

05;08;12

Особенности концентрационных зависимостей свойств многокомпонентных пьезокерамик на основе ЦТС в области морфотропного перехода

© О.А. Демченко,¹ Л.А. Резниченко,¹ О.Н. Разумовская,¹ А.В. Турик,² Л.А. Шилкина,¹ С.И. Дудкина¹

Ростовский государственный университет

¹ Научно-исследовательский институт физики,

344090 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: olesia demch@mail.ru

² Физический факультет,

344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступило в Редакцию 2 февраля 2005 г.)

Детально исследованы три трехкомпонентные системы на основе цирконата–титаната свинца (ЦТС): $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 - 0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3$; $0.98(\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.0273})(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 - 0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3 + 1 \text{ wt}\% \text{PbO}$; $0.98(\text{Pb}_{0.9727}\text{Sr}_{0.0273})(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 - 0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3 + 2 \text{ wt}\% \text{PbGeO}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.49$) с концентрационным шагом $\Delta x = 0.025$. Сформулирован ряд положений, касающихся фазовых диаграмм систем типа ЦТС вблизи области морфотропного перехода. Представлена схема реального тетрагонально–ромбоэдрического превращения. Показано, что в формировании максимумов электрофизических свойств твердых растворов из морфотропной области решающую роль играет возникающая промежуточная фаза. Анализ диэлектрических, пьезоэлектрических и механических свойств исследованных объектов показал, что может быть выделена группа твердых растворов, перспективных для применений в устройствах высокотемпературной пьезотехники, работающих в среднечастотном диапазоне.

Введение

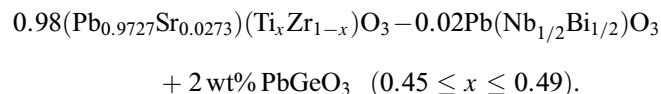
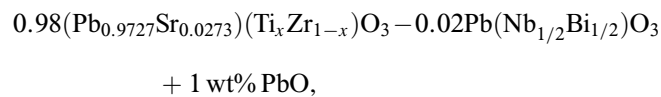
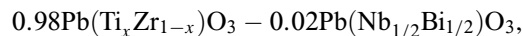
подавляющее большинство применений пьезокерамик; радиотехническая и телекоммуникационная промышленность, неразрушающий контроль и диагностика, гидроакустика, автомобиле-, судо- и авиастроение, медицинская и бытовая техника — основано на использовании традиционных составов с участием цирконата–титаната свинца (ЦТС). При этом существует постоянный стимул к поиску более эффективных материалов для конкретных приложений, обусловленный появлением в каждой из упомянутых отраслей промышленности новых пьезотехнических задач. Наиболее привлекательным для их решения представляется конструирование многокомпонентных, модифицированных различными добавками композиций типа $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 + \sum_n (\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3)_n$ ($n = 1-4$), состав которых отвечает области морфотропного перехода (ОМП). Последняя характеризуется термодинамической нестабильностью сосуществующих фаз и, как следствие, экстремальностью диэлектрических и электромеханических свойств принадлежащих ей твердых растворов (ТР).

Появившиеся в последнее время публикации (см., например, обзор [1] и ссылки в нем), свидетельствующие о более сложной, чем было принято ранее, морфологии ОМП, делают необходимым детальное рассмотрение поведения внутри нее структурных и электрофизических характеристик соответствующих ТР. С этой целью, а также для использования полученных данных при разработке практически значимых пьезоэлектрических материалов продолжено предпринятое в [2]

изучение ранее не исследовавшихся трехкомпонентных систем вида $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 - 0.02\text{Pb}(\text{B}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha})\text{O}_3$. В [2] в качестве третьих компонентов использованы $\text{BaW}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_3$ (сегнетоэлектрик с температурой Кюри 450°C) и „ $\text{SrW}_{1/3}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_3$ “ (гипотетическое соединение). В настоящей работе в ЦТС систему также введен сложный оксид $\text{PbNb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{O}_3$, не существующий в самостоятельной кристаллической форме, и произведено стехиометрическое и сверхстехиометрическое модифицирование ТР элементами Sr и Ge (последний вводится в виде соединения PbGeO_3). Выбор указанных третьих компонентов и модификаторов обусловлен прогнозируемой возможностью реализации в системах высоких значений температуры Кюри T_C , характерных для висмутовых соединений, и пьезоэлектрических параметров, обеспечиваемых „сегнетомягкими“ катионами Ba и Sr, а также улучшения технологичности объектов за счет образования низкоплавких Ge-содержащих эвтектик.

Методы получения и исследования образцов

Состав изучаемых ТР отвечает формулам



Исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0.025$. Так как в этих ТР содержание третьих компонентов невелико, фазовые диаграммы систем должны быть близки к фазовой диаграмме базовой системы ЦТС. В связи с этим выбранный интервал вариации x обеспечит образование ТР в ОМП.

