдается аномалия при  $x \approx 0.06$ , возможно связанная с резким

уменьшением содержания R-фазы либо с возникновением фазовых состояний, обсуждаемых далее.

3.2. Ромбоэдрическая область. В интервале  $0.07 \leq x \leq 0.36$  ТР имеют Rh-симметрию, тем не менее дифрактограммы в разных концентрационных интервалах различны. Некоторые ТР имеют мультиплеты, характерные для Rh-искажения ячейки, с узкими четкими линиями ( $0.065 < x \leq 0.20$ ,  $0.22 < x \leq 0.24$ ,  $0.26 < x \leq 0.28$ ,  $0.30 < x \leq 0.34$ ,  $0.35 < x \leq 0.36$ ).



**Рис. 3.** а) Фрагменты дифрактограмм твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в ромбоэдрической фазе:  $x = 0.12, 0.14, 0.24, 0.31$  — однофазные твердые растворы;  $x = 0.22, 0.30, 0.35$  — твердые растворы из областей сосуществования фазовых состояний. б) Зависимости от  $x$  структурных параметров, модуля скорости уменьшения экспериментального и теоретического объемов  $|\Delta V/\Delta x|$ , относительной плотности  $\rho_{\text{rel}}$  в интервале  $0.07 \leq x \leq 0.36$ : 2 —  $a$ , 3 —  $\alpha$ , 4 —  $V$ , 5 —  $\rho_{\text{rel}}$ , 6 —  $\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x$ , 7 —  $\Delta V_{\text{th}}/\Delta x$ .

На дифрактограммах других ТР видно расщепление одиночных линий мультиплета ( $0.20 < x \leq 0.22$ ,  $0.24 < x \leq 0.26$ ,  $0.28 < x \leq 0.30$ ,  $0.34 < x \leq 0.35$ ) (рис. 3, а). Подобный эффект наблюдался и для монокристаллов. Так, проведенный авторами [18] анализ распределения интенсивности отражения 200 в плоскости  $\theta, 2\theta$  на монокристаллах этой системы из  $Rh$ -области показал наличие двойных максимумов, не связанных ни с  $71^\circ$  двойниками-доменами, ни с возможной разориентацией  $180^\circ$  доменов. Как видно из рис. 3, а, уширение и характер расщепления линий указывают на появление еще одной фазы с такой же симметрией и близкими параметрами ячейки. Таким образом, так же как в [9,10], в пределах  $Rh$ -фазы мы наблюдаем последовательную смену областей ФС (всего 5) областями их сосуществования (всего 4). В исследованных интервалах отмечены аномалии хода мультифрактальных параметров (рис. 2, б), а в области  $0.35 < x \leq 0.37$  их поведение указывает на возможность фазового перехода.

На рис. 3, б представлены зависимости от  $x$  параметров  $a, \alpha$ , объема  $V$ , ячейки, модуля скорости уменьшения экспериментального и теоретического объемов  $|\Delta V/\Delta x|$ , относительной плотности ТР  $\rho_{\text{rel}}$  в интервале  $0.07 \leq x \leq 0.36$ . Теоретический объем рассчитывался по формуле [19]

$$V_{\text{th}} = \left\{ \left[ \sqrt{2}n_{\text{Pb}}L_{\text{PbO}} + 2(n_{\text{Ti}}xL_{\text{TiO}} + n_{\text{Zr}}(1-x)L_{\text{ZrO}}) \right] / 6 \right\}^3, \quad (7)$$

где  $L$  — длина ненапряженной связи катион–кислород с учетом координационного числа катиона по кислороду

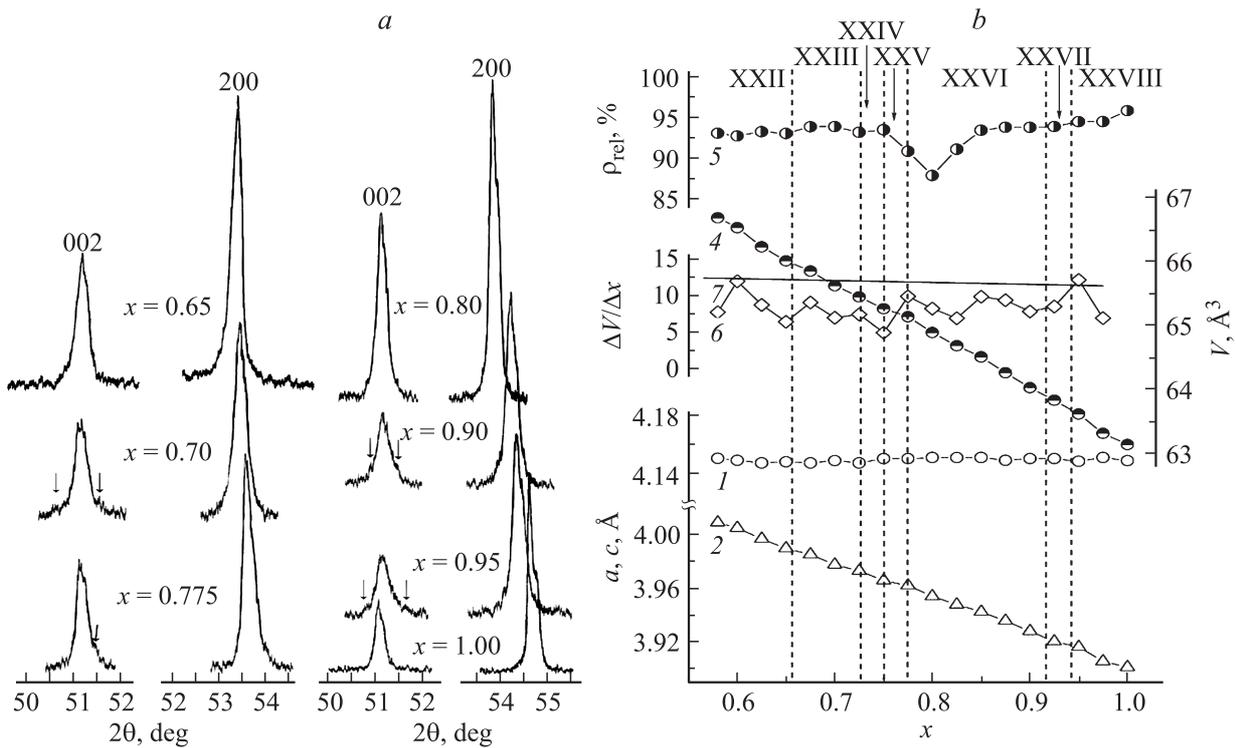
(для расчета  $L$  использовались ионные радиусы по Белову–Бокию),  $n$  — валентность катионов.

Из рисунка видно, что угол  $\alpha$  практически постоянен во всем концентрационном интервале существования  $Rh$ -фазы и испытывает лишь небольшие скачки (уменьшается) при  $x = 0.08, 0.14, 0.30$ , а в интервале  $0.30 < x \leq 0.36$  ведет себя неустойчиво. В отличие от работы [20], где в интервале  $0.13 \leq x \leq 0.40$  угол  $\alpha$  монотонно уменьшается с ростом  $x$ , наши данные свидетельствуют о том, что уменьшение  $\alpha$  происходит не монотонно, а скачками только при определенных концентрациях Ti. Зависимость  $\rho_{\text{rel}}$  имеет три максимума при тех же значениях  $x$ , что и скачки  $\alpha$ . Зависимость  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  практически вся расположена ниже  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , т.е. уменьшение  $V_{\text{exp}}$  ячейки происходит медленнее, чем должно быть при замещении большего по размеру иона  $\text{Zr}^{4+}$  меньшим ионом  $\text{Ti}^{4+}$ . Кроме того, зависимость  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  от  $x$  имеет немонотонный характер с максимумами при  $x = 0.14, 0.18, 0.22, 0.26, 0.31, 0.35, 0.36$ , четыре из которых ( $x = 0.14, 0.31, 0.35, 0.36$ ) превышают значения  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , (при тех же  $x$ , при которых наблюдаются скачки  $\alpha$  и максимумы  $\rho_{\text{rel}}$ ), и минимумами (близость к инварианту эффекта (ИЭ) на кривой  $V(x)$ ) при  $x = 0.09, 0.11, 0.20, 0.24, 0.28, 0.34$ . Наличие участков с ИЭ свидетельствует о том, что в соответствующих концентрационных интервалах структура становится неустойчивой и претерпевает изменения [9,10]. В интервале  $0.09 \leq x \leq 0.10$  ИЭ, вероятнее всего, связан с исчезновением кластеров  $R$ -фазы, а в интервале  $0.11 \leq x \leq 0.12$  — с зарождением новой фазы. В хо-

