

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет»

---

На правах рукописи

**Толстунов Михаил Игоревич**

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ, РАЗМЕРНЫЕ И ПОЛЕВЫЕ ФАКТОРЫ  
СТАБИЛИЗАЦИИ ФАЗ В КЕРАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА  
СВИНЦА**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**Диссертация**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
д.х.н., профессор **Лупейко Т.Г.**

**Ростов-на-Дону – 2014**

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение.....   | 4  |
| Глава 1. Обзор литературы.....  | 9  |
| 1.1 Структура перовскита.....   | 9  |
| 1.2 Варианты искажения структуры перовскита на примере некоторых типичных представителей<br>10  |    |
| 1.3 Кристаллическая структура и влияние параметров состояния (температура, электрическое поле, дефектность,) на фазовые переходы в керамике и монокристаллах цирконата свинца. ....                               | 14 |
| 1.3.1 Влияние электрического поля на АСЭ-кристаллы.....   | 17 |
| 1.3.2 Влияние дефектности структуры на характер дипольного упорядочения. ....   | 19 |
| 1.4 Влияние кристаллохимических факторов на стабилизацию полярных и неполярных фазовых состояний в твердых растворах на основе цирконата свинца.....  | 20 |
| 1.5 Фазовые переходы в твердых растворах системы цирконат – станнат свинца.....   | 24 |
| 1.6 Структура, структурные переходы в твердых растворах цирконат – станнат – титанат свинца.....  | 26 |
| 1.7 Фазовые переходы в твердых растворах системы цирконат свинца – магниобат свинца .....   | 30 |
| 2 Глава 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....  | 34 |
| 2.1 <i>Исходные вещества, методы синтеза и исследования</i> .....   | 34 |
| 2.1.1 <i>Исходные вещества.</i> ....  | 34 |
| 2.1.2 Синтез и подготовка образцов к измерениям. ....   | 34 |
| 2.1.3 Рентгенофазовый анализ.....   | 35 |
| 2.1.4 Электрофизические и калорические измерения, определение микроструктуры. ....  | 36 |
| 2.2 Влияние состава катионных подрешеток на условия стабилизации неполярных фаз в дополнительно легированных твердых растворах системы цирконат-станнат-титанат свинца (ЦСТС) - $Pb[Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y]O_3$ ..... | 38 |
| 2.2.1 Анализ фазовых превращений в области малых концентраций ионов олова и титана ( $0 \leq x \leq 0.2(0.25); 0 \leq y \leq 0.08$ ) .....  | 41 |
| 2.2.2 Анализ фазовых превращений в области сравнительно больших концентраций ионов олова ( $0.2(0.25) \leq x \leq 0.35(0.5); 0 \leq y \leq 0.15$ ) .....  | 52 |
| 2.2.2.1 Технологические особенности получения материалов системы $Pb_{0.9975}[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$ и построение диаграммы состояния .....   | 57 |
| 2.2.2.2 Структурные особенности фаз, стабилизирующихся при комнатной температуре .....  | 62 |
| 2.2.2.3 Структурные особенности фаз, формирующихся в процессе охлаждения .....  | 71 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.2.2.4 | Полевые АСЭ⇌СЭ-переходы, признаки неравновесности состояний.....   | 78 |
| 2.2.3   | Перспективы практического использования явлений, сопровождающих полевые АСЭ⇌СЭ-переходы в твердых растворах ЦСТС .....   | 86 |
| 2.3     | Влияние состава катионных подрешеток и микроструктуры керамики на условия стабилизации неполярных фаз в легированных ионами лантана твердых растворах с участием цирконата и магнониобата свинца ..... | 89 |
| 2.3.1   | Фазообразование в керамических твёрдых растворах $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0.9}Mg_{(0.1+p)/3}Nb_{(0.2-p)/3}]O_3$ ....  | 90 |
|         | Выводы.....  | 96 |
|         | Список цитируемой литературы.....  | 97 |

## Введение.

**Актуальность работы.** Цирконат свинца ( $\text{PbZrO}_3$ ) и керамические системы твердых растворов на его основе долгие годы являются объектами пристального внимания исследователей в связи с тем, что они содержат фазы с различным уровнем электрической упорядоченности. Среди них антисегнетоэлектрические (АСЭ) фазы с наноуровневой регулярной структурой, в которой соседние элементарные ячейки имеют разнонаправленные векторы электрической поляризации, сегнетоэлектрические (СЭ) фазы с микроскопическими областями спонтанной поляризации и поляризованные во внешнем поле фазы с макроскопической доменной структурой. При этом очень важно, что эти фазы способны к взаимным **полевым** переходам, что открывает перспективы направленного формирования фаз с необходимой структурой и управления этим процессом под действием внешнего поля. Кроме того эти системы являются удобными моделями для исследования влияния различных параметров на относительную устойчивость АСЭ и СЭ состояний, оценить которое можно количественно по значению управляющего поля.

В последние годы интерес к твердым растворам систем цирконат-станнат свинца (ЦСС), цирконат-станнат-титанат свинца (ЦСТС) получил дополнительные основания. Это связано с тем, что современные методы исследования позволяют уточнить природу **их** уникальных фазовых и структурных состояний. В частности, наряду с известной для чистого цирконата свинца АСЭ-кой фазой с орторомбической сингонией сверхструктурного упорядочения (AFE(O)), обнаружена и активно исследуется, называемая "тетрагональной", АСЭ-кая фаза (AFE(T)). По другим данным ей приписывается ромбическая сингония. В небольшом интервале температур ниже температуры Кюри обнаружена также промежуточная "мультиячеечная кубическая" фаза (*multicell cubic*, МСС), относительно её структуры убедительные данные вообще отсутствуют. Кроме того в этих керамических системах путем легирования сегнетоактивными компонентами или в сильных электрических полях могут быть стабилизированы разные СЭ-кие фазы. Самыми известными из них являются две ромбоэдрические фазы:  $\text{FE(R)}_{\text{LT}}$  и  $\text{FE(R)}_{\text{HT}}$ . Помимо этого в АСЭ-ких фазах с большим содержанием ионов олова обнаруживаются явления, приписываемые появлению несоразмерных структур, что представляется маловероятным, учитывая сложности гомогенизации таких систем и данные о том, что "мультиячеечную фазу" следует считать неупорядоченной. Второй причиной интереса к этим системам является возможность индуцирования полевых АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-переходов, которое сопровождается появлением необычных свойств (скачки электрофизических характеристик, очень высокие значения диэлектрической проницаемости, электрокалорический эффект и др.) и открывает перспективы разработки

различных электромеханических преобразователей, устройств накопления и хранения энергии и нового типа электрокалорических твердотельных устройств генерации холода. Особый интерес представляет исследование возможности получения АСЭ-ких фаз, способных к полевым превращениям в системе цирконат-магнониобат свинца (ЦМС). Если предположить, что структурная неоднородность, затрудняющая формирование АСЭ-кой доменной структуры, понижает её термодинамическую стабильность в твердых растворах на основе цирконата свинца, то особенности катионного распределения ионов  $Mg^{2+}$  и  $Nb^{5+}$  и, в частности, возможность их локального упорядочения, могли бы этому способствовать.

**Цель работы.** Комплексное исследование влияния кристаллохимических (катионный состав) и размерных (композиционная и структурная однородность) факторов на стабилизацию фаз систем на основе цирконата свинца в термических и полевых превращениях.

**Научная новизна.**

1. Показано, что в системе ЦСТС при увеличении содержания ионов олова создаются предпосылки для неравномерного катионного распределения по кислородно-октаэдрическим позициям структуры перовскита. При этом усиливающаяся сегрегация ионов  $Sn^{4+}$  коррелирует с появлением фаз, имеющих признаки пространственной неоднородности ( $NpT_{su}$ ,  $AFE(O)_{su}$ ), что позволяет направленно расширять фазовый набор системы новыми фазами с необычными свойствами и создать основу для переходов между новыми структурами с нано- (АСЭ) и микроуровневым (СЭ) электрическим упорядочением.

2. Впервые обнаружено наличие слабого тетрагонального искажения и установлено отсутствие сверхструктурных отражений в, считавшейся *multicell cubic*, фазе МСС и показано, что это фазовое состояние может считаться неполярным с локальным (нерегулярным) псевдотетрагональным искажением перовскитной структуры ( $NpT_{su}$ ).

3. Впервые установлено, что, *антисегнетоэлектрическая фаза* ( $AFE_T$ ) имеет не тетрагональное, а, подобно низкотемпературной фазе цирконата свинца, моноклинное искажение перовскитной ячейки. В этой же фазе впервые обнаружены сверхструктурные отражения, которые, предположительно, соответствуют орторомбической кристаллографической пространственной группе.

4. Установлена зависимость состава кислородно-октаэдрической катионной подсистемы и положения межфазных границ от содержания оксида свинца в составе реакционной смеси. Показано, что потери  $PbO$  в процессе многостадийного обжига затрудняют полное растворение  $SnO_2$  в перовскитной структуре твердого раствора и значительно расширяют интервал существования фаз  $AFE(O)$  и  $FE(R)_{LT}$  вблизи комнатных температур. Конечная керамика содержит примесь  $Pb_2SnO_4$ , что равносильно обогащению октаэдрических позиций

перовскитной структуры ионами  $Ti^{4+}$  и  $Zr^{4+}$ , которые по сравнению с ионами  $Sn^{4+}$  более склонны к октаэдрической координации.

5. Обнаруженный факт, что максимум аномального увеличения диэлектрической проницаемости при охлаждении фазы  $NrTsu$  в присутствии электрического поля приходится на состав в окрестностях тройной точки  $NrTsu/AFE(O)_{su}/FE(R)_{LH}$  и доказательство того, что возрастание диэлектрической проницаемости в поле фазы  $NrTsu$  обеспечивается практически исключительно за счет электронной поляризуемости.

6. Новые данные о том, что антисегнетоэлектрическая фаза  $AFE(O)_{su}$  может быть стабилизирована и в системе цирконат-магнониобат свинца гетеровалентным легированием ионами лантана ее кубооктаэдрической катионной подрешетки.

### **Практическая значимость.**

1. Установлены закономерности реализации обратимых и необратимых полевых  $АСЭ \rightleftharpoons СЭ$ -переходов в зависимости от состава твердых растворов системы ЦСТС в широком интервале температур. Показано, что в фазе  $AFE(O)_{su}$  могут быть индуцированы двойные петли поляризационного гистерезиса, что позволяет использовать подобные материалы в устройствах накопления и хранения энергии.

2. Получены материалы, способные развивать продольные относительные деформации  $\sim 0.25\%$ , как в ходе многократных  $АСЭ \rightleftharpoons СЭ$ -переключений, так и в режиме эффекта "памяти формы".

3. Показано, что в фазе  $AFE(O)_{su}$  твердых растворов системы ЦСТС в результате полевых  $АСЭ \rightleftharpoons СЭ$ -переходов наблюдается электрокалорический эффект, которому отвечает изменение температуры  $\sim 0.2K$ .

