

06,11

Уточненная фазовая картина ромбоэдрической области $x-T$ -диаграммы системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ и особенности диэлектрических спектров ее твердых растворов

© А.А. Павелко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина, И.Н. Андриюшина, Ю.И. Юрасов, К.П. Андриюшин, О.Н. Разумовская

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

E-mail: aapavelko@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2015 г.)

Уточнены границы фазовых состояний твердых растворов в ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) и линия фазового $R3c \rightarrow R3m$ перехода на основании детальных (с малым концентрационным шагом) высокотемпературных ($25 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$) исследований структурных характеристик и частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных керамических образцов. Показано, что в диапазоне $0.07 \leq x \leq 0.20$ линия перехода практически совпадает с общепринятой, а в интервале $0.20 \leq x \leq 0.36$ отличается от нее немонотонным поведением, в соответствии с границами фазовых состояний и областями сосуществования последних. Определена линия перехода из области сосуществования R - и Rh_1 -фаз, находящихся в кластеризованном состоянии, в однофазную — Rh_1 в интервалах концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур ($200-250$) $^\circ\text{C}$. Представлена полная фазовая $x-T$ -диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. Изучены дисперсионные спектры твердых растворов при вариации частоты измерительного электрического поля в интервале (25–106) Hz и установлена их корреляция с особенностями фазовой картины.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (темы №№ 1927 (213.01-11/2014-21), 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К), Соглашение № 14.575.21.0007 (ФЦП).

1. Введение

Несмотря на то, что первые публикации, посвященные изучению твердых растворов (ТР) системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), появились в 1952–1953 годах [1–4], исследованию их кристаллической структуры и электрофизических параметров и в настоящее время уделяется большое внимание из-за востребованности этих объектов для разработки высокоэффективных материалов различного пьезотехнического назначения. Фазовая $x-T$ -диаграмма (ФД) системы, представленная в [4] для поликристаллических ТР, включала следующие фазы: сегнетоэлектрические (СЭ) (ромбоэдрическую (Rh) и тетрагональную (T)) и антисегнетоэлектрические (вблизи PbZrO_3 — ромбическую (R) и (T) в окрестности перехода в параэлектрическое (ПЭ) состояние). В [5] впервые был обнаружен переход из низкотемпературной Rh ($R3c$)-фазы в высокотемпературную Rh ($R3m$)-фазу по аномалиям на температурных зависимостях диэлектрических, пьезоэлектрических свойств и теплового расширения керамики состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5$ с $x = 0.06$. Здесь же построена ФД системы в интервале $0.04 \leq x \leq 0.15$. Наличие перехода $R3c \rightarrow R3m$ позже было подтверждено в ряде других работ, например, [6–8]. Так, в [6] для ТР с $x = 0.07$, модифицированного Nb и Sn, наибольшее изменение в области перехода продемонстрировала температурная зависимость частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной мо-

ды колебаний поляризованных образцов, f_r . В [7] при изучении ТР состава $0.65\text{PbZrO}_3-0.35\text{PbTiO}_3$, модифицированного La, была выявлена аномалия на температурной зависимости продольной скорости звука. В [8], основываясь на температурных зависимостях диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик двух ТР системы с $x = 0.05$ и $x = 0.25$, допированных 1 mol% Nb_2O_5 , установлено изменение характера $R3c \rightarrow R3m$ -перехода, выражающееся в практически полном исчезновении аномалий макрооткликов с ростом температуры в образце с $x = 0.25$. В [9] нейтронографически было подтверждено наличие $R3c \rightarrow R3m$ -перехода при изучении ТР с $x = 0.10$. В [10] авторы по литературным данным и по результатам собственных исследований керамических ТР построили консолидированную ФД системы, которая являлась общепринятой в течение почти 35 лет и включала, помимо фаз, приведенных в [4], переход $R3c \rightarrow R3m$ в Rh -области в интервале $0.05 \leq x \leq 0.36$. Значительно позже в [11] по данным рентгенографического исследования монокристаллов построена ФД этой системы и показано, что линия $R3c \rightarrow R3m$ -перехода совпадает с результатами, приведенными в [10] для керамических образцов. В [12] и недавно опубликованной работе [13] авторами на образцах, приготовленных нашей группой [14–16], на основе синхронных исследований температурных зависимостей пиро- и диэлектрических свойств керамик системы с $0.06 \leq x \leq 0.35$ [12] и $0.07 \leq x \leq 0.24$ [13] предпринята

попытка воспроизвести фрагмент ФД в Rh -области. Показано, что линия $R3c \rightarrow R3m$ -перехода согласуется в интервале $0.06 \leq x \leq 0.15$ с данными [11], а при $x > 0.15$ имеют место заметные отклонения температур перехода от полученных на монокристаллах. Обращает на себя внимание тот факт, что на всех перечисленных ФД отсутствуют экспериментальные точки, отвечающие $R3c \rightarrow R3m$ -переходу в интервале $0.25 < x < 0.30$, что мы связываем с усилением роли дефектной ситуации, развивающейся в ТР по мере обогащения системы титаном [17].

В [18] методами просвечивающей электронной микроскопии выше линии $R3c \leftrightarrow R3m$ -перехода в области, богатой Zr (до $x = 0.15$), установлено присутствие локально упорядоченных вращений кислородных октаэдров M -типа. Авторами показано, что $R3m$ -фаза теряет способность к такому типу поворотов по мере увеличения концентрации Ti в системе, однако четкой границы их исчезновения определено не было. Такая граница была установлена в [19] по аномалиям динамической упругой податливости. Авторы интерпретируют ее как переход в область существования изначально разупорядоченных поворотов октаэдров перед формированием конечной низкотемпературной ($R3c$) Rh -фазы.

Нами по результатам изучения кристаллической структуры и электрофизических свойств керамик системы в интервале концентраций $0.00 \leq x \leq 1.00$ и температур $25 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ построена фазовая $x-T$ -диаграмма с учетом реальной структуры ТР [17,20–22]. Последняя обусловлена существованием доменных и межфазных границ, кластеров новых фаз и протяженных планарных дефектов, возникающих из-за переменной валентности Ti, провоцирующей образование, накопление, упорядочение кислородных вакансий и исключение их кристаллографическим сдвигом. В результате оказалось, что фазовая картина включает в себя не только общеизвестные фазы и области морфотропных фазовых переходов (ОМФП), но и фрагменты ФД внутри односимметричных полей с различными фазовыми состояниями (ФС), ТР которых характеризуются отличающимися, но очень близкими параметрами ячейки в областях их сосуществования (ОСФС). Однако, высокотемпературные рентгенографические эксперименты, по результатам которых в [17] построена ФД, были проведены с большим концентрационным шагом, чем исследования при комнатной температуре в [21], что привело к несоответствию в определении ФС некоторых ТР из Rh -области. Кроме того, оказалось невозможным однозначно определить положение линии $R3c \rightarrow R3m$ -перехода. Так как сверхструктурные отражения на рентгенограммах отсутствовали, температуры перехода, T_i , определялись нами по точкам изменения наклона зависимостей углового параметра $\alpha(T)$ и объема $V(T)$ перовскитной ячейки. Однако, эти зависимости не имели четких точек изменения наклона, что затруднило корректное определение T_i и привело к большому разбросу их значений. Основываясь на вышеизложенных соображениях, достоверно

подтвердить присутствие дополнительных структурных перестроек в $R3m$ -фазе нам также не удалось, в связи с чем уточнение положения известной и подтверждение недавно открытой линий ротационных переходов в Rh -области ФД потребовало дополнительных исследований с привлечением других методов. С учетом данных работ [5–8] нами были использованы высокотемпературные измерения f_r .