де мультифрактальных параметров также наблюдается аномалия в данной области. Мультифрактальный анализ (рис. 2, *a*) показывает, что изменения структуры, происходящие в интервале  $0.10 \leq x \leq 0.12$ , скорее всего, имеют локальный характер. На фоне общей тенденции к росту напряжений с увеличением  $x$  (снижение  $f_\infty$  в области  $0.07 < x \leq 0.18$ ) фазовые изменения в интервале  $0.10 \leq x \leq 0.12$  приводят лишь к некоторой их стабилизации. При этом рост  $\Delta_\infty$  указывает на ослабление доли многочастичных корреляций в системе керамического объекта, что также присуще локальным изменениям ее фазового состава. Амплитуда изменения параметра  $\Delta_\infty$  заметно меньше, чем в области МФП; следовательно, влияние изменений кристаллической структуры, оказываемое на уровень микроструктуры, значительно слабее. На рис. 3, *a* показана рентгеновская линия  $(111)_c$  ТР с  $x = 0.12$ , в основании которой имеется гало, что является признаком зарождения новой фазы [20]. На этой стадии новая фаза представляет собой лишь упаковки определенных плоскостей, которые при дальнейшем увеличении  $x$  преобразуются в трехмерную структуру. На рис. 3, *a* для сравнения показана та же линия ТР с  $x = 0.14$ , у которой гало отсутствует. Наше предположение согласуется с данными работы [21], в которой при исследовании методом трансмиссионной электронной микроскопии ТР системы  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$  из *Rh*-области авторы наблюдали на электронограммах в интервале  $0.06 \leq x < 0.12$  сверхструктурные отражения двух типов:  $1/2\{hkl\}$  и  $1/2\{hk0\}$ , последние сопровождалась сателлитами. Появление сверхструктурных отражений типа  $1/2\{hk0\}$ , как показали авторы, вызвано антипараллельными смещениями ионов свинца, характерными для  $\text{PbZrO}_3$ , а сателлиты связаны с периодическими антифазными границами. При  $x > 0.12$  эти сверхструктурные отражения исчезают, как, надо полагать, и причины, их вызывающие; остаются лишь сверхструктурные отражения типа  $1/2\{hkl\}$ , связанные с антифазным наклоном кислородных октаэдров. Таким образом, в первой широкой однофазной области структурные изменения происходят на уровне кластеров исчезающей и зарождающейся фаз и не отражаются на дифрактограммах в виде расщепления линий, а сказываются на поведении объема ячейки. В то же время данные изменения кристаллической структуры влияют на дефектные подсистемы керамического объекта, что в результате приводит к изменениям состояния зеренной структуры, отображаемым ее мультифрактальными параметрами. Процессы изменения микроструктуры, наблюдаемые в области  $x > 0.18$ , например на участке  $0.18 \leq x \leq 0.20$  (рис. 2, *b*), принципиально отличаются от аномалий для  $x \approx 0.06$  или  $0.11$ . Здесь фиксируются участки снижения  $\Delta_\infty$ ; таким образом, рост многочастичных корреляций преобладает. Более существенные амплитуды изменений  $\Delta_\infty$  и  $f_\infty$  указывают на то, что процесс происходит в объеме, занимаемом основной фазой. Плавность изменений мультифрактальных параметров, скорее всего, является следствием существования протяженных ОСФС.

Начиная с  $x > 0.20$  в концентрационных интервалах, следующих за минимумами  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$ , свидетельствующими о структурных изменениях, расположены ОСФС. В концентрационных интервалах, следующих за максимумами  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$ , расположены области ФС. Отсюда следует, что такая „изрезанная“ концентрационная зависимость  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  не является случайным разбросом измеряемой величины, а отражает изменения реальной структуры ТР. В тех случаях, когда  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  имеет величину, близкую к  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , уменьшение  $V_{\text{exp}}$  с ростом  $x$  происходит в соответствии с уменьшением среднего ионного радиуса *B*-катиона. Если же  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  превышает  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , то включается дополнительный механизм уплотнения структуры. В [12] показано, что в оксидах, содержащих ионы с переменной валентностью, уплотнение происходит по ПКС, за исключением плоскостей типа  $(110)$  — антифазных границ (последние обнаружены в структуре  $\text{PbZrO}_3$  [22]). Поскольку при  $x = 0.14$  плотность керамики наибольшая (рис. 3, *b*), а  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  превышает  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , можно предположить, что зарождающаяся при  $x \geq 0.11$  новая фаза включает в себя ПКС, отличные от антифазных границ, и имеет другую по сравнению с *Rh*-фазой реальную структуру. В [12] также показано, что направление смещения катионов и кислорода в оксидах, содержащих катионы с переменной валентностью, определяется положением ПКС. Это означает, что в новой фазе должны быть смещения ионов, не характерные для средней (*Rh*) кристаллической структуры. Действительно, авторы [23], используя данные нейтронной дифракции, методом Ритвельда уточняли структуру ТР из *Rh*-области. Было установлено, что наряду с характерными для *Rh*-симметрии смещениями  $\text{Pb}^{2+}$  в направлении  $[111]$ , имеют место и смещения  $\text{Pb}^{2+}$  вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ . Эти смещения авторы рассматривают в качестве предшественников *T*-фазы. Авторы [24], которые исследовали ТР системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.04, 0.14, 0.23$ , также высказали предположение, что в *Rh*-фазе существуют локально упорядоченные области с другой симметрией, а не с симметрией средней кристаллической структуры. Таким образом, можно сделать заключение, что в районе  $x = 0.11-0.12$  происходит зарождение кластеров *T*-фазы. Максимальное значение  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  при  $x = 0.31$  соответствует концентрации  $\text{Ti}$ , при которой резко изменяются величины смещений катионов [24], а при  $x = 0.35, 0.36$  — концентрации  $\text{Ti}$ , при которой исчезают сверхструктурные отражения типа  $1/2\{hkl\}$ , наблюдаемые в [21], т.е. в районе  $x = 0.36$  происходит переход  $R3c \rightarrow R3m$ , подтвержденный данными и других авторов, например, [6].

Периодичность процессов фазообразования можно объяснить тем, что при увеличении концентрации титана, иона с переменной валентностью, происходит образование, накопление, упорядочение кислородных вакансий и исключение их КС [11]. Последнее происходит при значениях  $x$ , при которых  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  превышает  $|\Delta V_{\text{th}}/\Delta x|$ , т.е. при  $x = 0.14, 0.31, 0.35, 0.36$ . Эти же ТР имеют высокую относительную плотность (рис. 3, *b*). Таким образом, реальная структура ТР в *Rh*-фазе системы



**Рис. 4.** *a)* Фрагменты дифрактограмм твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в тетрагональной фазе:  $x = 0.65, 0.80, 0.90$  — однофазные твердые растворы;  $x = 0.70, 0.775, 0.95$  — твердые растворы из областей сосуществования фазовых состояний. *b)* Зависимости от  $x$  структурных параметров, модуля скорости уменьшения экспериментального и теоретического объемов  $|\Delta V/\Delta x|$ , относительной плотности  $\rho_{\text{rel}}$  в интервале  $0.58 \leq x \leq 1.00$ : 1 —  $c$ , 2 —  $a$ , 4 —  $V$ , 5 —  $\rho_{\text{rel}}$ , 6 —  $\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x$ , 7 —  $\Delta V_{\text{th}}/\Delta x$ .

ЦТС включает в себя межфазные и доменные границы, а также протяженные дефекты типа ПКС, которые, изменяя свои размеры и положение по мере увеличения концентрации Ti, приводят к изменению структурных и микроструктурных характеристик ТР.

3.3. Тетрагональная область. Анализ дифрактограмм ТР в  $T$ -фазе ( $0.58 \leq x \leq 1.00$ ) показал, что, так же как в  $Rh$ -фазе, существуют однофазные области и области сосуществования фазовых состояний (рис. 4, *a*). Области ФС расположены в интервалах  $0.58 \leq x \leq 0.65$ ,  $0.725 < x \leq 0.75$ ,  $0.775 < x \leq 0.925$ ,  $0.95 < x \leq 1.00$  (всего 4), ОСФС (их 3) расположены в интервалах  $0.65 < x \leq 0.725$ ,  $0.75 < x \leq 0.775$ ,  $0.925 < x \leq 0.95$ .