ТР получены по обычной керамической технологии: твердофазный двухстадийный синтез при температурах $T_1 = T_2 = 800^\circ\text{C}$ и временах изотермических выдержек $\tau_1 = \tau_2 = 4\text{ h}$ с последующим спеканием при температурах (T_{bake}) 1180 или 1200°C в течение 3 h.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в октане. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{FeK}\alpha$ излучение, Mn фильтр) с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Профили рентгеновских линий получали методом $\theta - 2\theta$ в режиме пошагового сканирования через 0.01° по 2θ , время набора импульсов в каждой точке 10 s, а также в режиме записи на диаграммную ленту со скоростью движения счетчика 0.5 и $0.25^\circ/\text{min}$. При этом оценивали параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз, их процентное содержание по формулам

$$\mu_T = 100 - (\mu_{PSC} + \mu_{Rh}),$$

$$\mu_{PSC} = (I_{200}^{PSC} \cdot 100) / (I_{200}^T + I_{002}^T + I_{200}^{Rh} + I_{200}^{PSC}),$$

$$\mu_{Rh} = (I_{200}^{Rh} \cdot 100) / (I_{200}^T + I_{002}^T + I_{200}^{Rh} + I_{200}^{PSC}),$$

где $\mu_T, \mu_{PSC}, \mu_{Rh}$ — содержание тетрагональной (T), псевдокубической (PSC) и ромбоэдрической (Rh) фаз соответственно; I_{200} и I_{002} — интенсивности в максимуме рентгеновских линий соответствующих фаз, а также однородный параметр деформации (δ_T) T -ячейки, определяемый по формуле $\delta_T = 2/3(c/a - 1)$ (a, c — параметры T -ячейки).

Для проведения измерений были изготовлены образцы в виде дисков диаметром 10 mm и толщиной 1 mm. Металлизацию (нанесение электродов) осуществляли путем жигания серебросодержащей пасты при температуре 800°C в течение 0.5 h. Поляризацию производили в полиэтиленсилоксановой жидкости следующим образом: образцы загружали в камеру при комнатной температуре и в течение 15–20 min осуществляли плавный подъем температуры до 140°C , сопровождающийся ростом электрического поля от 0 до 2.5–3.0 kV/mm. После выдержки в течение 20–25 min при этой температуре образцы охлаждали под полем до $60\text{--}40^\circ\text{C}$ в течение не менее 20 min.

Для аттестации электрофизических свойств исследуемых ТР проведены измерения из диэлектрических, пьезоэлектрических и механических характеристик при комнатной температуре в соответствии с [3]. При этом по методикам, описанным в [3], определяли относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, диэлектрические потери в слабом поле ($\text{tg } \delta$), коэффициент электромеханической связи планарной моды

колебаний (K_p), пьезомодуль (d_{31}), механическую добротность (Q_M). Расчет параметров производили по формулам из [3] с помощью разработанной одним из авторов (О.А. Демченко) программы (среда программирования Delphi 5). Изучены также зависимости от температуры величин ϵ/ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ в интервале $20\text{--}500^\circ\text{C}$ на частоте 1 kHz.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренная плотность образцов составляла 96–98% от теоретической, что позволяет считать образцы высокоплотными. Это в сочетании с отсутствием примесных фаз в образцах, подтвержденным рентгенографически, свидетельствует о высокой степени достоверности исследований структурных и электрофизических характеристик. В пользу этого же говорит воспроизводимость эффектов, наблюдаемых на большом статическом материале (исследовалось 12–15 образцов каждого состава). Поскольку в анализируемых системах картина фазовых состояний одинакова, в качестве иллюстрирующего примера выбрана система $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3\text{--}0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3$.

Анализ дифрактограмм ТР этой системы показал, что при $x \approx 0.485$ в интервале углов $55 < 2\theta < 59^\circ$ между рентгеновскими линиями 002 и 200 T -фазы расположены два очень размытых максимума. Максимум, расположенный ближе к отражению 002 T -фазы, соответствует отражению 200 кластеров PSC -фазы с параметром $a \approx 4.1 \text{ \AA}$. Второй максимум соответствует отражению 200 кластеров Rh -фазы с параметром $a \approx 4.07 \text{ \AA}$. Более точно определить симметрию PSC -фазы в условиях нашего эксперимента не представлялось возможным. Из рис. 1 видно, что рентгеновские линии сильно размыты и перекрываются, что обусловлено сложностью фазового состава ТР и близостью параметров ячейки сосуществующих фаз. Области когерентного рассеяния вновь образованных фаз малы, и это также приводит к уширению линий.