Появление новой информации о переходах, связанных с изменением характера вращений кислородных октаэдров, а также степени их упорядочения, требует всестороннего и тщательного рассмотрения. Кроме того, изучение фазового перехода (ФП) $R3c \rightarrow R3m$ ранее проводилось разными исследовательскими группами либо на отдельных образцах, либо на ТР различного состава, химически отличающегося от чистой системы PZT, либо с использованием большого концентрационного шага или в ограниченном интервале концентраций. Поэтому корректное (с малым концентрационным шагом, на одновременно изготовленных в одинаковых условиях образцах) уточнение линий ротационных переходов представляется актуальным, что и стало одной из целей настоящей работы, наряду с уточнением фазовой картины в Rh -области и установлением корреляций диэлектрических свойств ТР в широком интервале температур и частот с особенностями полученной ФД.

2. Объекты. Методы получения и исследования образцов

Состав рассматриваемых ТР отвечает формуле $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$). ТР изучены с исследовательским концентрационным шагом $\Delta x = 0.01$ в интервалах $0.00 \leq x \leq 0.04$, $0.07 \leq x \leq 0.12$, $0.30 \leq x \leq 0.42$ и $0.52 \leq x \leq 0.57$; в интервале $0.04 < x \leq 0.065$ — с шагом $\Delta x = 0.0025$; в интервале $0.42 < x < 0.52$ — с шагом $\Delta x = 0.005$; 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 двухстадийным твердофазным синтезом и последующим спеканием по обычной керамической технологии с использованием технологических регламентов, подробно описанных в [23].

Высокотемпературные исследования кристаллической структуры выполнялись методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП-1 (фокусировка по Брэггу–Брентано, $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение). Параметры перовскитной ячейки рассчитывались по стандартной методике [24]. Относительные погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных, $\delta a = \delta b = \delta c = \pm 0.05\%$; угловых, $\delta \alpha = \pm 0.05\%$; объема, $\delta V = \pm 0.07\%$.

Измерения частот резонанса, f_r , радиальной моды колебаний ТР в интервале температур ($25-400$) $^\circ\text{C}$ проводили методом резонанса-антирезонанса на поляризованных образцах с помощью прецизионного LCR-метра

Agilent E4980A в автоматическом режиме [25]. Погрешность измерения f_r не превышала $\pm 0.25\%$, температуры — ± 1 К.

Высокотемпературные диэлектрические спектры (зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, и тангенса угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg} \delta$, в широком интервале температур и частот) изучали на неполяризованных образцах ТР при помощи специального стенда, сконструированного в НИИ физики ЮФУ с использованием измерителя иммитанса E7-20 [26]. Исследования проводили в автоматическом режиме в интервале температур $(25-700)^\circ\text{C}$ и в частотном диапазоне $(25-10^6)$ Hz. Глубина дисперсии в точке ФП в ПЭ-фазу, $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m$, рассчитывалась по формуле $\Delta(\varepsilon/\varepsilon_0)_m = [(\varepsilon/\varepsilon_0)_{25\text{Hz}} - (\varepsilon/\varepsilon_0)_{1\text{MHz}}]$. Погрешность измерений вышеуказанных параметров не превышала $\pm 3\%$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенографические исследования ТР *Rh*-области в интервале $0.07 < x \leq 0.36$ показали следующую локализацию ФС и ОСФС при комнатной температуре: ТР являются однофазными в интервалах $0.07 < x \leq 0.20$ (ФС *Rh*₁), $0.22 < x \leq 0.24$ (ФС *Rh*₂), $0.30 < x \leq 0.34$ (ФС *Rh*₃) и $0.35 < x \leq 0.39$ (ФС *Rh*₄), ОСФС расположены в интервалах $0.20 < x \leq 0.22$ (*Rh*₁ + *Rh*₂), $0.24 < x \leq 0.30$ (*Rh*₂ + *Rh*₃) и $0.34 < x \leq 0.35$ (*Rh*₃ + *Rh*₄) (рис. 1).

Как отмечалось выше, температура *R3c* → *R3m*-перехода определялась по точкам изменения наклона зависимостей $\alpha(T)$ и $V(T)$, что в керамических ТР, в отличие от монокристаллов, привело к разбросу значений T_r . В качестве иллюстрирующих на рис. 2 приведены эти зависимости для ТР с $x = 0.10, 0.12, 0.14, 0.20, 0.24$ и 0.30 . Видно, что при $x = 0.10, 0.12$ $V(T)$ изменяется куполообразно, а $\alpha(T)$ имеет две точки изменения наклона, одна из которых находится в области *R3c* → *R3m*-перехода, вторая — вблизи перехода в *C*-фазу. При $x \geq 0.14$ характер зависимостей $V(T)$ и $\alpha(T)$ резко меняется — обе увеличиваются скачкообразно. Рассмотренные примеры демонстрируют неоднозначность в определении линии *R3c* → *R3m*-перехода, что и определило необходимость проведения высокотемпературных измерений f_r .