### ***На защиту выносятся следующие положения:***

1. Новые сведения о влиянии катионного состава кислородно-октаэдрической подрешетки перовскитной структуры твердых растворов системы ЦСТС на формирование ее фаз нано- ( $АСЭ$ ), микро- ( $СЭ$ ) и макроразмерной полевой упорядоченности.

2. Обнаруженная тенденция к неравномерному катионному распределению по кислородно-октаэдрическим позициям структуры перовскита системы ЦСТС при увеличении содержания ионов олова.

3. Новые данные комплексных исследований структурных особенностей и поведения в сильных электрических полях фаз системы ЦСТС, позволившие уточнить структуру ее фаз, в числе которых, так называемая, «многоячеечная кубическая» фаза  $MCC\ NrTsu$ , которая не обнаруживает признаков сверхструктурного упорядочения и имеет симметрию ниже

кубической и фаза "AFE(T)", для которой характерно не тетрагональное, а моноклинное искажение перовскитной ячейки.

4. Доказательство того, что из-за пространственной неоднородности фазы  $\text{PrTsu}$ , получающиеся при ее охлаждении фаза  $\text{AFE(O)}_{\text{SU}}$ , или сегнетофаза  $\text{FE(R)}_{\text{LT}}$  формируются в неравновесном режиме, что влияет на условиях индуцирования АСЭ→СЭ-переходов и затрудняет формирование доменной структуры.

5. Данные о том, что антисегнетоэлектрическая фаза  $\text{AFE(O)}_{\text{su}}$  может быть стабилизирована не только в системе ЦСТС, но и в системе цирконат-магнониобат свинца путем гетеровалентного легирования ионами лантана ее кубооктаэдрической катионной подрешетки.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Бикяшев, Э.А. Влияние ионов  $\text{La}^{3+}$  на дипольное упорядочение в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x[\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}]_{1-x/4}\text{O}_3$  [Текст] / Э.А.Бикяшев, Е.А.Решетникова, М.И. Толстунов // Неорг. мат. - 2009. -т. 45. - № 8. - с. 990-995
2. Решетникова, Е.А. Влияние донорной примеси  $\text{La}^{3+}$  на фазообразование в сегнетоэлектрических твёрдых растворах системы PZST [Текст] / Е.А. Решетникова, Э.А.Бикяшев, М.И. Толстунов, Ю.И. Нелина-Немцева // IX Международная научная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» : тез.докл. Кисловодск.- 2009. - с. 311-313
3. Бикяшев, Э.А. Влияние электрического поля на фазовые переходы в твёрдых растворах  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.9-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_y]_{0.99875}\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.895-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  [Текст] / Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова, И.В. Лисневская, Т.Г. Лупейко, М.И. Толстунов // Неорганические материалы. - 2009г. - №5. с.606-611.
4. Бикяшев Э.А. Влияние добавок  $\text{La}^{3+}$  на фазовые состояния в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x[\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}]_{1-x/4}\text{O}_3$  [Текст] / Э.А.Бикяшев, Е.А.Решетникова, М.И.Толстунов. // Сборник трудов VIII Междунар. Научн. Конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нано-технологии», г. Пятигорск, 14-19 сентября 2008 г. С. 228-229.
5. Бикяшев, Э.А., Стабилизация неполярных фаз за счет комбинированного гетеровалентного легирования твердого раствора  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.9}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$  [текст] / Э.А. Бикяшев, Т.Г. Лупейко, М.И. Толстунов, И.О. Рюш, Е. А. Решетникова // Неорг. Матер. - 2014. - V. 50. - № 5. - р. 503-508. (опубликована на английском языке)
6. Бикяшев, Э.А. Влияние Комплексного гетеровалентного легирования на температурные и полевые фазовые превращения в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+p)/3}\text{Nb}_{(0.2p)/3}]\text{O}_3$  [текст] // Э.А. Бикяшев, М.И. Толстунов, И.О. Рюш, Е.А. Решетникова // Известия

Российской академии наук. Серия физическая. - 2014. - V.78. - №8. - p.702-705.  
(опубликована на английском языке)

7. Толстунов М.И. «Влияние нестехиометрического количества ионов свинца на свойства твердого раствора состава  $Pb_{0.9975}[Zr_{0.495}Sn_{0.4}Ti_{0.1}Nb_{0.005}]O_3$ » [текст] / Толстунов М.И. // «Инновации в материаловедении»: материалы конференции г. Москва -2013г,- с. 287.
8. Толстунов М.И., «Влияние температуры на структуру твердых растворов системы  $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0.9}Mg_{(0.1+p)/3}Nb_{(0.2-p)/3}]O_3$ ». [текст] / Толстунов М.И., Бикяшев Э.А., Лупейко Т.Г. // Материалы конференции «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи». ИГУ г.Иркутск 23-26 мая 2013г, с.42- 43.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Структура перовскита

Вещества со структурой перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) благодаря своим необычным свойствам привлекают внимание исследователей как основа для создания нового поколения активных материалов для нужд промышленности. Такие материалы в англоязычной литературе называются «smart» или «умными» материалами.

Структура типа перовскита представляет собой трехмерный каркас, построенный из октаэдров  $\text{BX}_6$ , соединенных между собой вершинами (Рисунок 1). В пространствах между октаэдрами располагаются катионы А, занимая центр кубооктаэдра, окружены 12 анионами. Анионы X имеют к.ч.=6, они окружены четырьмя катионами А, на расстоянии  $a/\sqrt{2}$  (где  $a$  – параметр решетки) в вершинах квадрата, центром которого является анион, и двумя катионами В, лежащими на расстоянии  $a/2$  в перпендикулярном направлении [1].

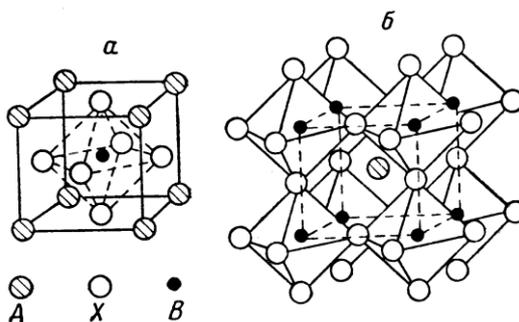


Рисунок 1 - Элементарная ячейка и схема сочленения октаэдров в структуре перовскита

Для характеристики устойчивости структуры оксидов со структурой перовскита служит толеранц-фактор  $t$  (геометрический фактор устойчивости), введенный Гольдшмидтом:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

где  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$  - радиусы ионов А, В и О соответственно.

Данный критерий базируется на требовании плотного контакта анионов и катионов. При плотном контакте всех ионов (в идеальном случае) данное выражение должно быть равно единице, однако, на практике, возможны некоторые отклонения ( $t$  фактор находится в интервале значений: от 0.76 до 1.03, а для фаз высокого давления толеранц-фактор может достигать  $\sim 1.07$ ), предопределяющие свойства материалов.

Структура перовскита склонна к различным к различным катионным замещениям, благодаря чему существует множество твёрдых растворов со структурой перовскита.

Исходя из представлений о плотнейшей упаковке [2] критерием устойчивости структуры перовскита следует считать наличие плотных контактов катионов **B**-кислород, тогда при условии  $R_B = 0.41R_O$ ,  $t = 1$ , имеем плотнейшую упаковку. В ней  $t = 1$  и  $R_B$  точно соответствует размеру октаэдрической пустоты ( $R_B = 0.41R_O$ ), имеются касания ионов **A** друг от друга а также ионов кислорода о кислород ( $R_A = R_O$ ). При  $t < 1$  ( $R_A < R_O$ ) иону **A** будет "свободно" размещаться в анионном кубооктаэдре, особенно, если  $R_B > 0.41R_O$ . При таком условии ( $t < 1$ ) часто наблюдаются повороты кислородных октаэдров, изменяются  $180^\circ$ -ные валентные углы **O–B–O**, и цепочки связей  $\dots\text{O–B–O–B–O}\dots$  становятся зигзагообразными. Такое изменение называют "смятием структуры".

Если радиус катиона **A** больше радиуса кислорода ( $R_A > R_O$  ( $t > 1$ )), то размер октаэдрической пустоты увеличивается, и можно поместить ион **B** с  $R_B > 0.41R_O$ , или если  $R_B \approx 0.41R_O$ , то у катиона **B** в октаэдрическом окружении появляется дополнительное свободное пространство, что увеличивает вероятность для его смещения из симметричной позиции.

Данные кристаллографические особенности создают условия для лёгкого образования твёрдых растворов за счет разнообразных катионных замещений. а влияют на предрасположенность перовскитной структуры к тем или иным вариантам искажения за счет ионных смещений и поворотов  $\text{BO}_6$  при тех или иных значениях  $t$ -фактора (раздел 1.4). В материалах на основе цирконата свинца существует ограниченное количество пространственных групп. Основные представители которых представлены в таблице 1.

## 1.2 Варианты искажения структуры перовскита на примере некоторых типичных представителей

В таблице 1 представлены параметры элементарных ячеек для некоторых перовскитов. Выбор веществ ограничивался индивидуальными соединениями и твёрдыми растворами, широко применяющимися и являющихся основой для материалов перспективных для практического использования, а также являющимися яркими представителями своего класса. Информация о структуре вещества взята в базе данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) Видно, что эти структуры описываются в разных сингониях и разными пространственными группами.