Кроме того, в [4,5] нами показано, что в Ti-содержащих сложных оксидах смещения В-катионов модулируются в результате периодического повторения плоскостей кристаллографического сдвига. Это приводит к появлению в области крыльев рентгеновских линий диффузных максимумов, искажающих и расширяющих профиль линий. Следует учесть также, что в исследуемых ТР кислородные октаэдры наряду с ионами Ti и Zr занимают также ионы Bi, имеющие большую рассеивающую способность, в результате чего интенсивность диффузных максимумов увеличивается и еще больше искажается профиль рентгеновских линий. С уменьшением x интенсивности максимумов, соответствующих PSC - и Rh -фазам, возрастают, а интенсивности линий, соответствующие отражениям T -фазы, уменьшаются при одновременном увеличении их ширины. При $x = 0.45\text{--}0.46$ (в зависимости от условий получения ТР) PSC - и T -фазы исчезают, образцы становятся чисто ромбоэдрическими.

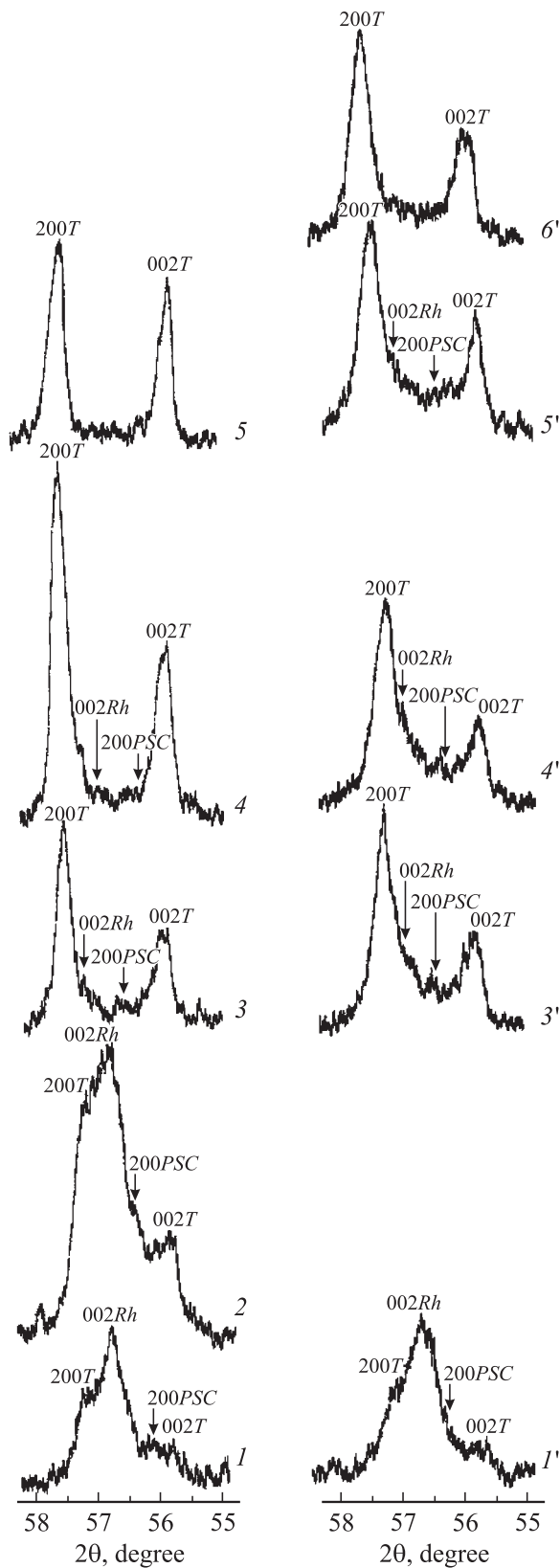


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм ТР системы $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3-0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{V}_{1/2})\text{O}_3$, полученных при $T_{\text{bake}} = 1200$ (a), 1180°C (b) ($x = 0.45$ (1, 1'); 0.455 (2); 0.47 (3, 3'); 0.475 (4, 4'); 0.48 (5, 5'); 0.485 (6')).

Зависимость от x структурных характеристик образцов, полученных при оптимальной температуре $T_{\text{bake}} = 1200^\circ\text{C}$, приведена на рис. 2, a. Обращает на себя внимание факт их немонотонного поведения внутри ОМП. Так, выделяются два участка постоянства (или очень малых изменений) параметров элементарной ячейки в периферийных частях ОМП ($0.455 \leq x \leq 0.465$, $0.47 \leq x \leq 0.48$), примыкающих или близко расположенных к границам перехода в однофазные (Rh или T) состояния, а также центральная часть ($0.465 < x < 0.47$), где параметры изменяются резко. Примерно так же ведут себя параметры $\mu_{Rh}(x)$ и $\mu_T(x)$, характеризующие соответственно содержание Rh - и T -фаз; содержание PSC -фазы, наоборот, постоянно в центре ОМП и экстремально изменяется вблизи морфотропных границ, образуя максимумы на участках постоянства параметров ячеек. Аппроксимация правой нисходящей ветви $\mu_{PSC}(x)$ до значения $\mu_{PSC} = 0$ позволяет ограничить область стабильности PSC -фазы со стороны PbTiO_3 значением $x \approx 0.492$. Таким образом, ширина ОМП Δx равна 0.041 ($0.451 < x < 0.492$) (при $T_{\text{bake}} = 1200^\circ\text{C}$).