Полученные в настоящей работе зависимости $f_r(T)$ ТР системы представлены на рис. 3, 4. Видно, что $f_r(T)$ ТР с $0.08 \leq x \leq 0.12$ имеют аномалии в областях $(80-150)^\circ\text{C}$ (I на рис. 3) и $(220-250)^\circ\text{C}$ (II на рис. 3). Зависимости $f_r(T)$ остальных ТР имеют только одну аномалию в низкотемпературной области, соответствующей переходу *R3c* → *R3m* (рис. 4). По мере увеличения температуры все исследованные ТР демонстрируют схожий характер поведения $f_r(T)$: монотонное уменьшение f_r , и рост f_r в области аномалии. При

увеличении концентрации титана характер изменения $f_r(T)$ в области *R3c* → *R3m*-перехода различен для ТР с $0.05 \leq x \leq 0.20$ и $0.20 < x \leq 0.36$. В первом концентрационном интервале $f_r(T)$ испытывают более резкие изменения, во втором — с ростом x наблюдается постепенное сглаживание, уширение и появление плато на зависимостях $f_r(T)$.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости температур минимума, T_{L1}, T_{H1} , максимума, T_{L2}, T_{H2} , их средних значений, \bar{T}_L, \bar{T}_H , соответствующих низко- и высокотемпературным аномалиям зависимостей $f_r(T)$, а также величин $\Delta T_L = T_{L2} - T_{L1}$, $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$ и $\Delta f_{rL}, \Delta f_{rH}$, характеризующих соответственно протяженность (по температуре) ротационных переходов, и изменение f_r в области аномалий в каждом конкретном ТР. На рисунке видно, что в интервале $0.05 \leq x \leq 0.14$ $T_{L1}, T_{L2}, \bar{T}_L$ увеличиваются практически линейно и симбатно, достигая максимумов при $x = 0.16$, а в интервале $0.16 < x \leq 0.36$ с ростом x уменьшаются ступенчато с замедлением как вблизи границ перехода от одного ФС к другому, так и внутри ФС. Поскольку измерения f_r как при T_{L1} , так и при T_{L2} проходили в одинаковых условиях, объяснение особенностей изменения последних должно быть дано с точки зрения физической природы *R3c* → *R3m*-перехода. Как отмечается в [27], в *R3c*-фазе происходит подавление подвижности сегнетоэлектрических доменов за счет взаимодействия октаэдрических антифазных границ с не 180-градусными доменными стенками, вносящими значительный вклад в пьезоэлектрический отклик. Поскольку данный эффект не связан с изменением параметров *Rh*-ячейки, увеличение пьезоэлектрического отклика за счет постепенного освобождения доменных стенок по мере протекания *R3c* → *R3m*-перехода происходит плавно, так как смена ФС в этой же области температур не оказывает существенного влияния на данный процесс. В то же время усиление пьезоэлектрических свойств в *R3m*-фазе делает величину f_r чувствительной к фазовым превращениям, с чем, вероятно, связаны неопределенность в выборе температуры T_{L2} и, как следствие, ступенчатый вид ее зависимости от x . Чтобы лучше понять возможную природу описанных выше явлений, проведем анализ изменений параметра ΔT_L .

Зависимость $\Delta T_L(x)$ по характеру поведения можно разбить на пять участков. При $0.05 < x \leq 0.12$ величина ΔT_L минимальна и практически постоянна с незначительным увеличением до $x = 0.09$ и ступенькой в интервале $0.09 < x < 0.10$ (участок I на рис. 5). В интервале $0.12 < x \leq 0.18$ ΔT_L формирует куполообразный максимум с наибольшим значением при $x = 0.16$ (II), в интервале $0.18 < x \leq 0.30$ — растет до максимального значения при $x = 0.30$ (III). Далее ΔT_L уменьшается до $x = 0.31$ и остается постоянной при $x = 0.31 - 0.34$ (IV), после чего резко падает (V), достигая первоначальных (в I) значений. Наблюдаемое изменение ΔT_L хорошо коррелирует со структурной эволюцией в этой части ФД системы. В области I

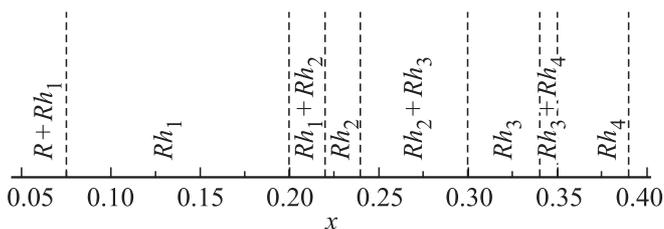


Рис. 1. Фрагмент фазовой x - T -диаграммы реальных твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в концентрационном интервале $0.07 \leq x \leq 0.36$ (изотермический разрез $T = 25^\circ\text{C}$).

увеличение ΔT_L в интервале $0.05 \leq x \leq 0.09$ связано с сосуществованием Rh - и R -фаз как в явном виде (до $x = 0.065$), так и на уровне кластеров последней. Ступенька ΔT_L вызвана исчезновением кластеров R фазы ($0.09 \leq x \leq 0.10$) [23]. В интервале $0.10 \leq x \leq 0.12$, как показано в [23], изменения структуры имеют локальный характер, поэтому ΔT_L здесь постоянна. Отсутствие резких изменений ΔT_L в области I обусловлено тем, что в фазах R и Rh смещения сегнетоактивных ионов Pb^{2+} направлены одинаково, вдоль осей $\langle 110 \rangle$ [28]. Изменение ΔT_L в II объясняется появлением при $x = 0.12$ кластеров T фазы [23], препятствующих переходу, и, как следствие,