Таблица 1- Симметрия и параметры элементарных ячеек некоторых перовскитов

| Формула вещества  | Группа симметрии  | Объём, Å <sup>3</sup> | Z  | a, Å   | b, Å   | c, Å   | Alpha, ° | Beta, ° | Gamma, ° | № ICSD |
|---|-------------------|-----------------------|----|--------|--------|--------|----------|---------|----------|--------|
| Pb <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> TiO <sub>3</sub>  | Pm-3m             | 71.2                  | 1  | 4.145  | 4.145  | 4.145  | 90       | 90      | 90       | 1609   |
| Pb <sub>0.56</sub> La <sub>0.3</sub> TiO <sub>3</sub>   | Pm-3m             | 60.1                  | 1  | 3.916  | 3.916  | 3.916  | 90       | 90      | 90       | 9442   |
| BaZr <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>  | Pm-3m             | 71.2                  | 1  | 4.163  | 4.163  | 4.163  | 90       | 90      | 90       | 43137  |
| PbTiO <sub>3</sub> ( <b>823K</b> )  | Pm-3m             | 62.6                  | 1  | 3.97   | 3.97   | 3.97   | 90       | 90      | 90       | 1613   |
| PbTiO <sub>3</sub> ( <b>90K</b> )   | P4mm              | 63.3                  | 1  | 3.895  | 3.895  | 4.171  | 90       | 90      | 90       | 1610   |
| PbTiO <sub>3</sub> ( <b>158K</b> )  | P4mm              | 63.3                  | 1  | 3.899  | 3.899  | 4.167  | 90       | 90      | 90       | 1611   |
| PbTiO <sub>3</sub> ( <b>298K</b> )  | P4mm              | 63.4                  | 1  | 3.905  | 3.905  | 4.156  | 90       | 90      | 90       | 1612   |
| PbZr <sub>0.44</sub> Ti <sub>0.44</sub> Mn <sub>0.04</sub> Ni <sub>0.04</sub> Nb <sub>0.04</sub> O <sub>3</sub> | P4mm              | 67                    | 1  | 4.038  | 4.038  | 4.106  | 90       | 90      | 90       | 201859 |
| Ba <sub>0.8</sub> Pb <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub> ( <b>296K</b> )  | P4mm              | 63.9                  | 1  | 3.977  | 3.977  | 4.042  | 90       | 90      | 90       | 28621  |
| Bi <sub>0.5</sub> Pb <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>                          | P4mm              | 65.8                  | 1  | 3.88   | 3.88   | 4.37   | 90       | 90      | 90       | 28623  |
| PbMg <sub>0.35</sub> W <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.3</sub> O <sub>3</sub>   | P4mm              | 62.1                  | 1  | 3.927  | 3.927  | 4.026  | 90       | 90      | 90       | 28636  |
| PbTiO <sub>3</sub>  | P4/mmm            | 62.5                  | 1  | 3.89   | 3.89   | 4.13   | 90       | 90      | 90       | 29117  |
| Na <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> NbO <sub>3</sub>   | P4/mbm            | 122.7                 | 2  | 5.578  | 5.578  | 3.944  | 90       | 90      | 90       | 38002  |
| PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub> ;  | R3m( R)           | 69.4                  | 1  | 4.11   | 4.11   | 4.11   | 89.7     | 89.7    | 89.7     | 202846 |
| PbZr <sub>0.58</sub> Ti <sub>0.42</sub> O <sub>3</sub> ;  | R3m( R)           | 67.4                  | 1  | 4.07   | 4.07   | 4.07   | 89.7     | 89.7    | 89.7     | 24562  |
| PbZr <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>  | R3c(H)            | 138.4                 | 2  | 5.824  | 5.824  | 5.824  | 59.6     | 59.6    | 59.6     | 202844 |
| Pb <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> TiO <sub>3</sub>  | R3c(H)            | 425.9                 | 6  | 5.841  | 5.841  | 14.416 | 90       | 90      | 120      | 46024  |
| Pb <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub> ZrO <sub>3</sub>  | R3c(H)            | 1657.4                | 24 | 11.592 | 11.592 | 14.242 | 90       | 90      | 120      | 74411  |
| Pb <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> ZrO <sub>3</sub>  | R3c(H)            | 217.6                 | 6  | 5.888  | 5.888  | 7.246  | 90       | 90      | 120      | 87724  |
| Pb <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.3</sub> ZrO <sub>3</sub>   | Cmmm              | 1099.6                | 16 | 11.622 | 11.551 | 8.191  | 90       | 90      | 90       | 81936  |
| PbZrO <sub>3</sub> (СЭ фаза индуцирована полем)   | Cm2m              | 143.6                 | 2  | 5.89   | 5.897  | 4.134  | 90       | 90      | 90       | 82804  |
| PbZrO <sub>3</sub> (ACЭ)  | Pba2              | <b>589.2</b>          | 8  | 5.884  | 11.768 | 8.22   | 90       | 90      | 90       | 31154  |
| KNbO <sub>3</sub>   | Amm2              | 129.3                 | 2  | 3.971  | 5.692  | 5.719  | 90       | 90      | 90       | 95.33  |
| NaNbO <sub>3</sub>  | P222 <sub>1</sub> | 475.6                 | 8  | 5.504  | 5.562  | 15.52  | 90       | 90      | 90       | 76432  |
| Na <sub>0.98</sub> K <sub>0.02</sub> NbO <sub>3</sub>   | Pm                | 478.8                 | 8  | 7.857  | 7.767  | 7.848  | 90       | 90.9    | 90       | 28044  |

Понижение симметрии перовскитов в сравнении с идеальной обычно связано с направленными смещениями атомов определяющими особые диэлектрические свойства. Обычно это происходит с участием атомов с оболочкой  $(n-1)d^0$ , склонных к асимметрии при связывании ( $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ). Другая, родственная причина – наличие стереохимически активной неподелённой пары электронов, формально на  $ns$ -подуровне ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ). Потере элементов симметрии способствует снижение температуры (ослабляются выравнивающие анизотропию смещений тепловые колебания), сходно влияют существенные отклонения радиусов от идеального соотношения (толеранц-фактора  $t=1$ ). При искажении идеальной кубической структуры снижается глобальная симметрия (пространственной группы), происходит также понижение локальной симметрии позиций атомов. Некоторые атомные позиции могут разделяться на несколько сортов, в ряде случаев это можно явно трактовать как сверхструктуру, поскольку эти расщеплённые позиции могут избирательно заниматься разными сортами атомов.

Например, у  $PbTiO_3$  в полярной тетрагональной пространственной группе  $R4mm$  кислород подразделяется на 2 сорта, позиции А, В перовскита и  $O^1$  имеют локальную симметрию точечной группы  $4mm$ , а  $O^2$  – ромбической точечной группы  $mm$ . В этом случае обе локальные группы ацентричны и полярны. Такая структура реализуется при низких температурах (ниже точки Кюри). У того же вещества в неполярной тетрагональной пространственной группе  $R4/mmm$  группе (в парафазе) атомы кислорода подразделяются на 2 сорта, причем атомы первого сорта ( $O^1$ ) и катионы в позициях А и В имеют локальную симметрию  $4/mmm$ , а  $O^2$  – ромбической группы  $mmm$ . Обе локальные группы centrosимметричны и неполярны.

В  $Na_{0,9}K_{0,1}NbO_3$  реализуется структура перовскита с пространственной группой  $R4/mbm$  и увеличенной в 16 раз ячейкой, причём атомы кислорода размещены в позициях двух сортов, а щелочные металлы – в позициях одного сорта. Позиции  $O^1$  и Nb имеют точечную группу  $4/m$ , позиции Na/K –  $mmm$ , позиции  $O^{2-}$  –  $mm$ . В сегнетоэлектрическом состоянии  $PbZr_{0,58}Ti_{0,42}O_3$  и в высокотемпературном сегнетоэлектрическом состоянии  $PbZr_{0,45}Ti_{0,25}O_3$  имеют ромбоэдрически искажённую структуру пространственной группы  $R3m$ . Позиции А и В имеют тригональную симметрию  $3m$ , а позиции О (их всего один сорт) – симметрию  $m$ . по одному сорту позиций атомов с точечной группой  $m$ . Окружение свинца сильно отклоняется от идеального (теперь 3 соседних кислорода находятся на расстоянии 2,59 ангстрем, 6 – на 2,88 ангстрем, 3 – на 3,19 ангстрем, фактически уже не связываясь с центральным атомом). Он сильно смещён внутри своего кубооктаэдра, на 0,23 ангстрема относительно центра тяжести лигандов. Окружение Ti/Zr также неоднородно – три соседа на расстоянии 1,97 ангстрем и три – на 2,13 ангстрем.

В низкотемпературном сегнетоэлектрическом состоянии  $\text{PbZr}_{0,45}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_3$  имеет пространственную группу симметрии  $R3c$  с двукратной ячейкой и по одному сорту позиций всех атомов с точечной группой металлов 3 и кислорода 1.

В сегнетоэлектрическом состоянии  $\text{Pb}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{TiO}_3$  также имеет пространственную группу симметрии  $R3c$ , но с 24-х кратной ячейкой. Имеется по 2 сорта позиций катионов А и В и 4 сорта позиций кислорода. Половина позиций атомов свинца и половина позиций атомов  $\text{Zr/Ti}$  имеют точечную группу симметрии 3, остальные позиции, как катионов, так и анионов – точечную группу 1.

Пространственную группу  $R3c$  имеет и  $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{ZrO}_3$ , но иную, 6-ти кратную ячейку, по одному сорту позиций А, В, О, катионы имеют точечную группу 3, кислород – точечную группу 1.

Индукцированное электрическим полем сегнетоэлектрическое состояние  $\text{PbZrO}_3$  имеет пространственную группу симметрии  $\text{Cm}2m$  и 2-х кратную ячейку. Атомы кислорода подразделяются на 2 сорта. Первая координационная сфера для всех атомов является асимметричной (у катионов свинца и  $\text{O}^1$  точечная группа  $mm$ , у циркония и  $\text{O}^2$  –  $m$ ).

В АСЭ  $\text{PbZrO}_3$  с пространственной группой  $\text{Pba}2$  элементарная ячейка восьмикратная, катионы А и В разделены на 2 сорта с точечной группой 1, а кислород подразделяется на 8 сортов, причем четыре сорта имеют точечную группу 1 и четыре других сорта точечную группу 2. То есть, локальная симметрия уже очень низкая. В тексте будет разбираться схема ионных смещений для данного соединения.

Сходная с системой ЦТС палитра вариантов искажения наблюдается в метаниобатах, например, ниобате натрия и твёрдых растворах на его основе. В частности, есть ромбические (центросимметричные  $\text{Pnmm}$ ,  $\text{Ccm}$ ,  $\text{Pbcm}$ ,  $\text{Bmmb}$ ,  $\text{Pmmm}$ ,  $\text{Cmcm}$  и ацентричные  $\text{Pc}2_1b$ ,  $\text{P}2_1ma$ ,  $\text{P}222_1$ ,  $\text{P}2mm$ ,  $\text{Amm}2$ ) и моноклинные ( $\text{P}2/m$ ,  $\text{Pm}$ ) варианты структур.

$\text{KNbO}_3$  имеет пространственную группу  $\text{Amm}2$  с двукратной ячейкой и двумя сортами атомов кислорода. Катионы и  $\text{O}^1$  имеют точечную группу  $mm$ ,  $\text{O}^2$  – точечную группу  $m$ .

Сегнетоэлектрическая при комнатной температуре модификация  $\text{NaNbO}_3$  имеет ромбическую пространственную группу  $\text{P}222_1$ , восьмикратную ячейку, четыре сорта позиций атомов Na, два сорта Nb и восемь сортов О. Все сорта позиций атомов Na и четыре сорта О имеют точечную группу симметрии 2, два сорта Nb и остальной кислород – точечную группу 1.

$\text{Na}_{0,98}\text{K}_{0,02}\text{NbO}_3$  имеет моноклинную пространственную группу  $\text{Pm}$ , восьмикратную ячейку и 8 сортов позиций атомов Na/K, 4 сорта позиций Nb и 16 сортов позиций атомов О. Все сорта Na и половина сортов О имеют точечную группу  $m$ , остальные сорта позиций атомов – точечную группу 1.

### 1.3 Кристаллическая структура и влияние параметров состояния (температура, электрическое поле, дефектность,) на фазовые переходы в керамике и монокристаллах цирконата свинца.

Наиболее известным представителем «smart» материалов является антисегнетоэлектрик (АСЭ)  $\text{PbZrO}_3$ . В 1951 году были впервые описаны особенности его структуры, определяющие его АСЭ-свойства [1]. При высоких температурах он имеет неискаженную кубическую структуру перовскита, но при понижении температуры характеризуется четкой диэлектрической аномалией вблизи  $230^\circ\text{C}$ . Высокотемпературная фаза является параэлектрической. Структура высокотемпературной фазы описана в [1, 3] В данной фазе диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейса. (константа Кюри  $C \approx 1.6 \cdot 10^5 \text{ K}$ , температура Вейса  $T_0 \approx 190^\circ\text{C}$ .)