Представленные на рис. 2, b концентрационные зависимости структурных характеристик тех же образцов, но полученных при более низких T_{bake} (1180°C), свидетельствуют о воспроизведении в основном установленных выше закономерностей. Главными отличиями являются сдвиг в сторону PbTiO_3 и расширение почти в полтора раза ОМП ($\Delta x \approx 0.058$ ($0.462 < x < 0.520$)), нахождение второй морфотропной границы проводилось, как в первом случае), смещение в однофазную Rh область первого участка постоянства структурных параметров; резкие изменения внутри ОМП $\mu_{PSC}(x)$, $\mu_{Rh}(x)$, $\mu_T(x)$, отсутствие сформировавшегося максимума $\mu_{PSC}(x)$ на Rh -границе.

Из сказанного следует, что морфотропный переход из T -фазы в Rh -фазу в данных системах ТР при уменьшении содержания PbTiO_3 происходит следующим образом. Сначала образуются ТР, содержащие T -фазу и промежуточную PSC -фазу. При уменьшении x PSC -фаза постепенно переходит в Rh -фазу и ТР содержат три фазы $T + PSC + Rh$, причем содержание последних двух фаз увеличивается. Достигнув определенной концентрации, количество PSC -фазы уменьшается, а Rh растет. Такая последовательность фазовых переходов (ФП) в исследуемом интервале концентраций компонентов представляется логичной, если учесть следующее. Выше T_C в обеих системах структура становится кубической (C). Переход T -ячейки ($a = b < c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) в кубическую может произойти плавно при увеличении параметров a и b и уменьшении параметра c . Переход Rh -ячейки ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) в кубическую может также произойти плавно при увеличении угла α до 90° . Плавный же переход T -ячейки в Rh невозможен. Он может происходить либо через C -фазу при постепенном выравнивании линейных параметров ячейки, а затем уменьшении угла α , либо через более низкосимметричную фазу (например, моноклинную), в