На рис. 4, *b* представлены зависимости от  $x$  параметров  $a, c$ , объема  $V$  ячейки, модуля скорости уменьшения экспериментального и теоретического объемов  $|\Delta V/\Delta x|$  и относительной плотности ТР  $\rho_{\text{rel}}$  в интервале  $0.58 \leq x \leq 1.00$ . Видно, что колебания  $|\Delta V_{\text{exp}}/\Delta x|$  при увеличении  $x$  не так велики, как в  $Rh$ -фазе, тем не менее после минимумов при  $x = 0.65$  и  $0.75$  следуют ОСФС, а после максимумов при  $x = 0.60$  и  $0.95$  — участки ФС. Кроме того, с ростом  $x$  появляются признаки ближнего порядка: на крыльях линий видны диффузные максимумы (на рис. 4, *a* показаны стрелками), ширина и положение которых меняются с ростом  $x$ . Таким образом, в  $T$ -фазе так же как в  $Rh$ -фазе, имеет место

периодичность процессов фазообразования. В областях ФС регистрируется снижение  $f_{\infty}$ , свидетельствующее о росте напряжений (рис. 2, *d*). Общей мультифрактальной тенденцией структуры керамики в  $T$ -фазе является рост  $\Delta_{\infty}$  с увеличением  $x$ , что указывает на уменьшение многоточечных корреляций в системе. Это указывает на существенное отличие мезоструктурной организации объекта в  $Rh$ - и  $T$ -областях. Начиная с области МФП, начало и конец которой четко отмечаются максимумами  $f_{\infty}$  (рис. 2, *c*), наблюдается сравнительно слабый отклик  $\Delta_{\infty}$  на участках изменения напряжений. Это означает, что механические напряжения в большей степени „фиксируются“ на низкомасштабных структурных уровнях. Следовательно, в  $T$ -области происходят значительные изменения в дефектной подсистеме объекта. Они могут быть связаны с уменьшением количества ПКС и изменением их роли в системе как концентратора механических напряжений. Такую же роль могут выполнять сосуществующие кластеры с различными параметрами ячейки или симметрии.

Особенностью поведения параметров ячейки в  $T$ -области системы ЦТС является постоянство параметра  $c$  во всем концентрационном интервале существования  $T$ -фазы. Этот факт отмечен в [6,25], причем авторы работы [25] не дают этому объяснения, а авторы [6] связывают постоянство  $c$  со строгой зависимостью величины атомных смещений  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  от их усредненного ионного радиуса. По мнению авторов [6], уменьшение

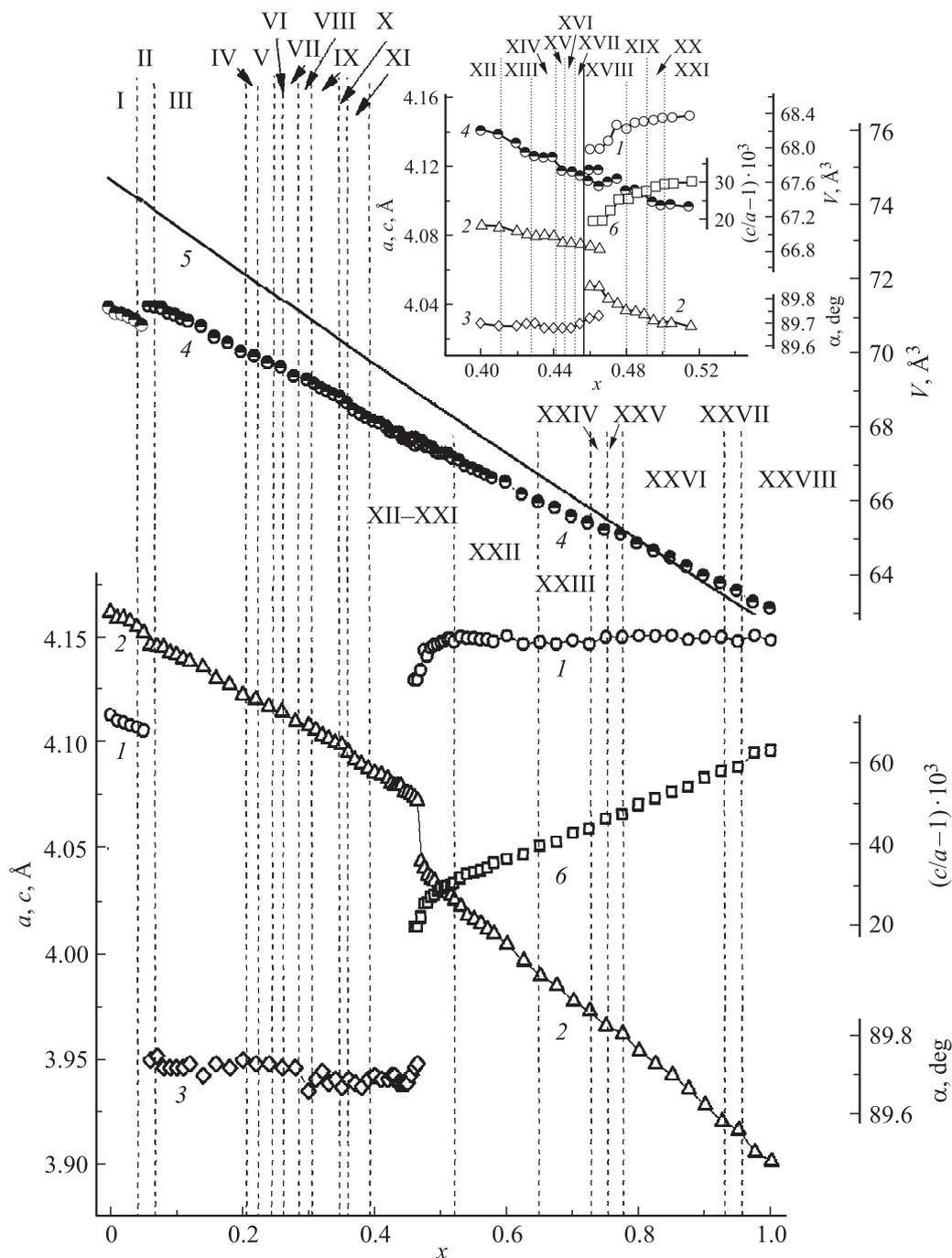
смещений ионов  $Zr^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  при увеличении концентрации циркония следует из того, что при этом уменьшается и  $c/a$ . Разнонаправленное действие уменьшения смещений  $Zr^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  и увеличения среднего радиуса  $B$ -катиона приводит к постоянству параметра  $c$ . Однако авторы [6] не учитывают смещение иона  $Pb^{2+}$  вдоль полярной оси, которое составляет  $0.47 \text{ \AA}$  [26] и является причиной столь большого отношения  $c/a = 1.063$  в  $PbTiO_3$  при комнатной температуре. Кроме того, в [27,28] показано, что даже при переходе в кубическую фазу смещения катионов не исчезают и практически не меняют величину, а лишь изменяют направление. Мы полагаем, что постоянство параметра  $c$  связано с особенностями структуры  $PbTiO_3$ . В [29] мы показали, что  $PbTiO_3$  фактически является внутренним ТР (автозооморфным веществом), в котором возможно размещение 2–3% ионов  $Pb^{2+}$  в вытянутых кислородных октаэдрах вдоль ПКС. Присутствие этих плоскостных дефектов в структуре титаната свинца было экспериментально обнаружено в [22,30]. Такое размещение  $Pb^{2+}$  возможно вследствие гантелеобразного строения его электронной оболочки [31] и его склонности к понижению координации [32]. Большой размер ионов  $Pb^{2+}$  приводит к дополнительным растягивающим напряжениям и деформации кислородных октаэдров в области ПКС. В результате корреляции происходит максимально возможное смещение ионов  $Pb^{2+}$  из идеальных положений в полярном направлении на величину  $\Delta z = 0.47 \text{ \AA}$ , чем и объясняются большая величина отношения  $c/a$  и нечувствительность параметра  $c$  к величине радиуса  $B$ -катиона.