В некоторых ранних работах проведены нейтронографические и рентгеновские исследования [1,4], согласно этим исследованиям, а также при помощи оптических исследований в поляризованном свете [5], элементарная ячейка при температурах ниже  $230^\circ\text{C}$  ромбически искажена и содержит 8 формульных единиц  $\text{PbZrO}_3$ . Её пространственная группа  $C_{2v}^8 - \text{Pba}2$ . Данная фаза является антисегнетоэлектрической. В Дальнейшем было установлено, что в цирконате свинца фазообразование имеет несколько иной характер.

В большинстве экспериментов, выполненных на керамике цирконата свинца [6,7,8,9], в процессе охлаждения фиксируется фазовый переход вблизи  $230^\circ\text{C}$  в ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазу, которая существует в узком диапазоне температур. Вблизи  $220^\circ\text{C}$ , при дальнейшем охлаждении, зафиксирован еще один фазовый переход, и при комнатной температуре цирконат свинца остаётся в этой фазе. Данная фаза является орторомбической антисегнетоэлектрической фазой [1,3]. Фазовые переходы сопровождаются резкими изменениями свойств. На рисунке 2 показаны аномалия теплового расширения и температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости при фазовых переходах.

Характер зависимости диэлектрических свойств подобен характеру поведения типичных сегнетоэлектрических (СЭ) перовскитов, например  $\text{BaTiO}_3$ . Вблизи  $220^\circ\text{C}$ , при дальнейшем охлаждении, зафиксирован еще один фазовый переход, и при комнатной температуре цирконат свинца остаётся в этой фазе.

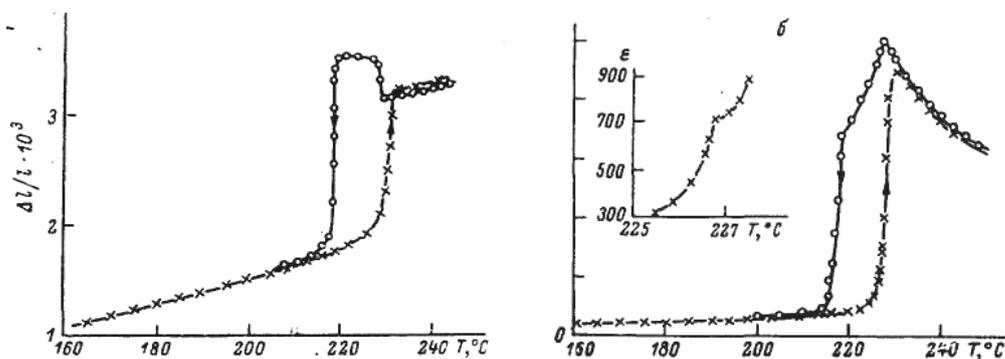


Рисунок 2 - Температурные зависимости теплового расширения (а) и диэлектрической проницаемости (б) цирконата свинца [10].

Монокристаллы цирконата свинца характеризуются идентичной последовательностью фазовых переходов. [10] Интервал существования сегнетоэлектрической фазы в цирконате свинца 10-25°C ниже температуры Кюри, однако он сильно зависит от условий получения монокристаллов.

В АСЭ состоянии все атомы смещены своих из положений в сравнении с идеальной кубической решеткой. Ионы свинца смещены попарно в плоскости (001) примерно вдоль диагонали грани (ромбическая ось *a*) в противоположные стороны (кубическое направление (110)). Ионы циркония смещены таким же образом. Также, имеются небольшие смещения ионов вдоль оси *b*. Кроме того, ионы кислорода смещены антипараллельно в плоскости (001). Поэтому, плоскость (001) не является полярной. Ионы свинца смещены вдоль оси *a* на 0.26 Å, ионы циркония на 0.04 Å. Вдоль оси *b* ионы свинца смещены на 0.01 Å, ионы циркония на 0.006 Å. На рисунке 3 показана проекция на плоскость (001) антисегнетоэлектрической структуры цирконата свинца. Каждому квадрату соответствует элементарная ячейка с параметром  $a_0$ . Она содержит одну формульную единицу  $\text{PbZrO}_3$ . Проекция ромбической элементарной ячейки, обведена сплошной линией. Стрелками схематически показаны сдвиги ионов свинца в проекции на эту плоскость [1,4]. Также наблюдаются нескомпенсированные смещения ионов кислорода вдоль оси *c*, и, если принять ионный заряд кислорода равным двум, а спонтанную поляризацию равной произведению заряда иона на его расстояние смещения из центра октаэдра, то спонтанная поляризация должна быть равна  $\sim 25$  мкКл./см<sup>2</sup>, но спонтанная поляризация в антисегнетоэлектриках отсутствует.

Это достигается укрупнением элементарной ячейки, тем самым компенсируются ионные смещения, и при комнатных температурах параметры ромбической элементарной ячейки составляют:  $a = 5.884$  Å,  $b = 11.768$  Å,  $c = 8.220$  Å.

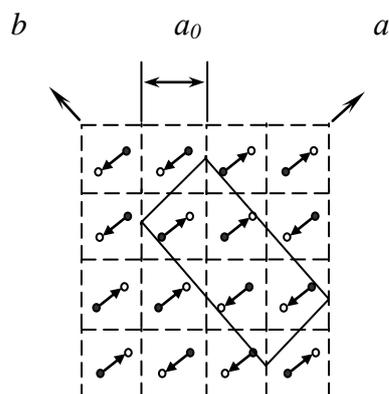


Рисунок 3 – Антисегнетоэлектрическая структура PbZrO<sub>3</sub> [1]) Проекция на плоскость (001)) Стрелками показано направление сдвигов ионов свинца

Не имеется заметного смещения в плоскости (001) и выполняется соотношение  $b=2a$ , в результате чего структуру можно считать псевдотетрагональной. При комнатной температуре расстояния O–O находятся в пределах от 2.52 Å до 3.28 Å. Минимальное расстояние между ионами кислорода и циркония составляет 1.92 Å. В случае пространственной группы – **Pba2**, в цирконате свинца, возможна реализация двух различных конфигураций кратчайших расстояний и, как следствие, возможны два типа систем частично ковалентных связей между свинцом и кислородом [4,11]. Объем псевдокубической ячейки при сопоставимых температурах является максимальным среди фаз, наблюдаемых в цирконате свинца, а объем псевдокубической ячейки в ромбической антисегнетоэлектрической фазе является минимальным.

Структура промежуточной СЭ фазы цирконата свинца является ромбоэдрической и исследовалась в работах [5,12,13]. Однако не проводились определения пространственной группы и структуры этой фазы. О данной фазе судят по ранним исследованиям твердых растворов системы PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [12,13,14,15,16]. В данной системе вблизи цирконата свинца существует две сегнетоэлектрических фазы (рисунок 4).

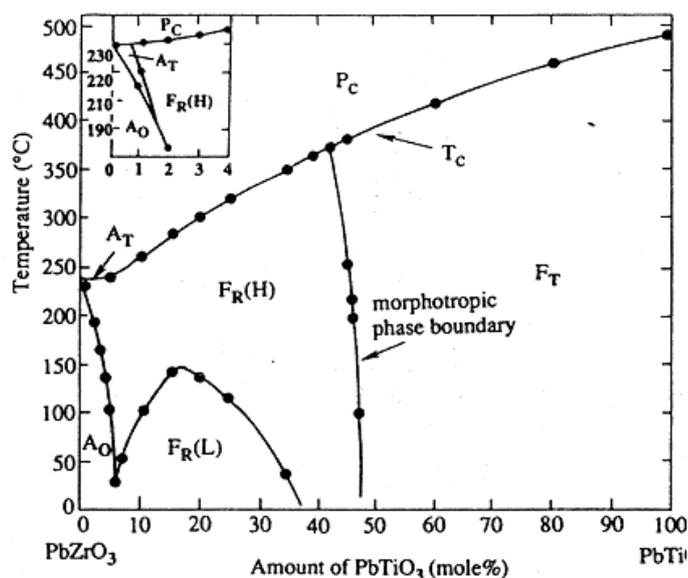


Рисунок 4 - Фазовая диаграмма системы  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$

При комнатной температуре ромбоэдрическая фаза, отвечающая составу с  $x=0.1$ , имеет пространственную группу **R3c** и является укрупненной, содержит две формульные единицы на ячейку, а сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза, которая отвечает составу с  $x=0.48$ , имеет пространственную группу **R3m** и содержит одну формульную единицу на ячейку. Данная фаза является изоструктурной ромбоэдрической фазе цирконата свинца. В фазе же **R3c** существуют повороты кислородных октаэдров вокруг направления  $(111)$  (диагонали куба) и параллельные смещения катионов Pb и Zr вдоль направления того-же направления  $(111)$ . В ромбоэдрической фазе цирконата свинца такие повороты отсутствуют.

### 1.3.1 Влияние электрического поля на АСЭ-кристаллы.

Сам цирконат свинца и твёрдые растворы на его основе могут быть как полярными, так и неполярными диэлектриками. Появление полярной или неполярной фазы в такой керамике зависит не только от состава, но и может быть сформировано как внешним электрическим полем, так и другими различными внешними воздействиями. Наложение электрического поля способствует появлению СЭ состояния.

В подавляющем большинстве работ по исследованию АСЭ и СЭ материалов принадлежность к данным состояниям определяется зависимостью поляризации от напряженности приложенного электрического поля. Рассмотрим влияние электрического поля на структуру цирконата свинца. На рисунке 5 представлена диаграмма фазовых переходов в электрических полях разной величины для цирконата свинца. При приложении средней величины постоянного электрического поля ( $E < 20 \text{ кВ/см}$  для поликристаллических материалов) наблюдается только понижение температуры АСЭ перехода, а индуцированная поляризация

пропорциональна напряжённости приложенного электрического поля. При приложении сильных электрических полей ( $E > 20 \text{ кВ/см}$ ) в кристалле происходит фазовый переход из АСЭ в СЭ состояния. Критические напряженности электрических полей линейно возрастают при понижении температуры [17]. В сверхсильных же полях происходит три СЭ фазовых перехода, при значениях напряженности поля  $E_{\text{к}}^I \approx 200 \text{ кВ/см}$ ,  $E_{\text{к}}^{II} \approx 300 \text{ кВ/см}$ ,  $E_{\text{к}}^{III} \approx 370 \text{ кВ/см}$ . При высоких температурах стабильна I ромбоэдрическая фаза, по-видимому, изоструктурная фаза, которая возникает без приложения электрического поля вблизи Температуры Кюри (**R3m**). При приложении сверхсильного поля ( $E_{\text{к}}^I \approx 200 \text{ кВ/см}$ ) в процессе охлаждения между тройными точками  $T_{\text{тр1}}$  и  $T_{\text{тр2}}$  происходит вынужденный фазовый переход в ромбоэдрическую СЭ фазу II (пространственная группа **C2mm**), затем при увеличении напряженности поля происходит другой фазовый переход, во II ромбоэдрическую фазу (**R3c**). Данная фаза обладает большей спонтанной поляризацией.