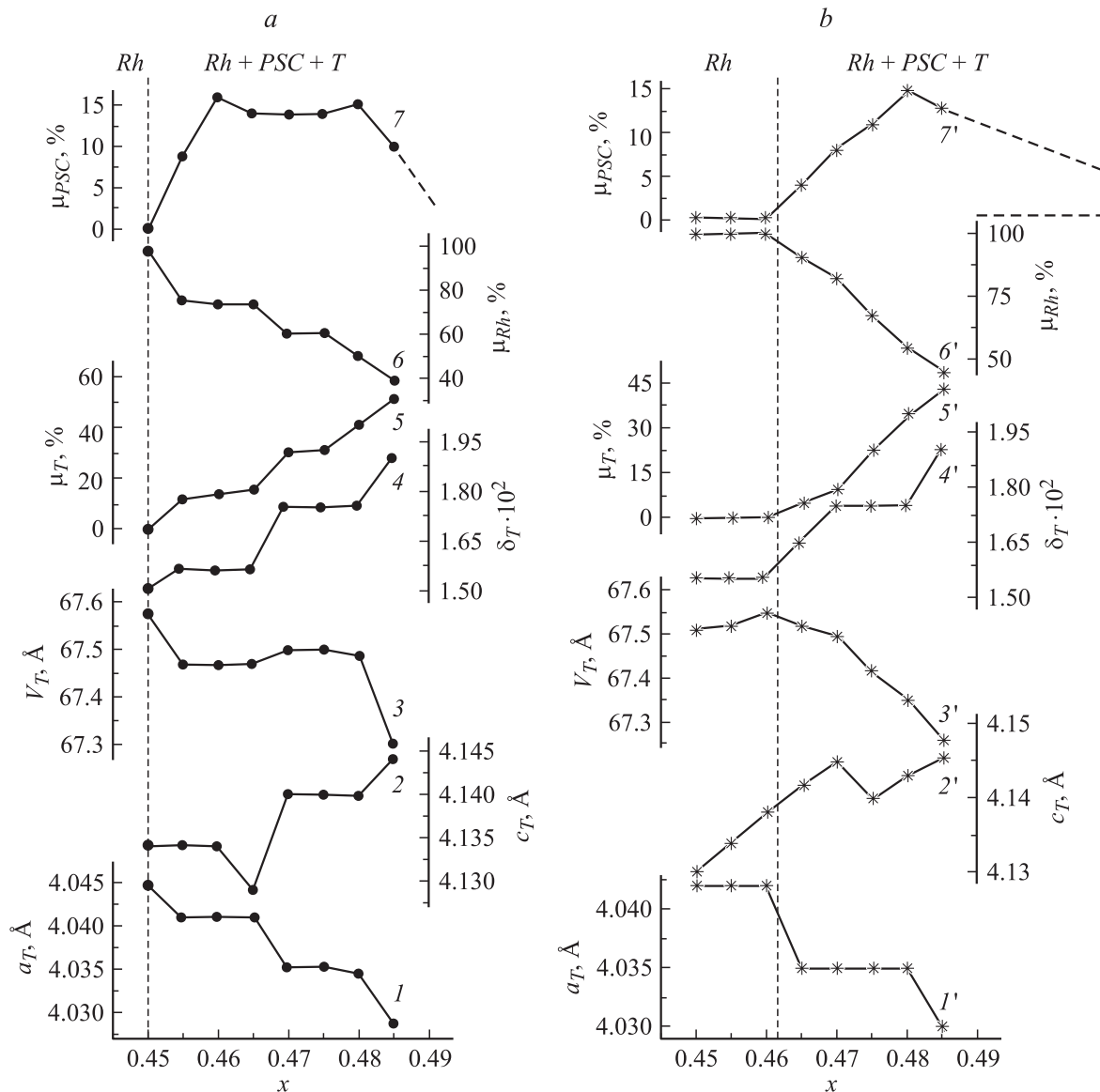


Рис. 2. Концентрационные зависимости структурных характеристик ТР системы $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3-0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3$, полученных при $T_{\text{бake}} = 1200$ (a), 1180°C (b) (a_T (1, 1'), c_T (2, 2') — параметры; V_T (3, 3') — объем; δ_T (4, 4') — однородный параметр деформации T -ячейки; μ_T (5, 5'), μ_{Rh} (6, 6'), μ_{PSC} (7, 7') — процентное содержание T -, PSC -, Rh -фаз).

которой ячейка, имеющая неравные линейные параметры, испытывает и угловое искажение. Это означает, что в ОМП должны одновременно сосуществовать по меньшей мере три фазы: ТР с большим содержанием Ti , имеющие T -искажение перовскитной ячейки, ТР с большим содержанием Zr , имеющие Rh искажение ячейки, и промежуточный ТР, имеющий, как показано в [6–16] для системы ЦТС и других подобных систем, моноклинное искажение перовскитной ячейки (промежуточная фаза, ПФ [14,15]). Очевидно, что в зависимости от режима получения ТР может изменяться как скорость образования PSC и Rh фаз, так и ширина ОМП.

Заметим, что дополнительную PSC -фазу в ТР на основе ЦТС, принадлежащих области $T-Rh$ -перехода, впервые наблюдали в [17], задолго до появления работ о ПФ

в ОМП. Объектом исследования [17] был пьезокерамический материал ПКР-7М, разработанный в НИИ физики РГУ [18] на базе одной из пятикомпонентных систем вида $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3 - \sum_{n=3} (\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3)_n$. Авторами [17] такая ОМП классифицирована как область перехода с дополнительной фазой. Количество последней в образцах при комнатной температуре составляло примерно 50%. Анализ ширины дифракционных отражений показал, что эта фаза имела малые размеры областей когерентного рассеяния (менее 400\AA) (в нашем случае их размер $\sim 300 \text{\AA}$). В работе [16] такая дополнительная фаза трактовалась как фаза с метастабильной поляризацией, характерной для сегнетоэлектриков-релаксоров.

Поведение электрофизических характеристик ТР, полученных при $T_{\text{бake}} = 1200^\circ\text{C}$ (рис. 3, a), внутри ОМП,