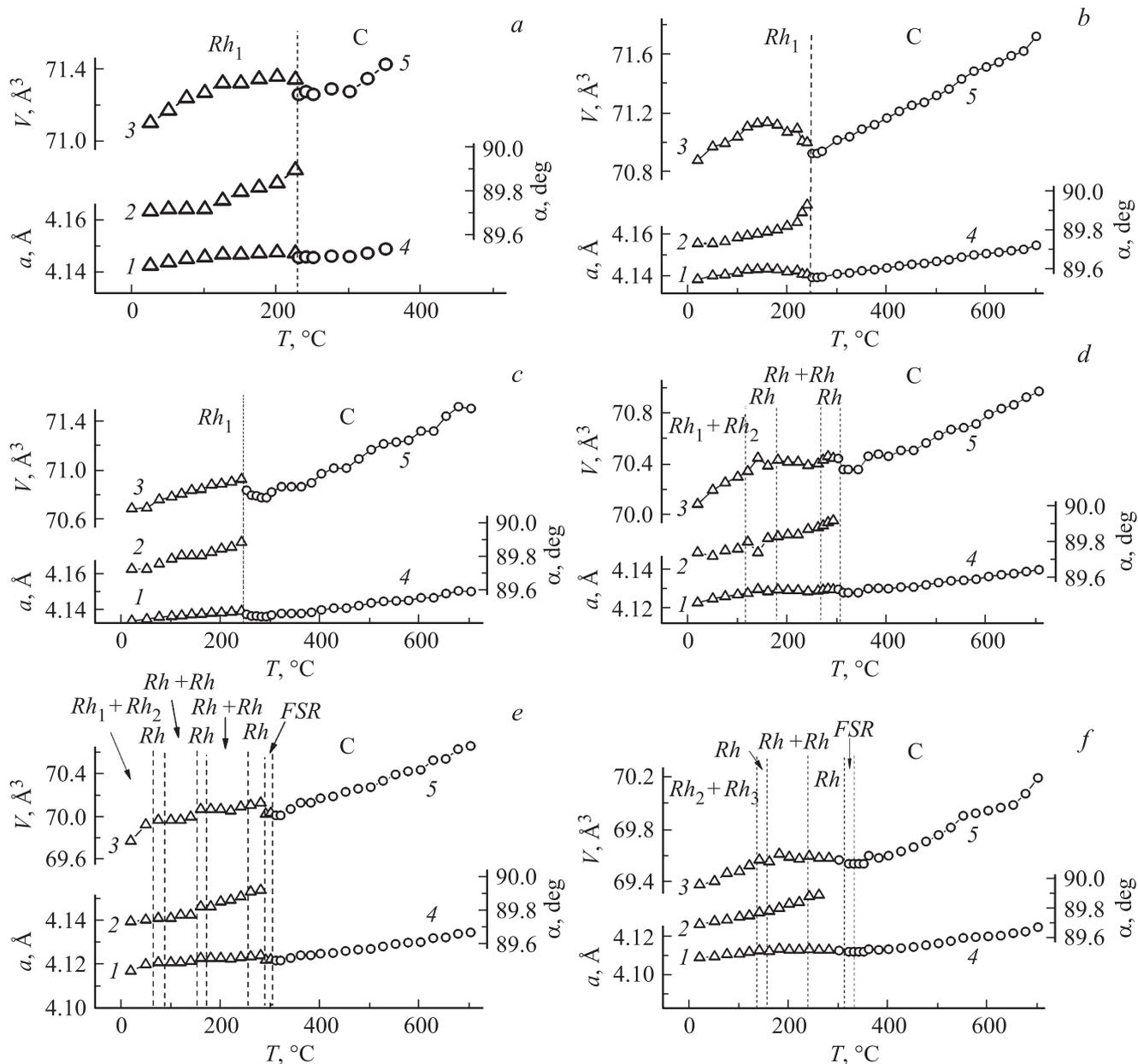


Рис. 2. Зависимости от температуры параметров перовскитной ячейки твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.10$ (a), 0.12 (b), 0.14 (c), 0.20 (d), 0.24 (e), 0.30 (f): 1, 2, 3 — a , α , V Rh -фазы, 4, 5 — a , V C -фазы соответственно.

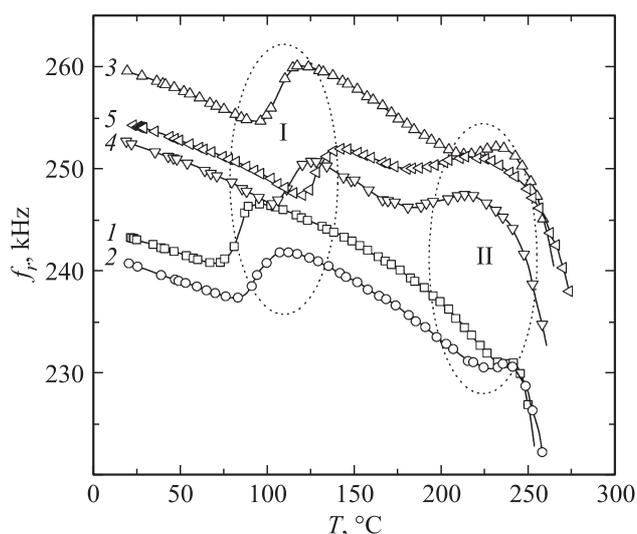


Рис. 3. Зависимости от температуры частот пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r , твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ с $x = 0.08$ (1), 0.09 (2), 0.10 (3), 0.11 (4), 0.12 (5) (измерения в режиме нагрева).

„размывающих“ его; в III — чередой последовательно возникающих ФС и областей их сосуществования, в определенной мере, также создающих „препятствия“ (дополнительные межфазные границы) для осуществления перехода; резким увеличением смещения Ti при $x = 0.30$ [29]; в IV, V — кристаллизацией однофазных (Rh_3 , Rh_4) областей, в которых, как отмечено выше, протяженность перехода резко сужается и может оставаться постоянной (IV). Наличие в Rh -области при $x \geq 0.14$ трех типов смещений сегнетоактивных ионов Pb^{2+} и Ti^{4+} — в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ [28,30] и изменение их плотности с ростом x приводит к возрастанию степени структурного беспорядка. Области с однотипными смещениями ионов с большой плотностью имеют разную симметрию и отделены друг от друга межфазными границами. Как видно, чрезвычайная пространственная неоднородность структуры ТР накладывает свой отпечаток на характер изменения ΔT_L . Параметр Δf_{rL} является более чувствительным к структурным перестройкам, чем ΔT_L . На рис. 5 видно, что максимум Δf_{rL} совпадает с максимумом ΔT_L при $x = 0.16$, но