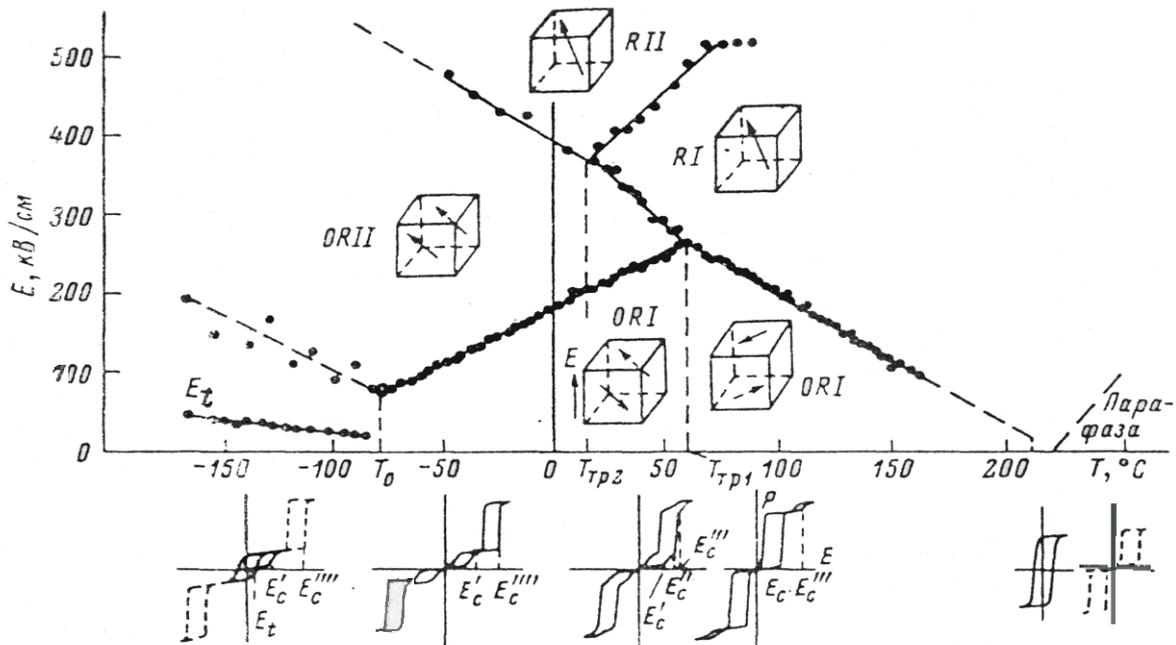


Рисунок 5 - Диаграмма фазовых переходов в электрических полях разной величины для цирконата свинца и примеры зависимостей поляризации от электрического поля в изотермических условиях [18]

На электрическую прочность, и как следствие величины приложенного электрического поля для материалов заданного химического состава и структуры влияют в основном два геометрических фактора: толщина образца (при одинаковой разности потенциалов на электродах, чем меньше толщина образца, тем большую напряженность электрического поля удаётся создать) и площадь электродов (чем больше площадь электродов, тем сужается большая вероятность появления дефектов, приводящих к пробое образца) [19,20]. Поэтому в

керамике, как и в монокристаллах полевые фазовые переходы в полном объёме можно осуществлять только на очень тонких высококачественных образцах, иначе величины полей электрического пробоя будут ниже, чем необходимые критические поля для осуществления фазового перехода [18].

В работах [21,12,13,14] производились измерения относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) цирконата свинца в широком интервале частот  $10^3 \div 4 \cdot 10^{10}$ . В параэлектрической и антисегнетоэлектрической фазах отсутствует дисперсия  $\epsilon/\epsilon_0$ . Напротив вблизи температуры Кюри в интервале существования СЭ фазы наблюдается заметная дисперсия  $\epsilon/\epsilon_0$  и возрастание тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ). При наличии подвижных в электрическом поле доменных границ, происходит частотная дисперсия свойств, поэтому в СЭ фазе наблюдается дисперсия относительной диэлектрической проницаемости, в то время как АСЭ фазе домены мало подвижны и практически не взаимодействуют с внешним измерительным полем. При повышении частот, приближающихся к частотам колебаний кристаллической решётки, вступает в силу новый механизм дисперсии, являющийся общим для полярных и неполярных фаз [14]. Мало изучен остаётся этот механизм дисперсии в АСЭ в настоящее время.

### **1.3.2 Влияние дефектности структуры на характер дипольного упорядочения.**

Дефекты структуры являются ещё одной причиной, влияющей на порядок дипольного упорядочения и как следствие на возможность осуществления фазовых переходов в керамике как самого цирконата свинца, так и твёрдых растворов на его основе. В настоящее время активно изучается дефектность структуры и возможность математического описания влияния её на физические свойства [22]. Величины деформаций близлежащих областей и изменения локальных полей, вызванные дефектами кристаллической решетки трудно оценить. Установлено, что дефекты различных видов могут значительно изменять поведение термодинамических величин вблизи температуры Кюри.

Механические, пьезоэлектрические и диэлектрические, и свойства керамических образцов в сильно зависят от структуры. Было установлено [23], что в цирконате свинца встречаются различные виды дефектов: точечные (F-центры) и протяженные (дислокации): плоские дефекты, двойниковые и муаровая полоса. Протяженные дефекты можно визуализировать при помощи электронного микроскопа. Плоские дефекты располагаются группами и локализованы на расстоянии  $70 \text{ \AA}$  друг от друга. Согласно кристаллографическому анализу, плоские дефекты

параллельны плоскости (310). Авторы высказали предположение, что найденные в  $\text{PbZrO}_3$ , плоские дефекты, являются результатом сдвига кристаллографических плоскостей. При помощи Двойниковые дефекты, имеют форму клина и параллельны плоскости (110). Для наблюдения муаровых полос, необходима такая кристаллическая ориентация, чтобы электронный луч был параллелен плоскости (001), тогда муаровые полосы будут направлены вдоль плоскости (110). Возможная причина формирования муаровых структур, АСЭ структура цирконата свинца.

В работах [24,25] исследуются структурные и электронные свойства параэлектрической (чистой кубической) и низкотемпературной (орторомбической) АСЭ фазы цирконата свинца, основной аспект уделяется обнаружению и описанию таких дефектов, как F-центры. Наличие F-центров изменяет электронную подсистему, влияет на структуру, деформируя кислородные октаэдры и кубооктаэдры в цирконате свинца: атомы циркония, даже самые близкие, практически не смещаются к дефекту, в то время как атомы свинца достаточно сильно смещаются ( $0.25 \text{ \AA}$ ) к F-центру. Образование неравновесных точечных дефектов можно регулировать определёнными режимами облучения (это может быть нейтронное или другое ионизационное облучение) или термической обработки.[26]

#### **1.4 Влияние кристаллохимических факторов на стабилизацию полярных и неполярных фазовых состояний в твердых растворах на основе цирконата свинца.**

Возникновение полярного или неполярного состояния в кристаллических материалах предопределено природой вещества и симметрией кристаллической структуры.

В [27] авторы утверждают, что сегнетоэлектрические фазы могут существовать в кристаллах, имеющих полярное направление, следовательно тех точечных групп (кристаллографических классов), являющихся подгруппами  $C_{\infty v}(\infty mm)$ . В отличие от них, в антисегнетоэлектрические точечные группы не должны иметь особого направления (полярного).

Они являются подгруппами группы  $\bar{P} (D_{\infty h}(\infty/mmm))$ . Полярные точечные группы таковы:  $C_1(1)$ ,  $C_2(2)$ ,  $C_3(3)$ ,  $C_4(4)$ ,  $C_6(6)$ ,  $C_s(m)$ ,  $C_{2v}(mm2)$ ,  $C_{3v}(3m)$ ,  $C_{4v}(4mm)$ ,  $C_{6v}(6mm)$ . Антисегнетоэлектричество киттелевского типа может иметь место в кристаллах, принадлежащих к 27 точечным группам:  $1$ ,  $\bar{1}$ ,  $m$ ,  $2$ ,  $2/m$ ,  $mm2$ ,  $222$ ,  $mmm$ ,  $3$ ,  $3m$ ,  $32$ ,  $3\bar{2}$ ,  $6$ ,  $\bar{6}$ ,  $6/m$ ,  $\bar{6}m2$ ,  $6mm$ ,  $622$ ,  $6/mmm$ ,  $4$ ,  $\bar{4}$ ,  $4/m$ ,  $\bar{4}2m$ ,  $422$ ,  $4mm$ ,  $4/mmm$ .

Атомы в кристаллах соединений  $ABO_3$  должны образовывать смешанные ионно-ковалентные связи **В-О**. Благодаря этому, за счет направленности связей возможно образование взаимно некомпенсированных, неравноценных связей а, следовательно, и некомпенсированных дипольных моментов. В перовскитах ион **В** располагается в кислородных октаэдрах и следовательно для того, чтобы он там поместился, он должен быть небольшим по размеру, со склонностью к октаэдрическому кислородному окружению. Такими катионами являются: 3d-катионы в степенях окисления от  $Me^{2+}$  до  $Me^{4+}$ ; первая половины 4d- и 5d-элементов в степенях окисления от  $Me^{3+}$  до  $Me^{6+}$  (кроме  $La^{3+}$ ). Для предотвращения преобладающей направленности связей при формировании кристаллической структуры, связь **В-О** не должна быть сильно ковалентной. Для возникновения дипольных моментов для катиона должно быть характерна асимметрия  $\pi$ -связывания.

Для усиления, или ослабления ковалентного характера связи **В-О**, катион **А**, в зависимости от природы катиона **В**, должен обладать необходимыми характеристиками. Например считается, что благодаря большей поляризуемости иона  $Pb^{2+}$  по сравнению с ионом  $Ba^{2+}$  [2], ковалентность связи  $Ti-O$  в  $PbTiO_3$  больше чем ковалентность соответствующей связи в  $BaTiO_3$ ,

Условно разделить на две большие группы можно твердые растворы на основе цирконата свинца [28,29]:

I-я группа - растворы, в которых область существования сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы расширяется при увеличении количества второго компонента;

II-я группа - растворы, в которых эта область сужается или вообще исчезает.

Схематические диаграммы типичных фазовых переходов в твердых растворах на основе  $PbZrO_3$  приведены на рисунке 6. В таблице 2 приведены некоторые примеры «вторых» компонентов для твердых растворов на  $PbZrO_3$ .