Особый интерес представляет ТР с  $x = 0.80$ , относительная плотность которого не превышает 88% (рис. 4, *b*). Попытки повысить плотность этого ТР, варьируя технологические режимы, не дали результатов, что свидетельствует об удивительной устойчивости его структуры. Очевидно, что он содержит наименьшее количество ПКС, по которым должно происходить уплотнение керамики, т.е. имеет наименее дефектную структуру. Действительно, равенство  $V_{\text{exp}}$  и  $V_{\text{th}}$  достигается при  $x = 0.83$  (рис. 5), однако, как отмечалось выше, 2–3% ионов  $Pb^{2+}$  могут вытеснять ионы  $Ti^{4+}$  ( $Zr^{4+}$ ) из  $B$ -позиций, поэтому реальным ТР, обладающим наименее дефектной структурой, является именно ТР с  $x = 0.80$ . Подтверждением этого может служить практически полное отсутствие диффузного рассеяния в области крыльев дифракционных линий (рис. 4, *a*). Известно, что планарные дефекты соответствуют более высокоэнергетическому состоянию по сравнению с объемом твердого тела, поэтому притягивают к себе алиовалентные растворенные ионы [11]. Этими ионами могут быть ионы  $Pb^{2+}$ ,  $Pb^{4+}$  [29] и  $Ti^{3+}$ , которые, занимая  $B$ -позиции вдоль ПКС, приводят к модуляции структуры и появлению спутников рядом с основными отражениями (рис. 4, *a*). При  $x = 0.80$  модуляция структуры не наблюдается, отсюда можно заключить, что количество ПКС в этом ТР минимально и связанные с ними величины смещений катионов и кислорода [12] должны быть минимальными. Действительно,

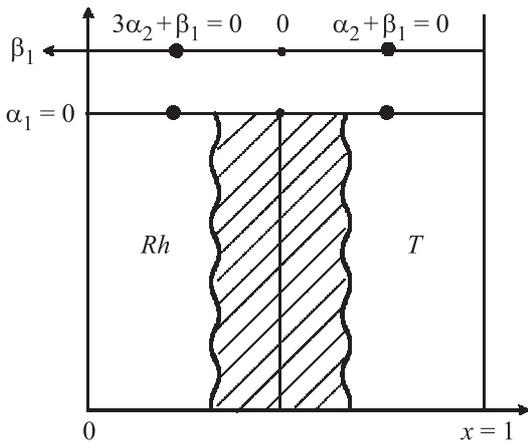
авторы [33], изучая рамановские спектры ТР данной системы, установили, что частота мягкой моды  $E(1TO)$  в интервале  $0.75 < x < 1.00$  при уменьшении  $x$  падает до „исчезающе малых“ значений с большей скоростью, чем при температурном сегнетоэлектрическом (СЭ) фазовом переходе. Из отмеченного выше следует, что СЭ-свойства ТР системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  напрямую зависят от их реальной структуры. По аналогии с  $Rh$ -фазой в  $T$ -фазе при определенной концентрации  $Zr$  должны появиться кластеры с симметрией, отличной от симметрии средней кристаллической структуры ( $T$ ). Авторы [34], исследуя пленки состава  $PbZr_{0.35}Ti_{0.65}O_3$  толщиной  $4000 \text{ \AA}$ , установили их сложный состав, включающий фракции  $Rh$ - и  $T$ -фаз, объемная доля которых зависит от температуры обжига пленки. Исходя из результатов настоящего исследования можно сделать вывод, что зародыши  $Rh$ -фазы появляются в интервале  $0.675 < x < 0.80$ .

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости структурных характеристик ТР системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 1.00$ , построенные на основе результатов, полученных в настоящей работе (интервалы  $0 \leq x \leq 0.36$  и  $0.58 \leq x \leq 1.00$ ) и в [10] ( $0.37 \leq x \leq 0.57$ ). На вставке подробно показаны структурные параметры в интервале  $0.40 \leq x \leq 0.515$  [10]. Особенностью фазовой диаграммы ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , содержащей два известных симметричных перехода ( $R \rightarrow Rh$ ,  $Rh \rightarrow T$ ), является формирование последовательно сменяющих друг друга в односимметричных областях фазовых состояний и областей их сосуществования. Концентрационные зависимости структурных параметров коррелируют с периодичностью изменения фазовых состояний ТР. Выявлено 28 областей, различающихся фазовым составом, расшифровка фаз дана в подписи к рисунку.

Поскольку макроскопические свойства (диэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэластические) ТР определяются кристаллической структурой, актуальным является анализ поведения параметров, характеризующих ее в окрестности МФП. Помимо рассмотренных ранее в качестве одной из основных структурных характеристик используют однородный параметр деформации  $\delta$ , который описывает удлинение приведенной перовскитной ячейки вдоль полярной оси [14]. Выбор этого легко измеряемого структурного параметра обусловлен необходимостью объективного сравнения разнотипных материалов. Существование устойчивых корреляций между наборами пьезодиэлектрических и сегнетоэластических характеристик СЭ-материалов и величиной  $\delta$  [35] позволяет прогнозировать и научно истолковывать обнаруживаемые в системах ТР эффекты. Используя феноменологический подход, рассмотрим поведение  $\delta$  в окрестности МФП ( $T \rightarrow Rh$ ). Морфотропная граница, разделяющая СЭ-фазы  $T$  и  $Rh$  в ЦТС, начинается в точке с координатой  $x = 0.45$ , лежащей на линии фазового перехода второго рода параэлектрическая фаза (ПЭ)–СЭ-фазы между двумя критическими точками (рис. 6). В приближении, ограничивающемся



**Рис. 5.** Концентрационные зависимости параметров и объемов ячейки твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 1.00$ . 1 —  $c$ , 2 —  $a$ , 3 —  $\alpha$ , 4 —  $V_{\text{exp}}$ , 5 —  $V_{\text{th}}$ , 6 —  $c/a - 1$ . Параметры в интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$  приведены по данным [10]. На вставке подробно представлен интервал  $0.40 \leq x \leq 0.515$ . Расшифровка фаз: I —  $R$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ), II —  $R + Rh_1$  ( $0.04 < x \leq 0.065$ ), III —  $Rh_1$  ( $0.065 < x \leq 0.20$ ), IV —  $Rh_1 + Rh_2$  ( $0.20 < x \leq 0.22$ ), V —  $Rh_2$  ( $0.22 < x \leq 0.24$ ), VI —  $Rh_2 + Rh_3$  ( $0.24 < x \leq 0.26$ ), VII —  $Rh_3$  ( $0.26 < x \leq 0.28$ ), VIII —  $Rh_3 + Rh_4$  ( $0.28 < x \leq 0.30$ ), IX —  $Rh_4$  ( $0.30 < x \leq 0.34$ ), X —  $Rh_4 + Rh_5$  ( $0.34 < x \leq 0.35$ ), XI —  $Rh_5$  ( $0.35 < x \leq 0.39$ ), XII —  $Rh_5 + Rh_6$  ( $0.39 < x \leq 0.41$ ), XIII —  $Rh_6$  ( $0.41 < x \leq 0.425$ ), XIV —  $Rh_6 + Rh_7$  ( $0.425 < x \leq 0.44$ ), XV —  $Rh_7$  ( $0.44 < x \leq 0.445$ ), XVI —  $Rh_7 + Psk_1$  ( $0.445 < x \leq 0.45$ ), XVII —  $Rh_7 + Psk_1 + Psk_2$  ( $0.45 < x \leq 0.455$ ), XVIII —  $Rh_7 + Psk_1 + Psk_2 + T_1$  ( $0.455 < x \leq 0.48$ ), XIX —  $Psk_2 + T_1$  ( $0.48 < x \leq 0.49$ ), XX —  $T_1$  ( $0.49 < x \leq 0.50$ ), XXI —  $T_1 + T_2$  ( $0.50 < x \leq 0.515$ ), XXII —  $T_2$  ( $0.515 < x \leq 0.65$ ), XXIII —  $T_2 + T_3$  ( $0.65 < x \leq 0.725$ ), XXIV —  $T_3$  ( $0.725 < x \leq 0.75$ ), XXV —  $T_3 + T_4$  ( $0.75 < x \leq 0.775$ ), XXVI —  $T_4$  ( $0.775 < x \leq 0.925$ ), XXVII —  $T_4 + T_5$  ( $0.925 < x \leq 0.95$ ), XXVIII —  $T_5$  ( $0.95 < x \leq 1.00$ ).