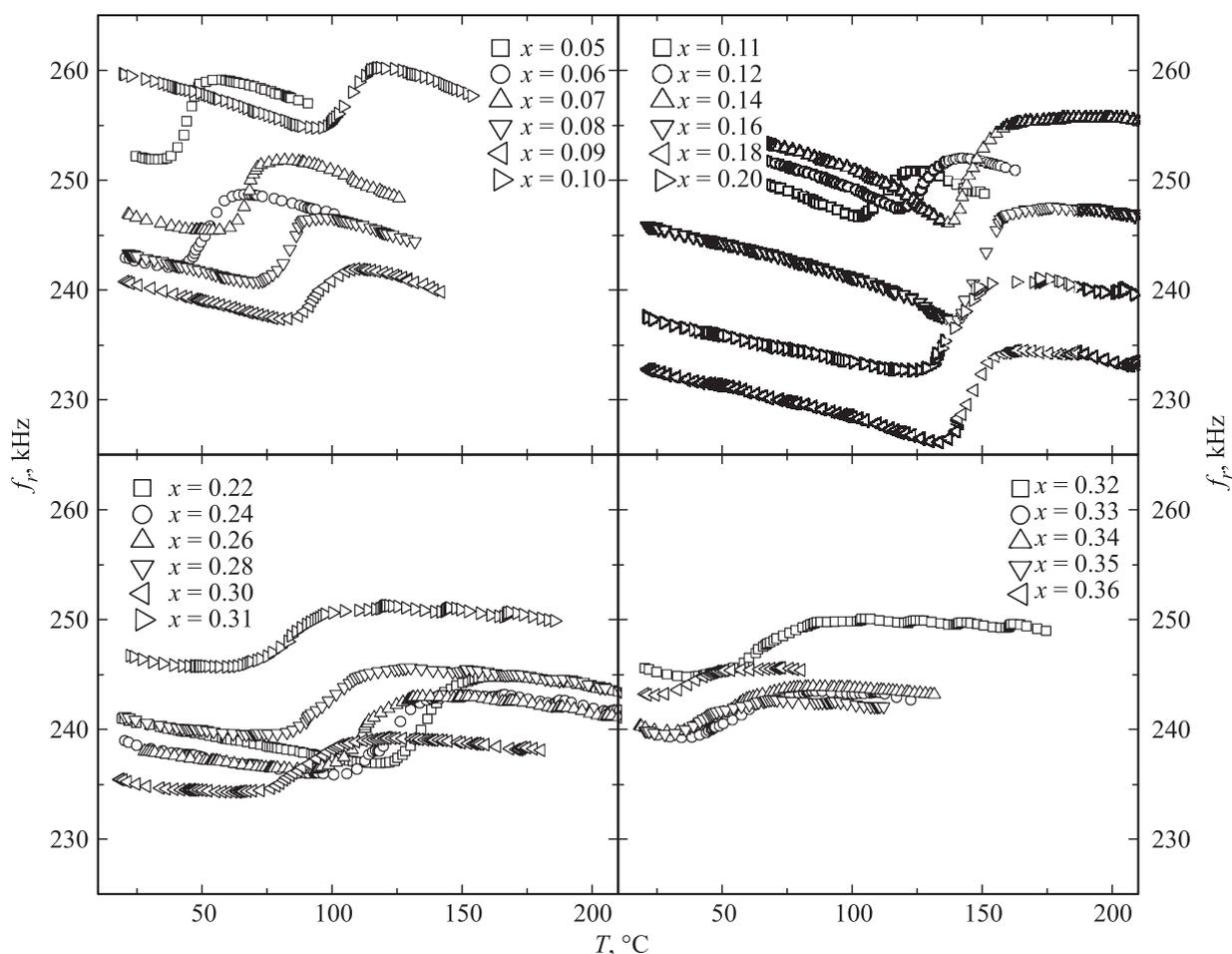


Рис. 4. Зависимости от температуры частот пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r , твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, измеренных в области $R3c \rightarrow R3m$ -перехода (измерения в режиме нагрева).

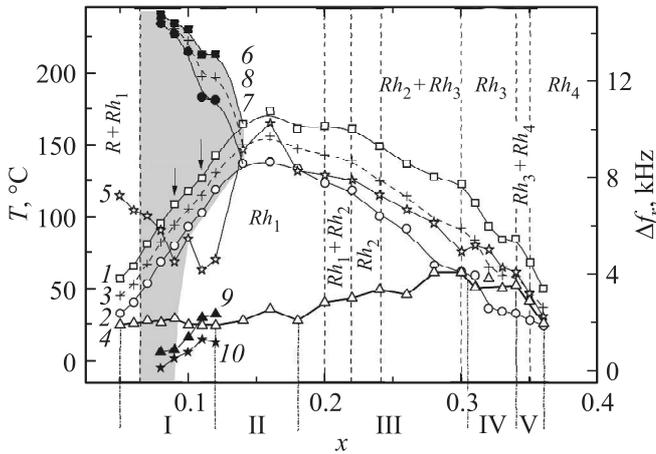


Рис. 5. Зависимости от x температур минимума, T_{L1} (2), T_{H1} (7), максимума, T_{L2} (1), T_{H2} (6), их средних значений, \bar{T}_L (3), \bar{T}_H (8), соответствующих низко- и высокотемпературным аномалиям на кривых $f_r(T)$, величин $\Delta T_L = T_{L2} - T_{L1}$ (4), $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$ (9) и Δf_{rL} (5), Δf_{rH} (10), соответствующих разнице значений f_r при температурах T_{L2} и T_{L1} , T_{H2} и T_{H1} . Затенена область сосуществования R - и Rh_1 -фаз в кластеризованном состоянии.

более выражен, а при $0.09 \leq x \leq 0.11$, где изменение структуры происходит на уровне кластеров, $\Delta f_{rL}(x)$ имеет два четких минимума, в то время как зависимость $\Delta T_L(x)$ при этих концентрациях меняется незначительно. Отметим, что минимумам $\Delta f_{rL}(x)$ соответствуют едва заметные точки перегиба на кривой $T_{L2}(x)$.

Высокотемпературная аномалия зависимостей $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$, вероятно, обусловлена переходом из двухфазной $R + Rh_1$ -области в однофазную — Rh_1 . Значение $\Delta T_H = T_{H2} - T_{H1}$, минимальное при $x = 0.08 - 0.10$, аналогично наблюдаемому при переходе $R3c \rightarrow R3m$, и резко увеличивается в ТР с $x = 0.11, 0.12$. Казалось бы, удаление от ПЭ \rightarrow СЭ-перехода вглубь однофазной Rh_1 -области должно приводить к уменьшению ΔT_H вследствие исчезновения границ между C - и Rh_1 -фазами. Однако имеет место обратный эффект, что можно объяснить появлением кластеров T -фазы при более низких концентрациях титана в высокотемпературной области по сравнению с комнатной температурой. В пользу этого указывает и поведение $\Delta f_{rH}(T)$. Действительно, в области $R3c \rightarrow R3m$ -перехода Δf_{rL} с ростом x уменьшается до тех пор, пока не появляются кластеры T -фазы, после чего начинается ее стремительный рост. В области второй аномалии Δf_{rH} сразу растет, достигая максимума при $x = 0.11$. Высокая температура, близость к СЭ \rightarrow ПЭ-переходу и своеобразная морфология области перехода $Rh \rightarrow T(MR_2)$ с сильным загибом в Rh -фазу активизируют процессы образования T -кластеров и интенсифицируют их эволюцию. В работе [18] показано, что в ТР с $x = 0.10$ при 100°C появляются сверхструктурные рефлексы $1/2\{110\}$, свойственные R симметрии [31], а при $x = 0.15$ эти сверхструк-

турные рефлексы появляются в интервале температур ($165 - 190$) $^\circ\text{C}$. Это позволяет нам выделить на рис. 5 и на ФД всю область сосуществования R - и Rh_1 -фаз в кластеризованном состоянии.