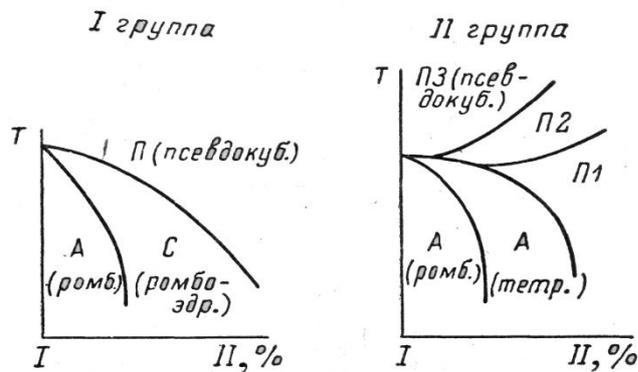


Рисунок 6 - Схематические диаграммы типичных фазовых переходов в АСЭ на основе цирконата свинца

Таблица 2 – Примеры групп «вторых» компонентов для твердых растворов на основе  $\text{PbZrO}_3$  [30]

| I группа                                     | II группа                                    |
|--|--|
| $\text{BaZrO}_3$                             | $\text{SrZrO}_3$                             |
| $\text{PbTiO}_3$                             | $\text{CaTiO}_3$                             |
| $\text{BaTiO}_3$                             | “ $\text{PbSnO}_3$ ”                         |
| $\text{PbNb}_2\text{O}_6$                    | “ $\text{CdZrO}_3$ ”                         |
| $\text{PbTa}_2\text{O}_6$                    | “ $\text{PbCeO}_3$ ”                         |
| $\text{NaNbO}_3$                             | $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{ZrO}_3$  |
| $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ | $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{ZrO}_3$ |

Геометрическим критерием устойчивости структуры перовскита является фактор устойчивости Гольдшмидта, толеранц-фактор  $t$ , (выражение 1, стр. 7)

В основном, в твердых растворах I группы второй компонент обладает большим структурным фактором  $t$ , чем сам цирконат свинца (0.90). Если второй компонент обладает меньшим структурным фактором, нежели цирконат свинца (II группа), то обычно СЭ фаза исчезает. В твердых растворах второй группы наблюдается несколько АСЭ фаз: ромбическая АСЭ фаза и псевдотетрагональная АСЭ фаза.

В ряде работ [31,32,33] детально рассматривается влияние размерного фактора на дипольное упорядочение в твердых растворах на основе цирконата свинца.

Диполь-дипольное взаимодействие в образовании АСЭ-их фаз изучалась в [31], с учетом различных составляющих поляризации проведены расчеты энергии дипольных конфигураций. Было показано, что для  $\text{PbTiO}_3$  минимальной энергией обладает дипольная структура СЭ фазы, тогда как для  $\text{PbZrO}_3$  – АСЭ структура. В цирконате свинца стабилизация АСЭ структуры в значительной мере обеспечивается взаимодействиями между катионами **Pb** и анионами **O**. Показано, что главными факторами для стабилизации различного дипольного упорядочения являются значения толеранц-факторов этих фаз (или размеры ионов), а также эффективные заряды ионов **A**.

При изучении влияния ионных замещений на стабилизацию СЭ-АСЭ состояний в твердых растворах на основе  $\text{PbZrO}_3$  [32,33] было установлено, что размеры ионов имеют преобладающее влияние на стабильность полярных и не полярных состояний по сравнению с другими факторами (вакансии кристаллической решетки, поляризуемость и заряд ионов). Причём уменьшение толеранц-фактора приводит к значительной стабилизации АСЭ фазы, а увеличение  $t$ -фактора соответственно стабилизирует СЭ фазу.

Авторами делается вывод, что основная причина фазового перехода АСЭ→СЭ состояний является "внутреннее давление", которое приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Для оценки "внутреннего давления" в работе [32] была предложена эмпирическая формула (2):

$$\Delta P = 1/\chi \cdot (V_B/V_{B0} - V/V_0) \quad (2)$$

где  $\chi$  - изотермическая сжимаемость;

$V_B$  - средний объём октаэдрического иона после легирования;

$V_{B0}$  - средний объём октаэдрического иона в нелегированном твёрдом растворе;

$V$  - объём элементарной ячейки после легирования;

$V_0$  - объём элементарной ячейки нелегированного твёрдого раствора.

Значения, полученные по формуле (2), хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые были получены в результате экспериментов по изучению влияния на СЭ→АСЭ фазовые переходы в твёрдых растворах на основе двойной системы  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  внешнего гидростатического давления, В работе [32] также показано, что данная величина хорошо согласуется избыточным "внутренним давлением", создаваемым за счёт легирования твёрдых растворов.

Значительным уменьшением объемов образцов сопровождается формирование орторомбической антисегнетоэлектрической фазы ( $AFE_0$ ). При этом, объём прототипной перовскитной элементарной ячейки в АСЭ-кой фазе меньше чем в СЭ-кой и в парафазе при сопоставимых условиях. Исходя из качественных соображений, основанных на принципе Ле-Шателье, (или более строго – на уравнение (2)), видно, что повышение внешнего давления будет стабилизировать наиболее фазу с наиболее плотной структурой. В цирконате свинца при повышении внешнего давления сужается температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы и при  $P \approx 0.5$  кбар в точке Кюри не происходит перехода в СЭ-кое состояние и фиксируется переход из парафазы сразу в  $AFE_0$ -фазу.

Уравнения Клапейрона-Клаузиуса для структурных фазовых переходов I-го рода имеет вид:

$$\Delta H_{ФП} = T_C \cdot \Delta V_{ФП} \cdot dP/dT_C \quad (3)$$

где:  $T_C$ -температура Кюри;

$\Delta V_{ФП}$  - изменение объёма при фазовом переходе;

$P$  – давление.

Учитывая величину скрытой теплоты перехода параэлектрик-антисегнетоэлектрик (ПЭ→АСЭ) ( $\Delta H_{\text{ФП}} \approx -1.84$  кДж/моль), и изменение удельного объема при фазовом переходе, в работе [30] показывается, что внешнее давление вызывает рост температуры Кюри, для перехода в АСЭ<sub>0</sub>-фазу:  $dT_C/dP \approx 4.5$  К/кбар.

Много работ посвящено изучению влияния давлением на фазовые переходы как в политермических [34,35], так и в изотермических условиях [35,36,37]. Фазовый переход происходит как с резким спадом спонтанной поляризации предварительно поляризованной сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата свинца, так и с максимумом диэлектрической проницаемости. Резкий спад поляризации при увеличении давления ( $P_s(P)$ ) свидетельствует о протекании перехода I-го рода (рисунок 7) [29].

При увеличении температуры увеличивается величина давления, индуцирующего  $FE_R \rightarrow AFE_O$  переход. Данный факт может показаться странным, если учитывать постепенную термическую деполяризацию образца и уменьшение энергии дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий, которые являются причиной СЭ-кой доменной структуры. Поэтому, более сильным фактором, сказывающимся на возможности стабилизировать АСЭ-кое состояние следует считать повышение при нагревании удельного объема  $AFE_O$ -фазы, а следовательно и уменьшение  $\Delta V_{\text{СЭ} \rightarrow \text{АСЭ}}$ -перехода.

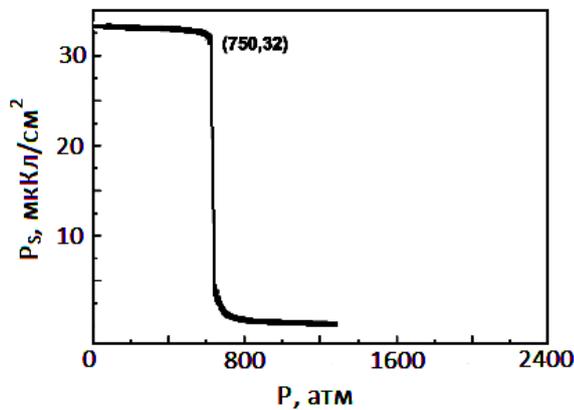


Рисунок 7 - Зависимость остаточной поляризации от гидростатического давления при комнатной температуре.

### 1.5 Фазовые переходы в твердых растворах системы цирконат – станнат свинца

Изучение твердых растворов данной системы сопряжено несколькими трудностями, во-первых, у чистого станната свинца  $PbSnO_3$  структура перовскита является фазой высокого давления [38], поэтому получение однофазного материала с большим содержанием ионов олова затруднено. Во-вторых, для индуцирования СЭ состояния в данной системе при комнатных температурах требуются очень большие напряженности электрического поля. Эти два

обстоятельства объясняют меньший интерес к данной системе, по сравнению с широко известной системой ЦТС.

Замещение ионами олова ионов циркония (так же, как и введение  $Ti^{4+}_{Zr^{4+}}$ ) немного увеличивает  $t$ -фактор структуры ( $R(Zr^{4+})_{кч=6}=0,86\text{\AA}$ ;  $R(Ti^{4+})_{кч=6}=0,745\text{\AA}$ ;  $R(Sn^{4+})_{кч=6}=0,83\text{\AA}$ ), что способствует повышению подвижности катионов **B** в кислородных октаэдрах и поэтому могло бы облегчить возникновение локальной, и (или) макроскопической поляризации. Но, ионы  $Sn^{4+}$  не склонны к несимметричному кислородно-октаэдрическому окружению, в отличие от  $Zr^{4+}$  и тем более от  $Ti^{4+}$ . Данный факт согласуется с необходимостью приложения очень большой напряженности электрического поля для осуществления фазового перехода в СЭ состояние.

К примеру, в работе [39] исследовались диэлектрические и оптические свойства монокристаллов двойной системы состава  $PbZr_{1-x}Sn_xO_3$  ( $0 < x < 0,2$ ) и утверждается, что во всем изученном концентрационном интервале СЭ фаза не наблюдается вплоть до  $-190^\circ\text{C}$  (рисунок 8).

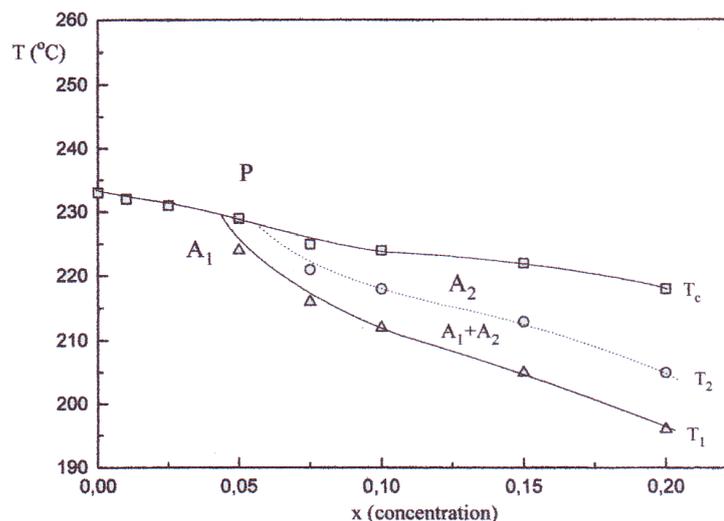


Рисунок 8 - Фрагмент температурно-концентрационной диаграммы системы  $PbZr_{1-x}Sn_xO_3$  ( $0 < x < 0,2$ ), где  $A_1$ - АСЭ фаза, аналогичная фазе чистого  $PbZrO_3$ ,  $A_2$ -АСЭ орторомбическая, P- параэлектрическая кубическая фаза [39]

При небольших концентрациях ионов олова на монокристаллах обнаруживается только один фазовый переход из параэлектрической фазы непосредственно в орторомбическую АСЭ фазу, характерную для чистого  $PbZrO_3$  (пространственная группа **Pbam**). При  $x \geq 0.05$  в точке Кюри меняется характер фазообразования, сначала стабилизируется промежуточная АСЭ фаза, которая согласно ранним структурным исследованиям [39], аналогична низкотемпературной АСЭ фазе  $NaNbO_3$  (раздел 1.2) с пространственной группой симметрии **P222<sub>1</sub>**. Температурный интервал существования данной фазы расширяется при дальнейшем увеличении содержания ионов олова, но составляет не более  $25^\circ\text{C}$ . На основании исследования температурных зависимостей комплекса свойств, авторы делают вывод о первородности обоих переходов.