**Рис. 6.** Схематическая фазовая диаграмма системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , отвечающая приближению (8). Заштрихована область применимости потенциала (8).

четвертой степенью по поляризации  $P$ , что достаточно для полуколичественного анализа фазовых состояний в окрестности трехфазной точки, термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi = \alpha_1/2(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \alpha_2/4(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^2 + \beta_1/4(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4). \quad (8)$$

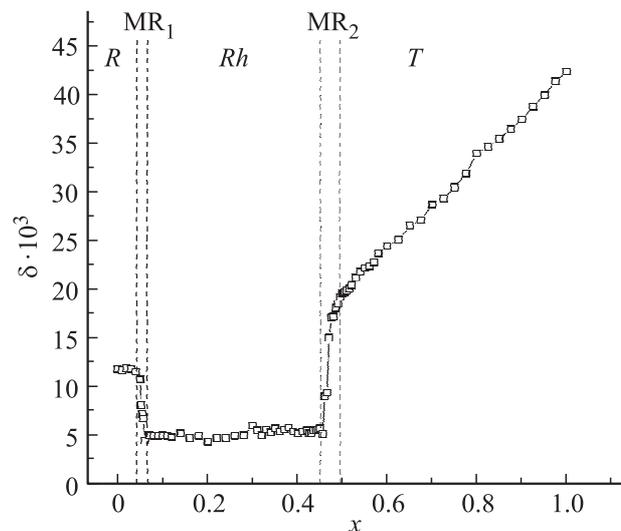
Границе между фазами  $T$  и  $Rh$  соответствует линия  $\beta_1(x, T) = 0$ . При этом  $\beta_1 < 0$  отвечает  $T$ -фазе, в которой  $P_z^2 = -\alpha_1/(\alpha_2 + \beta_1)$ , а при  $\beta_1 > 0$  термодинамически устойчива  $Rh$ -фаза с  $P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = P^2 = -\alpha_1/(3\alpha_2 + \beta_1)$ . Критические точки в плоскости  $(\alpha_1, \beta_1)$  имеют координаты  $\alpha_1 = 0, \beta_1 = \alpha_2 + \beta_1 = 0$  (область  $T$ -фазы) и  $\alpha_1 = 0, \beta_1 = 3\alpha_2 + \beta_1 = 0$  (область  $Rh$ -фазы). Вблизи этих точек приближение (8) уже неприменимо. Рассмотрим поведение стрикционных деформаций в окрестности морфотропной границы (где  $\beta_1 = 0$ ), которое может служить „индикатором“ правильности описания фазовых состояний системы ЦТС в этой области. Выберем  $\delta$  (см. выше) в качестве параметра, характеризующего спонтанные деформации (рис. 7). Очевидно, что параметр  $\delta_T$  пропорционален деформациям растяжения (сжатия)  $U_{ij}(i = j)$ , а  $\delta_{Rh}$  — сдвиговым деформациям  $U_{ij}(i \neq j)$ . В свою очередь  $U_{ij}(i = j) \sim P_z^2 = -\alpha_1/(\alpha_2 + \beta_1)$ ,  $U_{ij}(i \neq j) \sim P_x^2 = P_y^2 = P_z^2 = P_{Rh}^2 = -\alpha_1/(3\alpha_2 + \beta_1)$ . Таким образом,  $\delta_T \sim -\alpha_1/(\alpha_2 + \beta_1)$ , а  $\delta_{Rh} \sim -\alpha_1/(3\alpha_2 + \beta_1)$ , тем самым они отражают изменения коэффициентов  $\alpha_2$  и  $\beta_1$  при изменении температуры  $T$  и концентрации  $x$ . Приведенные зависимости позволяют полностью описать наличие трехфазной точки и двух критических точек на границе между кубическими ПЭ- и СЭ-фазами и в свою очередь объяснить зависимость  $\delta$  от  $x$  в достаточно широкой области, примыкающей к морфотропной границе как со стороны фазы  $T$ , так и со стороны фазы  $Rh$ .

Рассмотрим далее поведение параметров  $\delta_T$  и  $\delta_{Rh}$  в зависимости от концентрации  $x$  при постоянной температуре. Будем считать величину  $\alpha_1$  слабо зависящей

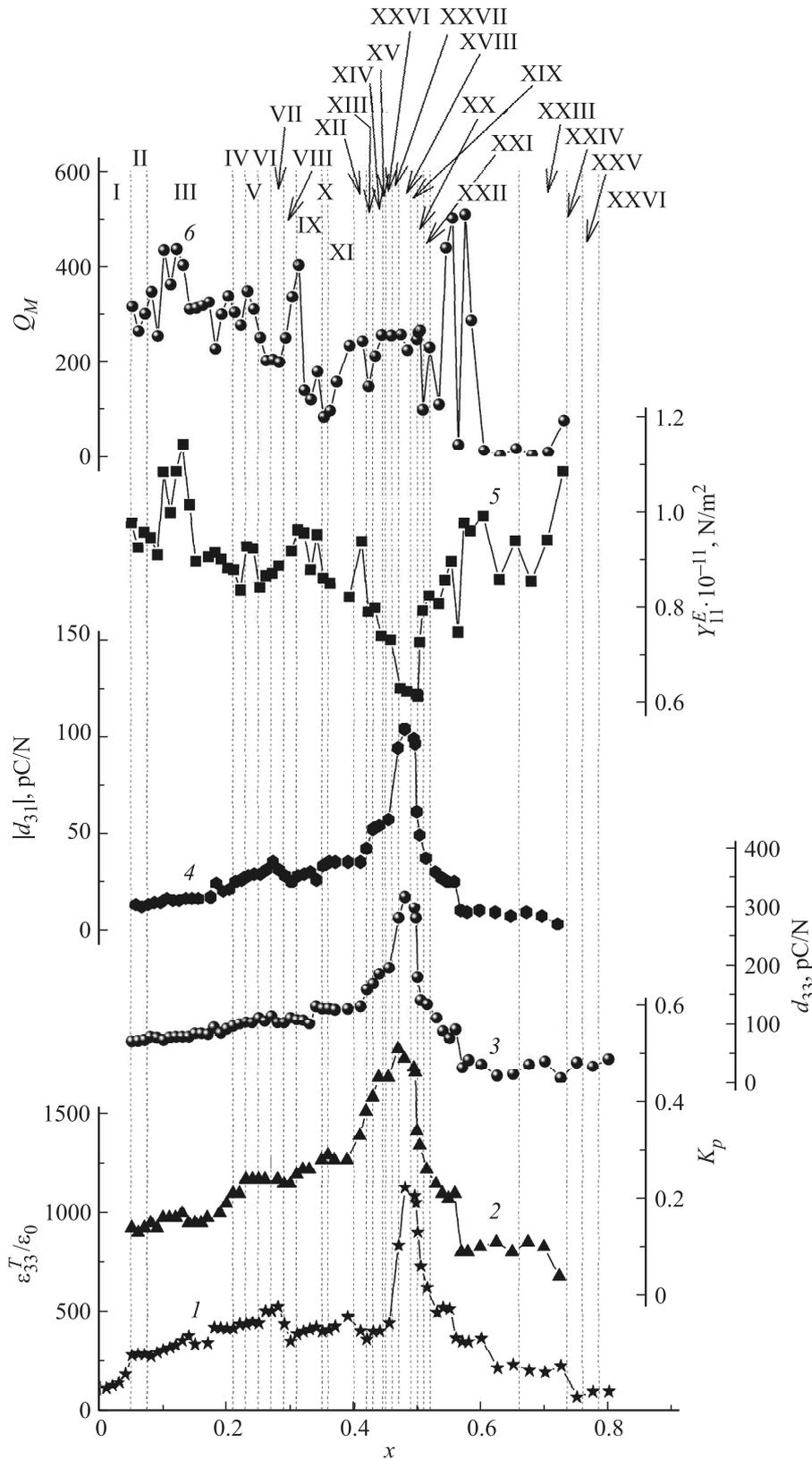
от  $x$ , что отражается в близкой к горизонтальной линии СЭ-фазового перехода. В области существования  $T$ -фазы  $\beta_1 < 0$ , поэтому  $\alpha_2 > |\beta_1|$ . При приближении к линии  $\beta_1 = 0$  со стороны больших  $x$  отрицательный коэффициент  $\beta_1$  уменьшается по модулю, что ведет к заметному росту знаменателя и, как следствие, должно приводить к существенному уменьшению  $\delta_T$ . Наличие критической точки в  $Rh$ -области свидетельствует о том, что с концентрацией меняется и константа  $\alpha_2$ . Поскольку с уменьшением  $x$  растет положительная константа  $\beta_1$ , величина  $\alpha_2$  должна уменьшаться вплоть до отрицательных значений. В окрестности же линии  $\beta_1 = 0$  рост  $\beta_1$  может компенсироваться уменьшением  $\alpha_2$ , что обусловит слабое изменение суммы  $3\alpha_2 + \beta_1$  и вследствие этого слабую зависимость от  $x$  параметра  $\delta_{Rh}$ . Именно такие особенности в поведении  $\delta_T(x)$  и  $\delta_{Rh}(x)$  обнаружены нами экспериментально (рис. 7).