Сложный мезоскопический узор фрагмента ФД системы при $x > 0.14$, безусловно, связан с формированием области морфотропного $Rh \rightarrow T$ ФП (MR_2), приближение к которому со стороны Rh -области происходит через возникновение и развитие ряда структурных образований: кластеров (T [23] и, возможно, моноклинной (M)-фаз), фазовых состояний, M -фазы с пр.гр Cm , являющейся подгруппой $P4mm$ и $R3m$, — структурным мостом между Rh ($R3m$)- и T ($4mm$)-фазами через общий элемент симметрии — зеркальную плоскость (m) [32]. Относительно появления ФС можно сделать следующее предположение. В [33] на примере ТР из морфотропной области системы PZT показано, что изменение симметрии при фазовом переходе происходит вследствие поворота плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС), которые образуются в процессе исключения упорядоченных кислородных вакансий. При возрастании x количество последних увеличивается из-за переменной валентности титана. Повороты ПКС не могут происходить одновременно во всем объеме, а только по мере накопления кислородных вакансий, поэтому в односимметричных полях ФД появляются концентрационные интервалы, в которых одновременно присутствуют фазы одной симметрии с близкими параметрами ячейки, то есть ОСФС.¹

Сочетание указанных различных типов несовершенств, формирующихся как в процессе образования объектов и усложнения их химического состава, так и во время предшествующих ФП, порождает сложное распределение упругих и электрических сил, в поле которых и происходит $R3c \rightarrow R3m$ -переход в ТР с $x > 0.14$. Это сказывается на скорости распространения звуковой волны, степени ее рассеяния и является определяющим фактором в формировании наблюдаемых зависимостей, поскольку скорость звука $V_1^E \sim f_r$.

Полная фазовая $x-T$ -диаграмма ($25 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$, $0.00 \leq x \leq 1.00$) системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, уточненная в настоящей работе, приведена на рис. 6. В дополнение к определенной нами линии перехода $R3c \rightarrow R3m$, в высокотемпературной области показана линия перехода, происходящего на уровне кластеров из двухфазного состояния ($R + Rh_1$) в однофазное (Rh_1). Кроме того, на ФД показана затененная область, в которой сосуществуют R - и Rh_1 -фазы в кластеризованном состоянии. Помимо рассмотренных особенностей, следует отметить

¹ TiO_2 — рутил, один из структурообразующих оксидов, относится к бесконечно-адаптивным структурам [34]. Особенностью таких структур является то, что ПКС меняется непрерывно, поворачиваясь в своей собственной зоне от одного устойчивого направления к другому. „В гомологическом ряду $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ кристаллографический сдвиг имеет место в плоскостях $(\bar{1}21)$ для $n < 10$ и $(\bar{1}32)$ для $n > 16$. Отличительной структурной особенностью составов, для которых $n = 10 - 14$, является то, что плоскость $(\bar{1}21)$ непрерывно проходит от $(\bar{1}21)$ до $(\bar{1}32)$ через все возможные ориентации“ [34].

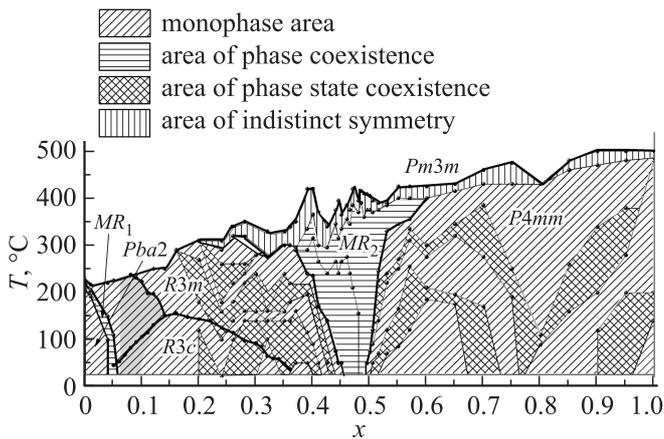


Рис. 6. Полная фазовая диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$, $T = (25 - 700)^\circ\text{C}$). Различной штриховкой выделены области, отличающиеся фазовыми состояниями. В затененной области сосуществуют R - и Rh_1 -фазы в кластеризованном состоянии.

также и другие отличия представленной ФД системы от традиционной [17]:

- в Rh -области при $x < 0.20$ однофазное состояние сохраняется до перехода в ПЭ-фазу, а при $x > 0.20$ с ростом температуры происходит последовательная смена ФС и ОСФС;

- при $x > 0.20$ переход в ПЭ-фазу происходит не через T -фазу, а через „область нечеткой симметрии“, характеризующуюся температурно-временной нестабильностью и простирающуюся вплоть до чистого PbTiO_3 ;

- T -область характеризуется меньшей (по сравнению с Rh) насыщенностью областями сосуществования фазовых состояний вследствие большей сегнетожесткости ТР;

- линия переходов в ПЭ-фазу изрезана, особенно при $Rh \rightarrow T$ -превращении;

- протяженность морфотропных областей различна и по-разному изменяется при повышении температуры: сужается при $R \rightarrow Rh$ -переходе и „тюльпанообразно“ расширяется при $Rh \rightarrow T$ -переходе.

Отмеченные особенности ФД системы PZT определяют и характер поведения диэлектрических свойств ТР (ϵ/ϵ_0 и $\text{tg } \delta$) при изменении температуры и частоты (f) измерительного электрического поля в различных областях ФД. На рис. 7 показаны наиболее характерные зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ ТР при $f = (25 - 106)$ Нз для разных симметричных полей. ТР с $x = 0.02$, имеющий при комнатной температуре R -симметрию, характеризуется слабой дисперсией ϵ/ϵ_0 как до, так и при ФП в ПЭ-фазу, в то время как после перехода он проявляет заметную дисперсию ϵ . Глубина дисперсии ϵ , рассчитанная в точке ФП в ПЭ-фазу, составляет $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m \approx (1.2) \cdot 10^3$. Перегиб на зависимости $\epsilon(T)$ при $T = 200^\circ\text{C}$ (рис. 6, $x = 0.02$) соответствует температуре $R \rightarrow R3m$ -перехода. Такое поведение $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$

объясняется тем, что вблизи PbZrO_3 ($x = 0.02$) доминирующее влияние на диэлектрические свойства ТР оказывает антисегнетоэлектрическое состояние PbZrO_3 , в котором, как известно, дисперсия ϵ/ϵ_0 отсутствует ниже температуры ФП в связи с практической невозможностью перестройки антипараллельно расположенных доменов.