В работе [40] приводятся данные о том, что элементарная ячейка высокотемпературной антисегнетоэлектрической фазы имеет точечную группу симметрии  $Vmm2$  и является несоразмерной, орторомбическая фаза типа  $NaNbO_3$  даже не упоминается (рисунок 9). При высоком содержании ионов олова, появляется новая МСС фаза (мультиячеечная кубическая фаза) о которой речь пойдет позже, причем температурный интервал ее существования расширяется, в том числе и за счет роста температуры Кюри

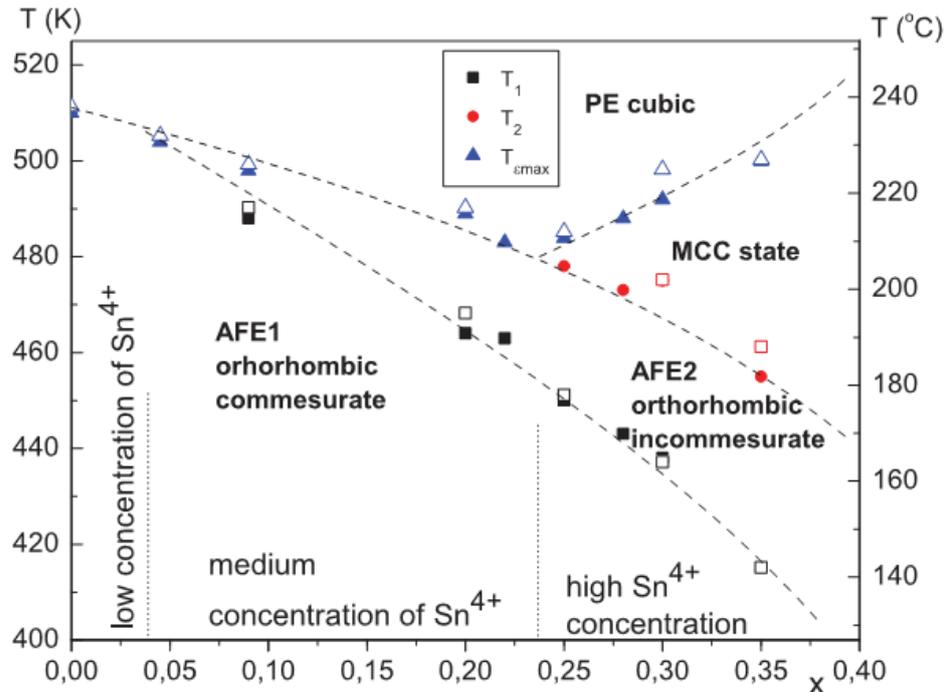


Рисунок 9 - Фрагмент температурно-концентрационной диаграммы системы  $PbZr_{1-x}Sn_xO_3$  [40].

Результаты данной работы уточняют сведения, полученные в более ранних исследованиях керамических образцов системы цирконат-станнат свинца [42,43].

### 1.6 Структура, структурные переходы в твердых растворах цирконат – станнат – титанат свинца.

Поиск эффективных пьезоэлектрических материалов еще в середине XXв стал причиной подробного исследования керамических твердых растворов системы цирконат – станнат – титанат свинца [43, 44]. Основное количество публикаций посвящено материалам, дополнительно легированным 2-мя ат.% донорных добавок:  $La^{3+}_{Pb^{2+}}$  или  $Nb^{5+}_{Zr^{4+}}$ . Это объясняется необходимостью повышения сопротивления керамики влиянию сильных электрических полей. Соответственно, для краткого обозначения составов этих систем обычно используется аббревиатура PLZST ( $PL_{2.0\%}ZST$ ) и PNZST ( $PN_{2.0\%}ZST$ ). В ходе экспериментов были обнаружены новые макроскопически неполярные состояния, привлекая к себе интерес,

как необычными структурными особенностями, так и возможностью практического использования.

В частности, при комнатных температурах, наряду с изоструктурной чистому цирконату свинца орторомбической АСЭ-кой фазой AFE(O) была получены новая, названная тетрагональной - AFE(T), (рисунок 10)

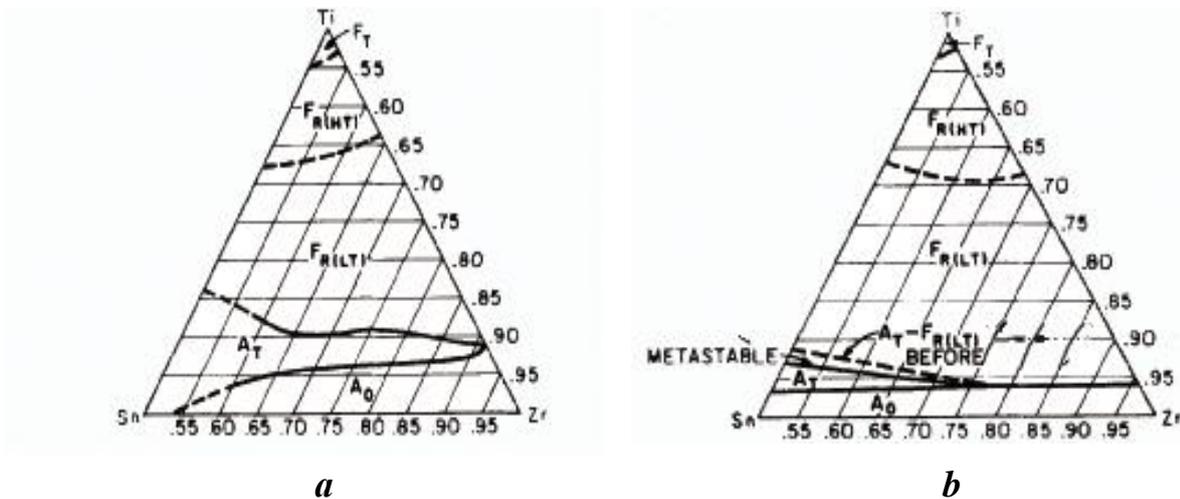


Рисунок 10 – Диаграмма тройной системы  $PL_{2.0\%}ZST$  (a) и  $PN_{2.0\%}ZST$  (b), при комнатной температуре [45]

Первой обнаруженной отличительной особенностью найденной фазы стала относительная легкость перехода под влиянием сильного электрического поля в СЭ-кое состояние. Эти индуцированные переходы привлекли внимание достаточно большими скачками не только поляризации, но и относительной деформации, что открыло перспективы для использования соответствующих материалов в качестве активных элементов керамических микропозиционеров. При этом, в ходе полевых экспериментов была обнаружена зависимость состояния керамического образца от полевой предыстории – АСЭ-кие материалы, составы которых прилегают к морфотропной границе с низкотемпературной сегнетофазой  $FE(R)_{LT}$ , после однократного приложения внешнего электрического напряжения зачастую испытывали необратимый переход в СЭ-кое состояние.

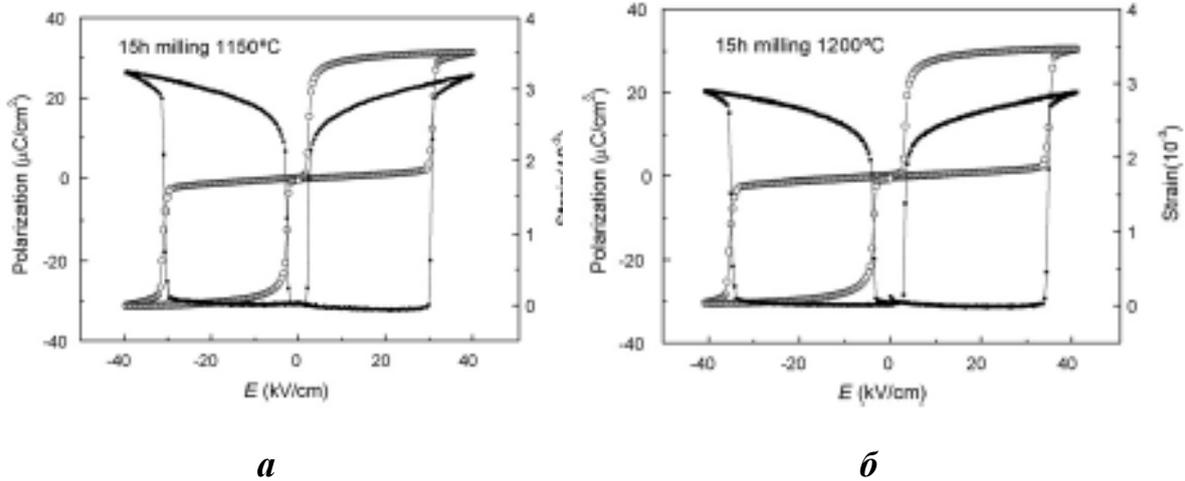


Рисунок 11 – Петли диэлектрического гистерезиса и электрострикции для образца  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.002}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$ , синтезированного при а -  $1150^\circ\text{C}$ , б –  $1200^\circ\text{C}$  [46]

В подавляющем большинстве публикаций утверждается, что хорошо совпадают критические поля, соответствующие скачкам поляризации и относительной деформации (рисунок 11). Первое приложение поля принципиально не отличается от последующих. Однако в некоторых работах наблюдается рассогласование скачков поляризации и относительной деформации (рисунок 12) [47,48,49,50]

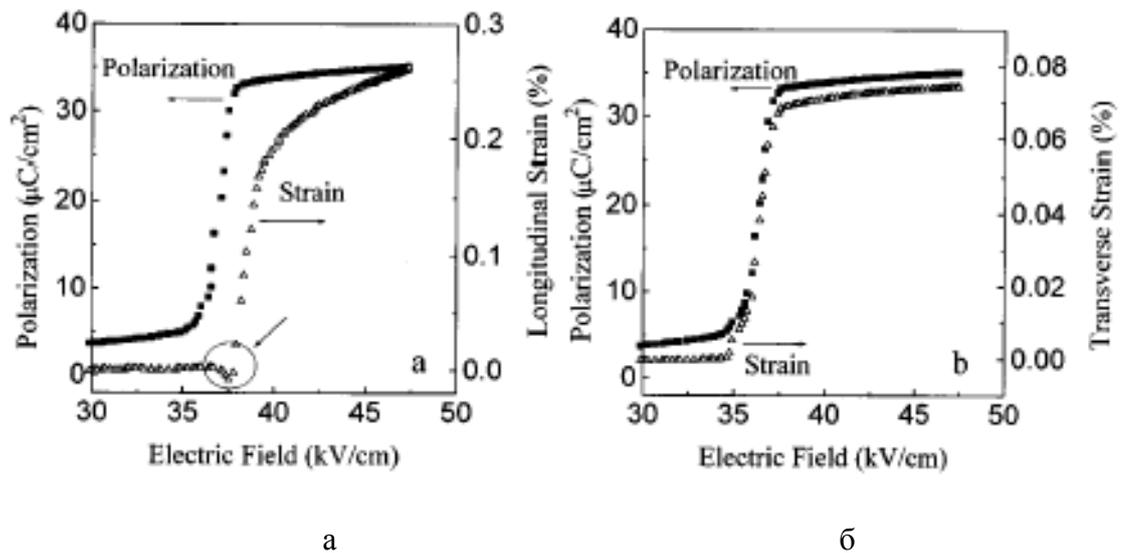
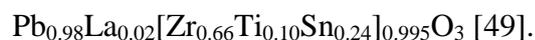