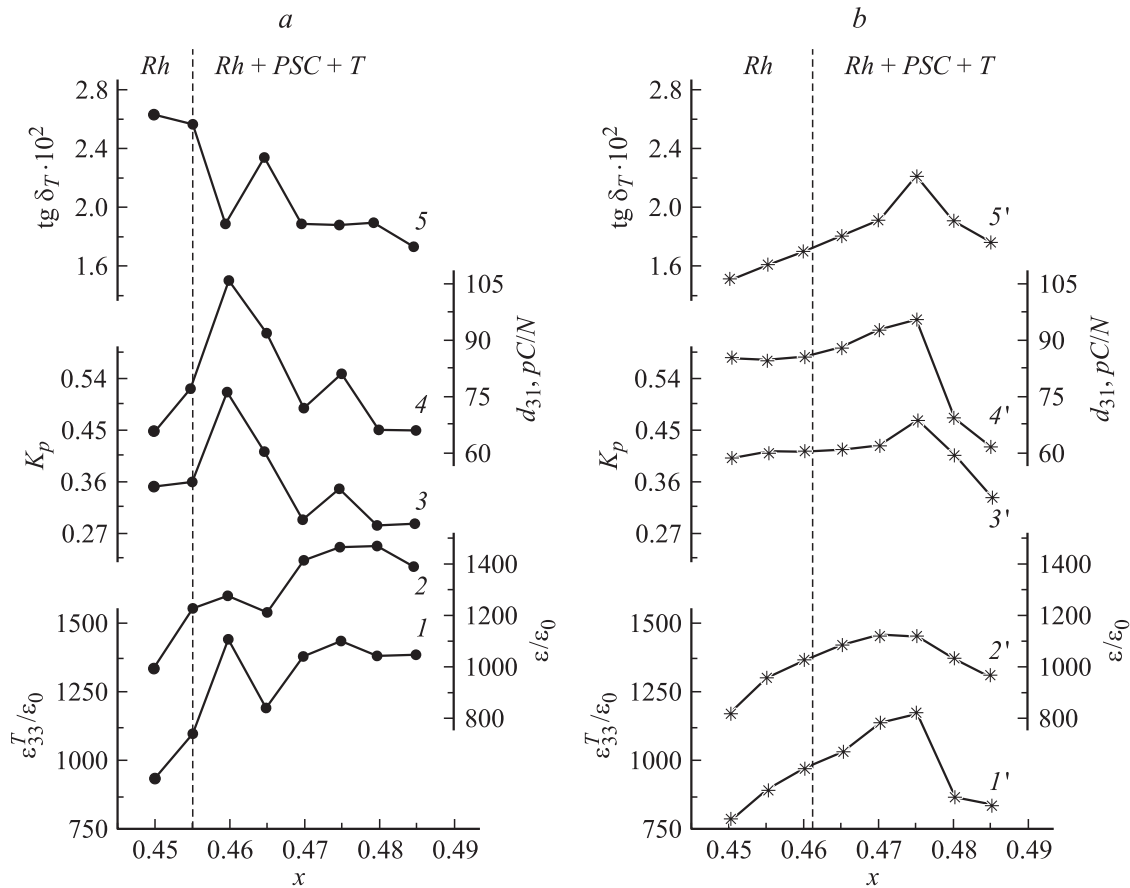


Рис. 3. Концентрационные зависимости электрофизических характеристик ТР системы $0.98\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3-0.02\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{O}_3$, полученных при $T_{\text{bake}} = 1200$ (a), 1180°C (b) ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1, 1'), $\varepsilon/\varepsilon_0$ (2, 2'), K_p (3, 3'), d_{31} (4, 4'), $\text{tg } \delta$ (5, 5')).

так же как и структурных, немонотонно с максимумами вблизи обеих морфотропных границ. В ТР, спеченных при более низких T_{bake} (рис. 3, b), максимум всех характеристик вблизи Rh -границы не формируется, а сохраняется только вблизи перехода в T -область, что может быть следствием недостаточно высокого качества образцов (низкие плотность, неоднородность). В обоих случаях наивысшие значения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик соответствуют наибольшему содержанию PSC -фазы. Это связано с облегчением движения межфазных и доменных границ (облегчением вращения вектора поляризации) в трехфазной ОМП [1,8,13,19], что приводит к увеличению отклика системы на внешние электрические и механические воздействия. Таким образом, можно говорить о важной роли ПФ в формировании макроскопических свойств исследуемых ТР. Как показало исследование температурной зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, в параэлектрической фазе наблюдаются отмеченные в [20] аномалии на зависимости от x фундаментальной характеристики — постоянной Кюри (C_W). Это является следствием проявления эффекта памяти, заключающегося в сохранении в параэлектрической кубической керамике остаточных механических напряжений, накапливающихся в процессе формирования многокомпонентных структур.

Все вышесказанное, а также библиографический анализ позволяют сформулировать ряд положений, касающихся фазовых диаграмм систем типа ЦТС вблизи ОМП.

1. Вид фазовых диаграмм системы ЦТС и родственных многокомпонентных систем (с аналогичными фазовыми границами) позволяет отнести их к диаграммам систем ТР типа I Розебома с перитектоидным распадом в твердом состоянии [21].

2. Такие диаграммы отражают процессы образования непрерывного ряда ТР высокотемпературных модификаций компонентов систем (кубических для PbTiO_3 и PbZrO_3); перитектоидного распада ТР низкотемпературных модификаций, характеризующегося а) постепенным растворением одной из фаз (например, T) и выделением другой (Rh); б) ограниченной растворимостью низкотемпературных модификаций (T и Rh); в) образованием интервала концентраций, в котором находятся в равновесии одновременно два ТР предельных концентраций (ОМП); г) постоянством параметров (физических свойств) ТР внутри ОМП.