На основе анализа результатов исследований большого числа многокомпонентных систем в [35] установлены связи электрофизических параметров ТР с  $\delta$ . Так, с ростом  $\delta$  вследствие уменьшения подвижности доменных границ должны уменьшаться  $\delta_{33}^T/\epsilon_0$ , диэлектрические ( $\text{tg } \delta$ ) и механические ( $1/Q_M$ ) потери, а  $Q_M, Y_{11}^E$  и скорость звука  $V_1^E$  возрастать. Параметр  $K_p$ , наиболее полно характеризующий эффект преобразования энергии в пьезоматериалах, имеет тенденцию к снижению с ростом  $\delta$ . Также ведет себя и пьезомодуль  $|d_{31}|$ , зависящий как от  $K_p$ , так и от  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  ( $|d_{31}| \sim K_p \sqrt{\epsilon_{33}^T}$ ). Именно такие изменения параметров мы наблюдаем в  $T$ -фазе на рис. 8, где приведены зависимости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, K_p, |d_{31}|, d_{33}, Q_M, Y_{11}^E$  ТР системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  от  $x$  в интервале  $0 < x \leq 0.80$  (при  $x > 0.80$  нарушается целостность керамических образцов, что связано с их саморазрушением за счет больших внутренних механических напряжений [36]).

Однако следует отметить, что эти изменения параметров, согласующиеся с изменением  $\delta$  в  $T$ -фазе, имеют



**Рис. 7.** Зависимость однородного параметра деформации твердых растворов системы  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  от концентрации компонентов.  $MR_1$  и  $MR_2$  — морфотропные области.



**Рис. 8.** Зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от  $x$  в интервале  $0 < x \leq 0.80$ . 1 —  $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ , 2 —  $K_p$ , 3 —  $d_{33}$ , 4 —  $|d_{31}|$ , 5 —  $Y_{11}^E$ , 6 —  $Q_M$ . Параметры в интервале  $0.37 \leq x \leq 0.57$  приведены по данным [10], уточненным в настоящей работе. Пунктирными линиями показаны области, различающиеся фазовым составом. Расшифровка фаз приведена в подписи к рис. 5.

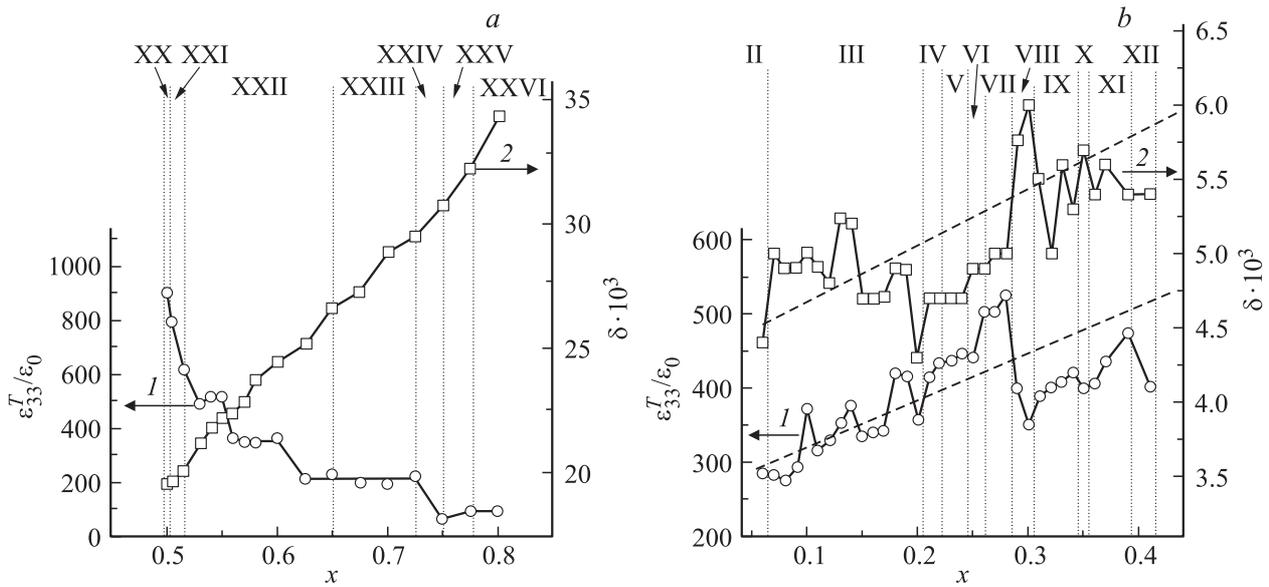


Рис. 9. Зависимости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (1) и  $\delta$  (2) твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от  $x$  в фазах T (a) и Rh (b).

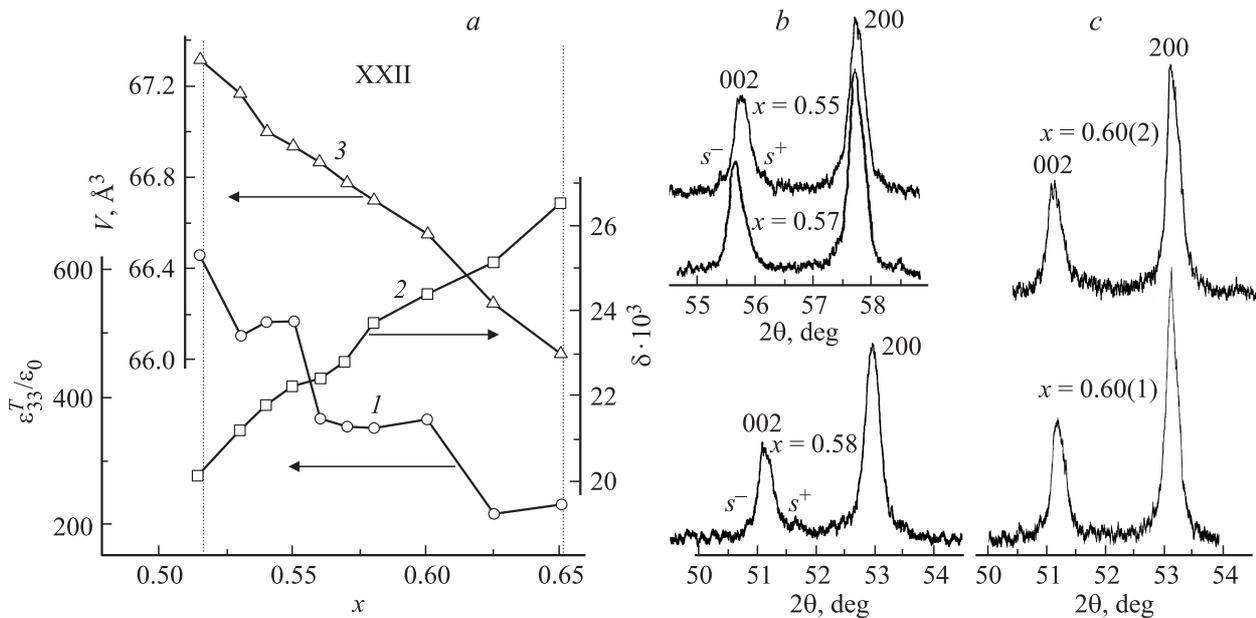
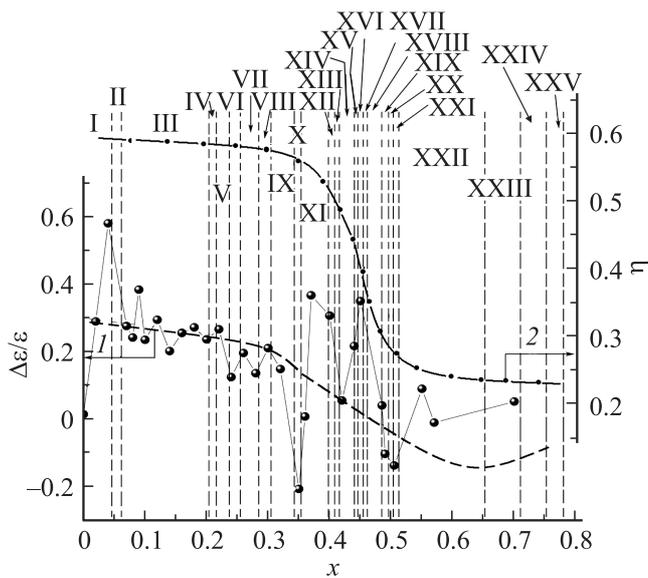