Характерное для однофазной Rh -области поведение зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ представлено ТР с $x = 0.08$, глубина дисперсии $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m$ в точке ФП в ПЭ-фазу составляет $\sim (3) \cdot 10^3$. Сильно изменяется ход зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ ТР с $x = 0.14$, в нем, как показано в [21,23], уже присутствуют кластеры T -фазы. Это приводит к появлению сильных размытых максимумов $\epsilon/\epsilon_0(T)$ в точке ФП в ПЭ-фазу на низких частотах измерительного поля и дисперсии $\epsilon/\epsilon_0(T)$ при температурах ниже ФП. По мере увеличения x ($0.14 < x \leq 0.37$) характер зависимостей $\epsilon/\epsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ сохраняется. Глубина дисперсии $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m$ для этих ТР составляет $\sim (6-9) \cdot 10^3$. Для ТР с x в интервале $0.37 < x \leq 0.43$ дисперсия ϵ/ϵ_0 до ФП в окрестности 200°C становится заметной, в момент ФП — значительной, но еще хорошо виден максимум ϵ/ϵ_0 при ФП. Глубина дисперсии ϵ/ϵ_0 уже составляет $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m \approx (16-19) \cdot 10^3$. ТР в интервале $0.43 < x \leq 0.505$ характеризуются сильной дисперсией ϵ/ϵ_0 до ФП, начинающейся при $T \sim 150^\circ\text{C}$, и в момент ФП максимум ϵ/ϵ_0 при ФП уже слабо проявляется. Глубина дисперсии ϵ/ϵ_0 составляет $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m \approx (18-20) \cdot 10^3$. Наблюдаемое связано с тем, что при дальнейшем продвижении „вглубь“ ФД системы по направлению к классическому СЭ PbTiO_3 с хорошо развитой доменной структурой увеличивает вклад в дисперсию ϵ/ϵ_0 доменных переориентаций, а чрезвычайно сложный характер ФД системы с фазами разной симметрии, фазовыми состояниями, областями сосуществования тех и других (рис. 6), определяет еще одну составляющую дисперсионного поведения ТР — движение межфазных границ и особенно его проявление в области $Rh \rightarrow T$ -перехода. Заметная дисперсия ϵ/ϵ_0 при МФП может быть связана также с повышенной дефектностью гетерофазных ТР, а именно, с повышенной концентрацией решеточных вакансий (образующихся вследствие разрыва химических связей при структурных перестройках [35]), движение которых облегчено вдоль протяженных дефектов — межфазных границ [36]. Для ТР в интервале $0.505 < x < 1.00$ характерна сильная дисперсия ϵ/ϵ_0 до ФП, которая начинается при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ и сдвигается в область комнатной температуры по мере увеличения x . В момент ФП при низких частотах проявляется „гигантская“ дисперсия с гигантскими значениями ϵ/ϵ_0 при частотах до 500 Нз: $(\epsilon/\epsilon_0)_m \approx (100 - 300) \cdot 10^3$ и максимум ϵ/ϵ_0 при ФП уже не наблюдается. Глубина дисперсии ϵ/ϵ_0 составляет $\Delta(\epsilon/\epsilon_0)_m \approx 300 \cdot 10^3$. Сильная дисперсия ϵ/ϵ_0 ниже температуры перехода в ТР из T -области вблизи PbTiO_3 может быть связана и с начинающейся деградацией

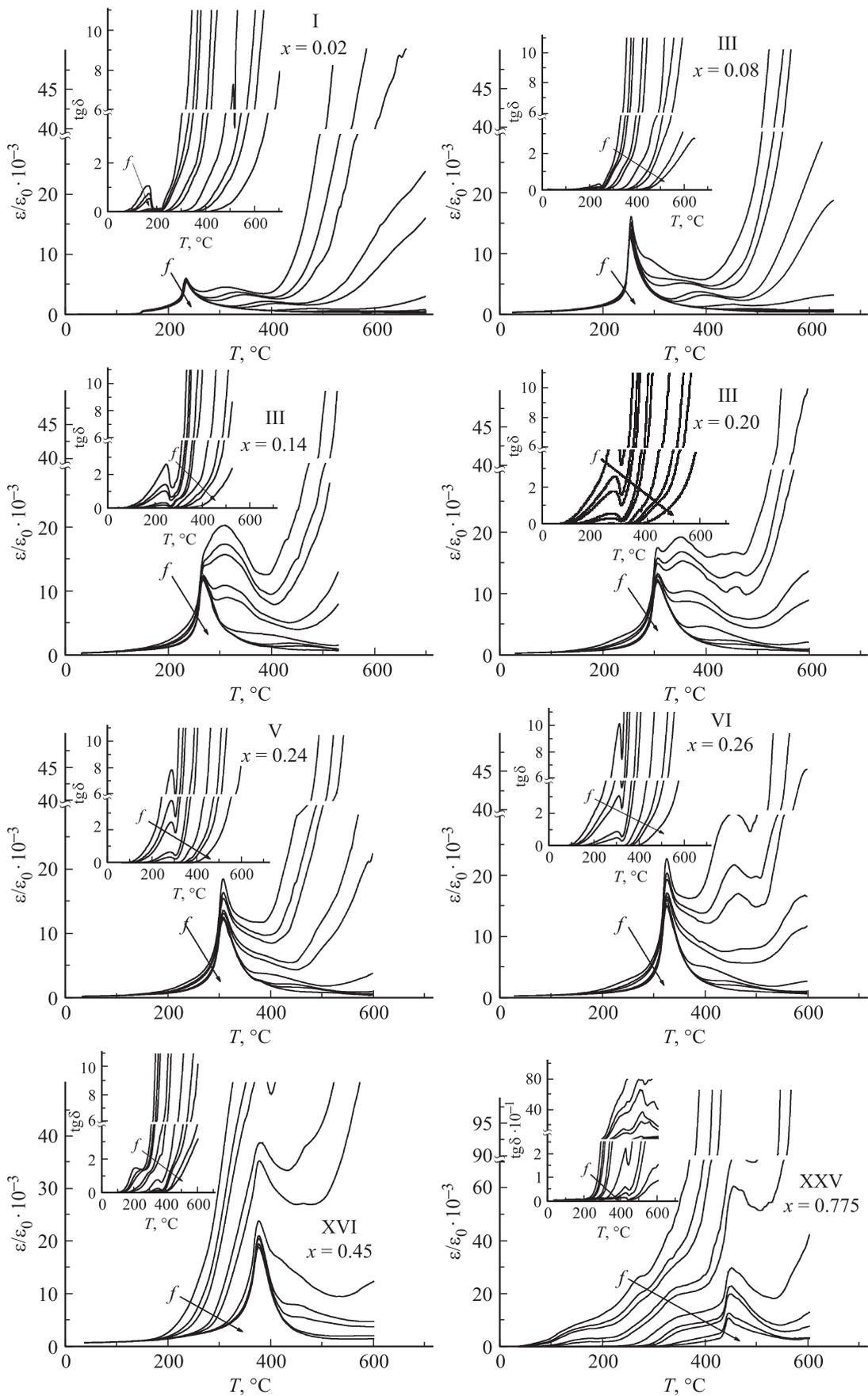


Рис. 7. Зависимости $\varepsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ твердых растворов системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ при разных частотах, f , измерительного электрического поля.