3. Поскольку интервал сосуществования фаз относительно узок, а крайние компоненты анализируемых систем образуют друг с другом широкие области изоморфизма [22], можно рассматривать процесс растворе-

Таблица 1. Тетрагонально-ромбоэдрическое превращение в системах типа ЦТС при переходе от идеальных объектов к реальным

| | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| a) TP(T) → | | TP(T) + TP(Rh) → | | | | | TP(Rh) | |
| | | Распад TP в ОМП | | | | | | |
| | | ОМП | | | | | | |
| b) TP(T) → | | TP(T + Rh) → | TP(T + Rh) + TP(Rh + T) → Участок постоянства параметров Распад TP | | | TP(Rh + T) → | TP(Rh) | |
| | | ОМП | | | | | | |
| c) TP(T) → | | TP(T + ПФ) → | TP(ПФ) → | | | TP(ПФ + Rh) → | TP(Rh) | |
| | | ОМП | | | | | | |
| d) TP(T) → | TP(T) _{ПФ} → | TP(T + ПФ) _{Rh} → | TP(T + ПФ) _{Rh} + TP(ПФ + T) _{Rh} → | TP(T + ПФ + Rh) → | TP(Rh + ПФ) _T + TP(ПФ + Rh) _T → | TP (Rh + ПФ) _T → | TP (Rh) _{ПФ} → | TP(Rh) |
| Однофазная область | Гетерогенная область с ПФ кластерами | Двухфазная область с Rh-кластерами | Участок постоянства параметров | | Участок постоянства параметров | Двухфазная область с T-кластерами | Гетерогенная область с ПФ кластерами | Однофазная область |
| Гетерофазная область (ОМП) | | | | | | | | |

Таблица 2. Электрофизические характеристики твердых растворов систем 0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O₃–0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O₃ + 1 wt% PbO; 0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O₃–0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O₃ + 2 wt% PbGeO

| Составы TP | x | ε ₃₃ ^T /ε ₀ | tg δ · 10 ² | K _p | d ₃₁ , pC/N | Q _M |
|--|-------|--|------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| 0.98(Pb _{0.9727} Sr _{0.0273})(Ti _x Zr _{1-x})O ₃ – 0.02Pb(Nb _{1/2} Bi _{1/2})O ₃ + 1 wt% PbO | 0.465 | 1630 | 1.47 | 0.34 | 90.2 | 190 |
| | 0.46 | 1614 | 1.54 | 0.34 | 90.8 | 171 |
| | 0.455 | 1362 | 1.96 | 0.36 | 88.3 | 178 |
| | 0.45 | 1184 | 2.09 | 0.41 | 92.1 | 180 |
| 0.98(Pb _{0.9727} Sr _{0.0273})(Ti _x Zr _{1-x})O ₃ – 0.02Pb(Nb _{1/2} Bi _{1/2})O ₃ + 2 wt% PbGeO | 0.465 | 1666 | 1.75 | 0.51 | 136 | 111 |
| | 0.46 | 1507 | 1.94 | 0.47 | 122 | 120 |
| | 0.455 | 1508 | 2.14 | 0.58 | 145 | 121 |
| | 0.45 | 1420 | 2.32 | 0.56 | 134 | 122 |

ния низкотемпературных модификаций как образование TP с разрывом сплошности фазовой диаграммы при определенных концентрациях компонентов.

4. Реализация такой фазовой диаграммы обусловлена не столько различием симметрий крайних компонентов, сколько существенными отличиями формы их кристаллических ячеек [23], не допускающими плавный переход от одной структуры к другой, в результате чего и происходит распад TP.

5. Вид фазовых диаграмм подобных систем (монокристаллы без дефектов) может быть описан в рамках классической термодинамики растворов, в которых могут появляться две фазы [24].

6. В реальных сегнетоэлектрических кристаллах (поликристаллах, керамиках) термодинамическое описание поведения свойств TP невозможно из-за сложного иерархического строения (домены, зерна), а также высокой чувствительности свойств TP, особенно из области сосуществования фаз, к индивидуальным характеристикам компонентов, условиям получения, внешним воздействиям, с которыми могут быть связаны нарушения

стехиометрии, флуктуации состава TP, образование точечных и протяженных дефектов, „размазанность“ фаз по концентрации.

7. Предыстория образцов обуславливает различия (наблюдаемые исследователями в разных экспериментах) в протяженности ОМП, „наполнении“ ее фазами различных симметрий и состава, в том числе кластерными структурами [25] и ПФ, и поведении внутри нее структурных и электрофизических параметров.

8. T–Rh-превращение при переходе к реальным объектам может быть представлено в виде нижеприведенных схем а–d (табл. 1), усложняющихся по мере накопления и осмысления результатов все более детальных исследований систем типа ЦТС.