Рис. 10. a) Зависимости  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (1),  $\delta$  (2) и  $V$  (3) твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от  $x$  в области фазового состояния XXII (в интервале  $0.515 < x \leq 0.65$ ). b) Фрагменты рентгенограмм с дифракционными линиями 002 и 200 ТР с  $x = 0.55, 0.57$  (из [10], FeK $\alpha$ ), 0.58. c) Линии ТР с  $x = 0.60$  (1) и (2), записанные с интервалом 15 мин.

некоторые особенности: ступенчатое возрастание  $\delta$  и снижение  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  с участками инвариности (рис. 9, a), соответствующими как областям сосуществования фазовых состояний (область XXIII), что подобно наблюдаемому внутри МО [37], так и внутри одного фазового состояния (область XXII), что свидетельствует о неких внутрифазовых превращениях, скорее всего обусловленных изменениями реальной структуры ТР (рис. 10). Действительно, из рис. 10, a видно, что в области XXII зависимость  $V(x)$  несколько раз изменяет наклон, особенно заметно при  $x = 0.53, 0.54, 0.60$ .

На рис. 10, b и c представлены фрагменты рентгенограмм с дифракционными линиями 002 и 200 ТР из этой области с  $x = 0.55, 0.57, 0.58, 0.60$ . Первые три фрагмента иллюстрируют изменение диффузной картины в области крыльев линий, выражающееся в периодическом появлении и исчезновении спутников:  $s^-$  и  $s^+$ . Это связано с появлением ближнего порядка, причиной которого является периодическое нарушение структуры планарными дефектами типа ПКС, поскольку именно они, как указано выше, наиболее чувствительны к изменению концентрации  $\text{Ti}^{4+}$ . По этой же причине



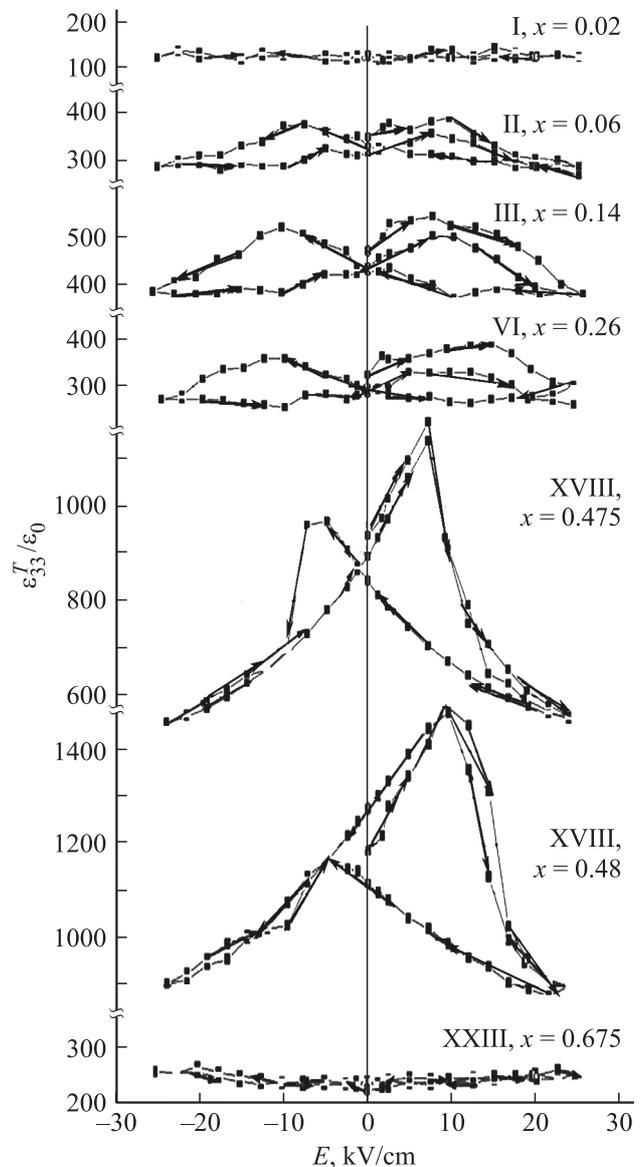
**Рис. 11.** Зависимость  $\Delta\epsilon/\epsilon$  твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от  $x$  (1) и схематичный ход  $\eta$  (2) (значения  $\eta$  приведены по данным [35]).

проявляется нестабильность профиля основных линий (ТР с  $x = 0.60$ ). Из рис. 10, с видно, что линии 002 и 200, записанные с интервалом 15 min, различаются и шириной, и присутствием дополнительных пиков на профиле вблизи максимума. Вероятно, при больших концентрациях  $\text{Ti}^{4+}$  кристаллическая решетка становится настолько чувствительной к появлению дополнительных вакансий, что облучение рентгеновскими лучами, которые вносят некоторое количество радиационных дефектов, оказывает дестабилизирующее действие на дефектную структуру ТР.

Спецификой  $Rh$ -области являются сильная изрезанность концентрационных зависимостей параметров  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $Q_M$ ,  $Y_{11}^E$  (без формирования участков их постоянства) и симбатность поведения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  и  $\delta$  (рис. 9, b, наклонные пунктирные линии). Первая вызвана большим числом возможных направлений вектора спонтанной поляризации в  $Rh$ -фазе, чем в  $T$ -фазе (8 и 6 соответственно [35]) и низким значением  $\delta$ , что определяет повышенную подвижность (безынерционность) и сегнетомягкость  $Rh$ -составов и, как следствие, скачкообразные изменения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ,  $Q_M$ ,  $Y_{11}^E$  (рис. 8 и 9, b). Вторая определяется зависимостью электрофизических свойств не только от спонтанной деформации кристаллической ячейки  $\delta$ , но и от степени доменных переориентаций, отличных от 180-градусных, совершенных в процессе поляризации керамики, выражаемой структурным параметром  $\eta$ , максимальным именно в этой фазе (кривая  $\eta(x)$  на рис. 11 по данным [35] для ТР многокомпонентных систем на основе ЦТС). Косвенным отражением поведения  $\eta$  является зависимость  $\Delta\epsilon/\epsilon(x)$  ( $\Delta\epsilon = (\epsilon/\epsilon_0 - \epsilon_{33}^T/\epsilon_0)/\epsilon/\epsilon_0$ ), характеризующая изменения диэлектрической проницаемости исследованных ТР в процессе поляризации (штриховая кривая  $\Delta\epsilon/\epsilon(x)$  на

рис. 11 практически повторяет ход зависимости  $\eta$  от  $x$ ), которая используется при анализе свойств и других систем ТР [38,39]. При малых  $\delta$  ( $Rh$ -фаза) вклад  $\eta$  в формирование электрофизических свойств становится определяющим, а поскольку  $\eta \sim 1/\delta$ , это и объясняет одинаковость поведения  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(x)$  и  $\delta(x)$ .

Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости  $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0) = f(E)$  ТР системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  для каждой из рассмотренных в настоящей работе симметричных фаз ( $R, Rh, T$ ), приведенные на рис. 12, свидетельствуют об изменении характера поведения диэлектрических свойств при воздействии постоянного смещающего поля в зависимости от фазового состава ТР. Так, в  $R$ -фазе указанные зависимости имеют практически ли-



**Рис. 12.** Зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов твердых растворов системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  от напряженности постоянного электрического поля, характерные для фаз  $R, Rh, T$ .