(саморазрушением) керамики этого соединения за счет увеличивающегося отношения параметров ячейки c/a и, как следствие, роста внутренних механических напряжений, „разрывающих“ керамику PbTiO_3 и ТР на его основе на отдельные кристаллиты. Дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ выше ФП может быть обусловлена тремя основными причинами, каждая из которых приоритетна в „своем“ температурном и концентрационном интервале: движением дефектов, образующихся в момент ФП из ПЭ-фазы в низкосимметричную фазу (при повышенных температурах), движением кластеров последней, возникающих в недрах ПЭ-фазы, движением вакансий, образующихся при восстановлении ионов с переменной валентностью (в основном, Ti).

4. Выводы и заключение

1. Уточнены по результатам детальных рентгеноструктурных исследований границы фазовых состояний и областей их сосуществования в Rh -области системы в интервале концентраций $0.07 < x \leq 0.36$ и линия фазового перехода $R3c \rightarrow R3m$ по высокотемпературным измерениям частоты пьезоэлектрического резонанса радиальной моды колебаний поляризованных образцов, f_r .

2. Установлено, что температура $R3c \rightarrow R3m$ -перехода увеличивается линейно с ростом x в однофазной области и уменьшается ступенчато на тех участках фазовой диаграммы ($x \geq 0.20$), где происходит периодическая смена фазовых состояний и областей их сосуществования. Показано, что точное рентгенографическое определение температур ФП $R3c \rightarrow R3m$ в ТР с $0.07 < x \leq 0.36$ неоднозначно из-за чрезвычайной пространственной неоднородности их структуры.

3. Обнаружена высокотемпературная аномалия зависимости $f_r(T)$ в интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$. Проведено сопоставление полученных данных с результатами рентгеноструктурных исследований, сделано предположение о связи наблюдаемых явлений с переходом из двухфазной $R + Rh_1$ -области в однофазную — Rh_1 .

4. Построена полная фазовая $x-T$ -диаграмма системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($T = 25 - 700^\circ\text{C}$, $0.00 \leq x \leq 1.00$) с учетом полученных результатов.

5. Показано, что изменение дисперсионных спектров ТР с ростом x обусловлено особенностями фазовой картины и отмечена существенная роль дефектной (реальной) структуры ТР в их формировании.

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке материалов на основе системы PZT для пьезотехнических устройств, работающих в различных температурных и частотных диапазонах.

Список литературы

[1] G. Shirane, A. Takeda. J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 5 (1952).
 [2] G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda. J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 12 (1952).

[3] G. Shirane, K. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **7**, 333 (1952).
 [4] E. Sawaguchi. J. Phys. Soc. Jpn. **8**, 615 (1953).
 [5] H.M. Barnett. J. Appl. Phys. **33**, 1606 (1962).
 [6] D. Berlincourt, H.H.A. Krueger, B. Jaffe. J. Phys. Chem. Solids **25**, 659 (1964).
 [7] J.T. Krause, H.M. JR. O'Bryan. J. Am. Ceram. Soc. **52**, 497 (1972).
 [8] X.L. Dong, S. Kojima. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, L171 (1997).
 [9] C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. Solid State Commun. **7**, 865 (1969).
 [10] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
 [11] В.В. Еремкин, В.Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко. ФТТ **31**, 156 (1989).
 [12] Ю.Н. Захаров, А.Г. Лутохин, Н.А. Корчагина, В.Г. Кузнецов. Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 589 (2008).
 [13] А.А. Spivakov, Yu.N. Zakharov, N.V. Ter-Oganessian, A.G. Lutokhin, E.M. Panchenko, V.P. Sakhnenko. Solid State Sci. **40**, 105 (2015).
 [14] И.Н. Андрияшина, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко, Н.С. Каблучкова. Сб. материалов XI Междунар. междисциплинарного симпозиума „Упорядочение в минералах и сплавах“ (ОМА-2008). Р/на/Д (пос. Лоо) **2**, 289 (2008).
 [15] А.А. Павелко, И.Н. Андрияшина. Сб. материалов V Междунар. научно-техн. шк.-конф. „Молодые ученые — науке, технологиям и профессиональному образованию“ (МОЛОДЫЕ УЧЕНЫЕ–2008). МИРЭА, М. **2**, 54 (2008).
 [16] Ю.Н. Захаров, А.А. Павелко, А.Г.Лутохин, И.Н. Андрияшина, В.З. Бородин. Сб. материалов XI Междунар. междисциплинарного симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ODPO-11). Р/н/Д (пос. Лоо) **1**, 152 (2008).
 [17] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. Ceram. Int. **39**, 2889 (2013).
 [18] X. Dai, Z. Xu, D. Viehland. J. Am. Ceram. Soc. **78**, 2815 (1995).
 [19] F. Cordero, F. Trequattrini, F. Craciun, C. Galassi. Phys. Rev. B **87**, 094 108 (2013).
 [20] 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. Андрияшина. ФТТ **51**, 958 (2009).
 [21] I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. Ceram. Int. **39**, 1285 (2013).
 [22] 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. Андрияшина. ФТТ **50**, 1469 (2008).
 [23] Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андрияшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андрияшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская. ФТТ **57**, 712 (2015).
 [24] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 248 с.
 [25] А.А. Павелко. Св-во о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2013610458 от 09.01.2013 г. по заявке №2.01.2.619.44.6 от 01.11.2012 г. (приоритет).
 [26] Ю.И. Юрасов. Патент № 66552 от 10.09.2007 по заявке 2007102548/22 от 23.01.2007 (приоритет). Оpubл. 10.09.2007. Бюл. № 25.

- [27] R. Eitel, C. A. Randall. *Phys. Rev. B* **75**, 094 106 (2007).
- [28] W. Dmowski, T. Egami, L. Farber, P.K. Davies. *Proc. AIP Conf. 11th Williamsburg Workshop. Virginia USA* (2001). *Fundam. Phys. Ferroelectrics* **582**, 33 (2001).
- [29] B.Noheda, J.A. Gonzalo, M. Hagen. *J. Physics: Condens. Matter*. **11**, 3959 (1999).
- [30] D.L. Corcoran, A.M. Glazer, R.W. Whatmore, A. Stallard, F.J. Fauth. *J. Phys.: Condens. Matter*. **10**, 6251 (1998).
- [31] D. Viehland. *Phys. Rev. B* **52**, 778 (1995).
- [32] B. Noheda, D.E. Cox, G.Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S-E. Park. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- [33] Л.А.Шилкина, А.В.Павленко, Л.А. Резниченко, С.И. Дудкина. *Кристаллография* **59**, 783 (2014).
- [34] Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан. *Новые направления в химии твердого тела*. Наука, Новосибирск. (1990). 520 с.
- [35] А.Р. Хиппель. *Диэлектрики и волны*. ИЛ, М. (1960). 439 с.
- [36] Л.А. Резниченко. *Автореф. докт. дис. Ростовский гос. ун-т, Р/н/Д* (2002). 461 с.