Нижняя (наиболее вероятная) сложная схема отличается от идеальной малыми скоростями диффузионных процессов, протекающих при твердофазном синтезе, что затрудняет достижение равновесных состояний. Отметим, что наблюдаемое нами формирование двух участков постоянства параметров TP связано с возникновением ПФ и, как следствие, образованием TP именно по этой схеме.

9. Диэлектрические, пьезоэлектрические и электрохимические характеристики ТР чаще всего изменяются: плавно (как и структура) в однофазных областях вдали от ОМП; немонотонно (как и структура) в гетерогенных областях (где возникают кластеры новой фазы) в окрестности ОМП; экстремально вблизи морфотропных границ (когда содержание ПФ максимально на участках постоянства структурных параметров).

10. ТР из ОМП отличаются повышенной дефектностью, обусловленной их гетерофазностью. Об этом свидетельствуют, например, минимальные значения температуры спекания, удельного электрического сопротивления (для p -типа проводимости), энергии активаций реакций образования ширины запрещенной зоны, а также максимальное отклонение электрофизических параметров от средней величины [26].

11. ТР из ОМП термодинамически неустойчивы. Это проявляется, например, в наибольшем изменении их фундаментальной характеристики — T_C , по сравнению с однофазными ТР при изменении внешних воздействий, являющихся, в частности, деталями технологии [26].

12. С ростом числа компонентов вид фазовых диаграмм усложняется. В этих системах дополнительный вклад в распад ТР могут вносить различия в диффузионной активности разных катионов. Не случайно, на наш взгляд, именно поэтому впервые в [17] ПФ была обнаружена в наиболее сложной из известных многокомпонентных систем, включающей 8 типов катионов.

Анализ рис. 3 и табл. 2, в которой приведены электрофизические характеристики ТР двух других изученных систем, показал, что может быть выделена группа ТР ($x = 0.455–0.465$), перспективных для практических применений. Достаточно высокие T_C (350–360°C), K_p (0.50–0.58), d_{31} (100 pC/N) при низких $\tan \delta$ (< 0.02) и Q_M (< 200) обуславливают возможность использования ТР с такими параметрами в качестве основы высокотемпературных преобразователей с широкой полосой пропускания. По сравнению со всеми известными высокотемпературными материалами [18], имеющими пониженные или низкие величины $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ($\sim 50–500$), благоприятствующие их использованию в высокочастотных устройствах, в настоящей работе, так же как и в [2], получены ТР со значительно более высокими значениями $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (1300–1500). Это делает их перспективными для применений в устройствах высокотемпературной пьезотехники, работающих в среднечастотном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 02-02-17781).

Список литературы

- [1] Noheda B. // Curr. Opin. in Sol. St. & Materials Sci. 2002. Vol. 6. P. 27–34.
- [2] Демченко О.А., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 62–67.

- [3] ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Введены 01.01.88. Группа Э-10. 41 с.
- [4] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н. // Тр. Междун. симпозиума „Упорядочения в минералах и сплавах“ (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 127–138.
- [5] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 3. С. 421–427.
- [6] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. P. 2059–2061.
- [7] Noheda B., Gonzalo J.A., Guo R. et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. N 13. P. 8687–8695.
- [8] Guo R., Cross L.E., Park S.-E. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. N 23. P. 5423–5426.
- [9] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. N 17. P. 3891–3894.
- [10] Xu G., Luo H. et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 020 102–2–020 102-5.
- [11] Ye Z.-G., Noheda B., Dong M. et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 184 114–1–184 114-5.
- [12] Cox D.E., Noheda B., Shirane G. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 400–402.
- [13] Noheda B., Cox D.E., Shirane G. et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. N 1. P. 014 103–1–014 103-9.
- [14] Тополов В.Ю., Турик А.В. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1525–1527.
- [15] Тополов В.Ю., Турик А.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 7. С. 1295–1301.
- [16] La-Orauttapond D., Noheda B., Ye Z.-G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 144 101–1–144 101-7.
- [17] Богосова Я.Б., Константинов Г.М., Куприянов М.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 6. С. 89–91.
- [18] Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1994. 34 с.
- [19] Dmowski W., Egami T., Farber L. et al. // AFP Conf. Proc. „Fundamental Physics of Ferroelectrics“. USA, 2001. Vol. 582. P. 33–44.
- [20] Турик А.В., Куприянов М.Ф., Сидоренко Е.Н., Зайцев С.М. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 10. С. 2146–2151.
- [21] Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
- [22] Сахненко В.П., Дергунова Н.В., Резниченко Л.А. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Ростов-на-Дону: изд-во Ростовского педагогического ун-та, 1999. 321 с.
- [23] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
- [24] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 5. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [25] Титов С.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 18. С. 9–16.
- [26] Кузнецова Е.М., Резниченко Л.А., Раевский И.П. // Тр. Междунар. симпозиума „Упорядочения в минералах и сплавах“ (ОМА-2000). Ростов-на-Дону, 2000. С. 59–67.