нейный безгистерезисный вид, свойственный антисегнетоэлектрику  $\text{PbZrO}_3$  и ТР вблизи него. В  $Rh$ -фазе кривые приобретают вид симметричных петель — „бабочек“ — с небольшим гистерезисом, обусловленным инерционностью ТР, испытывающих фазовые переходы, близкие к переходам первого рода. Уменьшение гистерезисных явлений наблюдается для ТР, испытывающих фазовые переходы, близкие к переходам второго рода ( $x > 0.30$ ). Для ТР в окрестности МФП  $Rh \rightarrow T$  (в интервале  $0.465 \leq x \leq 0.50$ ) характерны асимметричные зависимости  $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0) = f(E)$  с максимальными значениями  $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\max}$  при увеличении положительных значений  $E$ , зависящими от концентрации компонентов. Экстремум зависимостей  $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0)_{\max} = f(x)$  приходится на центр МО ( $x = 0.48$ ). В  $T$ -фазе в интервале  $0.58 \leq x \leq 0.775$  кривые  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = f(E)$  линейны, практически безгистерезисны и не зависят от  $x$ , что обусловлено повышенной сегнетожесткостью соответствующих ТР.

Наблюдаемые эффекты в интервале  $0.06 \leq x \leq 0.48$  объясняются изменением доменной структуры ТР [40,41]: вкладом в диэлектрическую проницаемость колебаний доменных стенок, эффектами механического „зажатия“  $180^\circ$  доменов, анизотропией при переориентации  $90^\circ$  доменов. При увеличении смещающего электрического поля на начальном участке реверсивная диэлектрическая проницаемость возрастает за счет исчезновения  $180^\circ$  доменных стенок (снимается механическое зажатие доменов). Снижение  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  при дальнейшем возрастании поля обусловлено  $90^\circ$  переключениями в силу существующей анизотропии диэлектрической проницаемости. Для обратного хода при изменении знака электрического поля рост  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  происходит за счет возвращения  $90^\circ$  доменов в первоначальное положение, при дальнейшем увеличении и достижении коэрцитивного поля переполаризация происходит за счет образования антипараллельных  $180^\circ$  доменов, что приводит к уменьшению  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты.

1. Построена полная фазовая  $x-T$ -диаграмма ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) системы  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  в интервале  $0 \leq x \leq 1.00$ , включающая два симметричных фазовых перехода ( $R \rightarrow Rh, Rh \rightarrow T$ ) и односимметричные области со сменяющимися друг друга фазовыми состояниями и областями их сосуществования, обусловленными реальной структурой ТР.

2. Разработан феноменологический подход к описанию поведения однородного параметра деформации в окрестности морфотропного фазового перехода, выводы которого согласуются с экспериментальными данными.

3. Установлено, что изменения электрофизических свойств ТР имеют немонотонный, скачкообразный характер с различным вкладом в их формирование спонтанной деформации, приоритетной в  $T$ -области, и доменных переориентаций, отличных от  $180^\circ$ -градусных, преобладающих в  $Rh$ -фазе.

4. Обнаружен различный характер изменений мультифрактальных параметров микроструктуры керамических объектов при образовании кластеров новой фазы, возникновении новых ФС, в ОСФС и в области МФП. Выявлено усиление роли дефектов как концентраторов механических напряжений в  $T$ -области системы.

5. Показано, что поведение реверсивной диэлектрической проницаемости при воздействии постоянного смещающего поля для каждой из рассмотренных симметричных фаз ( $R, Rh, T$ ) обусловлено фазовым состоянием ТР.

Полученные результаты целесообразно использовать при интерпретации закономерностей формирования макроскопических свойств керамики на основе системы ЦТС.

Авторы выражают благодарность В.П. Сахненко за помощь в разработке феноменологического подхода к описанию поведения однородного параметра деформации в окрестности морфотропного фазового перехода.

#### Список литературы

- [1] B. Noheda. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **6**, 27 (2002).
- [2] Н.Г. Леонтьев, Е.Г. Фесенко, В.Г. Смотраков. ФТТ **25**, 1958 (1983).
- [3] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков. ФТТ **28**, 324 (1986).
- [4] Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, С.Г. Шмалько, А.Т. Козаков. Кристаллография **32**, 1049 (1987).
- [5] В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко. ФТТ **31**, 156 (1989).
- [6] V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, E.G. Fesenko. Ferroelectrics **110**, 137 (1990).
- [7] A.H. Meitzler. Ferroelectrics **11**, 503 (1975).
- [8] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
- [9] 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. Андриюшина. ФТТ **50**, 1469 (2008).
- [10] 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. Андриюшина. ФТТ **51**, 958 (2009).
- [11] 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.
- [12] Ю.Д. Третьяков. Химия нестехиометрических окислов. Изд-во МГУ, М. (1974). 364 с.
- [13] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физматлит, М. (1961). 604 с.
- [14] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
- [15] Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, Москва–Ижевск (2001). 116 с.

- [16] В.В. Титов, С.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина. Изв. РАН. Сер. физ. **69**, 1046 (2005).
- [17] В.В. Титов, С.В. Титов, Л.А. Резниченко. Физ. мезомеханика **7**, спец. вып. (Ч. 1), 275 (2004).
- [18] В.В. Ерёмкин, В.Г. Смотраков, Е.С. Цихоцкий, В.А. Алёшин, Е.Г. Фесенко. Неорган. материалы **23**, 284 (1987).
- [19] Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Кристаллография **23**, 94 (1978).
- [20] С.В. Титов, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, О.Н. Разумовская, С.И. Шевцова, Е.М. Кузнецова. Письма в ЖТФ **26**, 18, 9 (2000).
- [21] J. Ricote, D.L. Corcer, R.W. Whatmore, S.A. Impey, A.M. Glazer, J. Dec, K. Roleder. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 1767 (1998).
- [22] А.А. Добриков, О.В. Преснякова. Неорган. материалы **17**, 2239 (1981).
- [23] D.L. Corcer, A.M. Glazer, R.W. Whatmore, A. Stallard, F.J. Fauth. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 6251 (1998).
- [24] B. Noheda, J.A. Gonzalo, M. Hagen. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3959 (1999).
- [25] G.A. Rossetti, Jr., A. Navrotsky. Solid State Chem. **144**, 188 (1999).
- [26] A.M. Glazer, S.A. Mabud. Acta Cryst. **34**, 1065 (1978).
- [27] B. Ravel, E.A. Stern. J. Phys. IV (France) **7**, C2-1223 (1997).
- [28] K. Sato, T. Miyanaga, S. Ikeda, D. Diop. Phys. Scripta. **115**, 359 (2005).
- [29] С.В. Титов, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, В.Г. Власенко, А.Т. Шуваев, С.И. Дудкина, А.Н. Клевцов. Неорган. материалы **37**, 849 (2001).
- [30] А.А. Dobrikov, O.V. Presnyakova, V.I. Zaitsev, V.V. Prisedskii, G.F. Panko. Krist. Tech. **15**, 207 (1980).
- [31] Ч. Коулсон. Валентность. Мир, М. (1965). 420 с.
- [32] И. Нарай-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Изд-во АН Венгрии, Будапешт (1969). 504 с.
- [33] G. Burns, V.A. Scott. Phys. Rev. Lett. **25**, 17, 1191 (1970).
- [34] M.V. Kelman, P.C. McIntyre, V.C. Gruverman. J. Appl. Phys. **94**, 5210 (2003).
- [35] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов н/Д (1983). 156 с.
- [36] Е.И. Бондаренко, В.Д. Комаров, Л.А. Резниченко, В.А. Чернышков. ЖТФ **58**, 1771 (1988).
- [37] А.В. Турик. Кристаллография **26**, 171 (1981).
- [38] Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.С. Иванова, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, Е.Г. Фесенко. Неорган. материалы **21**, 282 (1985).
- [39] Е.Г. Фесенко, Л.А. Резниченко, Л.С. Иванова, О.Н. Разумовская, А.Я. Данцигер, Л.А. Шилкина, Н.В. Дергунова. ЖТФ **55**, 601 (1985).
- [40] А.В. Турик, Е.Н. Сидоренко, В.Ф. Жестков, В.Д. Комаров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **34**, 2590 (1970).
- [41] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.