Рисунок 12 - а – поляризация и продольная деформация, б – поляризация и поперечная деформация, как функции от поля  $E$ , при частоте 0.05 Гц для твёрдого раствора состава



Запаздывание скачка продольной деформации авторы объяснили вкладом в электрострикцию доменных поворотов (рисунок 12а). В работах [49,50] наблюдавшийся существенный рост относительной деформации (порой достигал значений около 30% от общей величины

электрострикционной деформации) после выхода поляризации в насыщение (рисунок 12б) авторы объясняют тем, что это может свидетельствовать о двух полевых переходах: АСЭ→СЭ (сопровождается ростом как поляризации, так относительной деформации) и затем СЭ→СЭ (происходит без значительного роста поляризации).

Во многих публикациях, в частности в работах [47,48] наблюдаются несколько скачков линейных размеров при индуцировании полевых АСЭ⇌СЭ-переходов, что указывает о последовательном формировании нескольких полярных фаз.

При высоких температурах (вблизи температуры Кюри), как и в системе цирконат-станнат свинца, в твердых растворах PL<sub>2.0%</sub>ZST и PN<sub>2.0%</sub>ZST с большим содержанием ионов олова обнаружена МСС-фаза. Её структурные особенности, по-прежнему, остаются малоизученными. В частности, несмотря на применение современных прецизионных методов структурного анализа в научной литературе нет сведений, подтверждающих наличие в «мультиячеечной» фазе объективных признаков сверхструктурного упорядочения.

Вместе с тем, в целом ряде работ в фазе AFE(T) методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружены явления, которые авторы объясняют образованием особого «несоразмерного» порядка. В частности утверждается, что в определенном интервале температур присутствует дополнительное сверхструктурное упорядочение, период модуляции которого в направлении (110) отличается от параметра перовскитной ячейки не в кратное число раз [51]. При этом обычно длина волны модуляции, уменьшается при охлаждении [52]. Вблизи комнатных температур часто изменение длины волны замедляется или наблюдается переход в соразмерную орторомбическую фазу AFE(O) [53].

В [54] по результатам исследования керамики состава  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.58}\text{Sn}_{0.42})_{0.955}\text{Ti}_{0.045}]_{0.98}\text{O}_3$  высказывается мнение, что несоразмерная модуляция может рассматриваться как пространственно неоднородная когерентная смесь областей с соразмерно модулированной АСЭ-кой структурой типа  $\text{PbZrO}_3$ .

### 1.7 Фазовые переходы в твёрдых растворах системы цирконат свинца – магнониобат свинца

Магнониобата свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) гораздо меньшую температуру максимума диэлектрической проницаемости ( $T_{\text{макс}}(\varepsilon) \approx -12^\circ\text{C}$ ). При его использовании в качестве «второго компонента» можно рассчитывать на снижение температур Кюри твердых растворов, на приближение к комнатным значениям тех температур, при которых наблюдаются нелинейные полевые зависимости таких свойств, как поляризация, относительная деформация, диэлектрическая восприимчивость и др. Это, в свою очередь, позволит повысить эффективность различных электромеханических и прочих преобразователей. Например, для активно изучающегося в последние годы электрокалорического эффекта (ЭКЭ) [55-59] может быть получено соотношение

$$\partial T = \frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (4)$$

где:  $C_E$  - теплоёмкость при постоянной напряженности электрического поля;

$E$  - напряженности электрического поля.

Отсюда, величина ЭКЭ в значительной степени определяется температурной зависимостью поляризации, которая в свою очередь невелика вдали от температур переходов. Однако, если приложение электрического поля индуцирует фазовый переход в полярное состояние, а система адиабатически изолирована, то для компенсации изменения энтропии в системе произойдет резкое изменение температуры на величину  $\Delta T_{\text{ФП}}$ :

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \Delta S^{\text{ФП}} \frac{T_C}{C}, \quad (5)$$

где:  $\Delta S^{\text{ФП}}$  – изменение энтропии при фазовом переходе.

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \frac{T_C}{C_E} \frac{dE_{\text{кр}}}{dT} \Delta P, \quad (6)$$

Откуда следует, что:

где:  $E_{\text{кр}}$  напряженность электрического поля, соответствующего фазовому переходу;

$\Delta P$  – скачок поляризации при индуцированном фазовом переходе.

Измеренная экспериментально, максимальная величина ЭКЭ ( $\sim 2.6\text{K}$ ), достигнутая на настоящий момент, зафиксирована в керамике состава  $\text{Pb}_{0.98}[(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}]\text{O}_3$  вблизи  $T_C$  ( $161^\circ\text{C}$ ) [60]. Данный эффект, авторы объяснили поляризацией парафазы вблизи АСЭ-кой температуры Кюри (описывается формулой 4). Относительно недавно, менее десяти лет назад, [61] при изучении петель диэлектрического гистерезиса на пленках состава  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ , было показано, что на основе того же соотношения (формула 4) ЭКЭ вблизи  $T_C$  ( $222^\circ\text{C}$ ) составляет огромную величину  $\sim 12\text{K}$ , те же авторы в [62] продемонстрировали, что на пленках

состава  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  недалеко от комнатных температур, вблизи температуры Кюри ( $75^\circ\text{C}$ ) величина ЭКЭ может достигать величины  $\sim 5\text{K}$ . Однако такие величины ЭКЭ вблизи температуры Кюри достигаются на пленках различного состава. [63, 64, 65] В то же время при низких температурах вдали от температуры Кюри за счет полевого АСЭ→СЭ-перехода в твердых растворах различного состава достигаемые величины ЭКЭ являются гораздо более посредственными, около  $0.2-0.3\text{K}$ . [60, 66,]

Сложный характер распределения катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  является еще одной важной особенностью магнониобата свинца. В настоящее время является надежно установленным тот факт, что в магнониобате свинца имеются два типа микрообластей на фоне пространственно неоднородного заселения октаэдрических позиций ("композиционно неоднородная матрица"):

- Кластеры с упорядоченным распределением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  по октаэдрическим катионным позициям. При этом упорядочение может создаваться по-разному:
  - 1:1-чередование катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в центрах соседних элементарных ячеек, так, что в подрешетке **B** реализуется сверхструктура типа NaCl (рисунок 10а). Соответствующие упорядоченные кластеры имеют состав  $\text{PbMg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и заряд – 0.5 на каждую формульную единицу (протяженность до  $\sim 25\text{Å}$ ).
  - другие, зарядово-скомпенсированные варианты катионного упорядочения (рисунок 13 б,в).

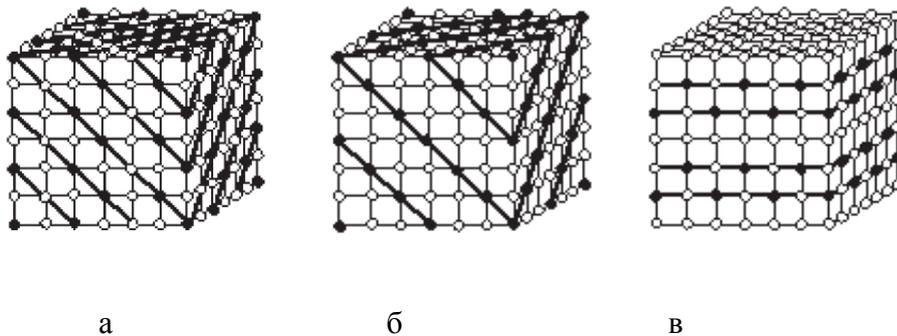


Рисунок 13 - Схемы разных вариантов заселения октаэдрических позиций в упорядоченных кластерах магнониобата свинца[30].

- Кластеры, обогащенные ионами  $\text{Nb}^{5+}$  (протяженность до  $100-400\text{Å}$ ), считаются ответственными за возникновение спонтанной поляризации, благодаря склонности катионов  $\text{Nb}^{5+}$  к несимметричному кислородному окружению.

В работе [35, 67] представлена фазовая диаграмма (рисунок 14) системы цирконат-магнониобат свинца. Вблизи чистого цирконата свинца стабилизируется антисегнетоэлектрическая орторомбическая фаза, изоструктурная фазе чистого цирконата свинца. Добавка магнониобата стабилизирует полярное состояние и уже при содержании  $x \approx$

0.08-0.09 при комнатных температурах стабилизируется сегнетоэлектрическая фаза. Температура Кюри почти не зависит от содержания магнониобата свинца до  $x \approx 0.2-0.3$ , сверх этих концентраций начинает линейно уменьшаться до температуры перехода чистого магнониобата свинца. При содержании цирконата свинца менее 0.5 обнаруживается так называемое релаксорное поведение.

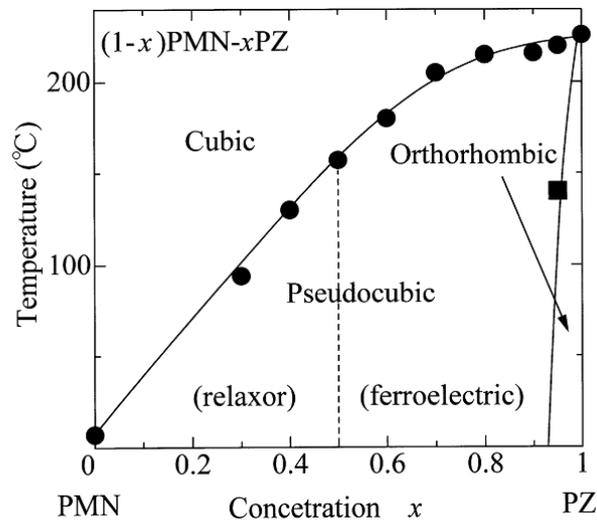


Рисунок 14 - Фазовая диаграмма системы цирконат свинца – магнониобат свинца [35, 67]

Особый характер фазового перехода в PMN и свойства низкотемпературной фазы объясняются структурными особенностями, описанными выше. Наблюдающийся при температуре  $\sim -12^\circ\text{C}$  диэлектрический максимум характеризуется довольно большой протяженностью и сильной частотной дисперсией. Данные характеристики диэлектрического максимума явились причиной назвать подобные материалы *сегнетоэлектриками с размытым переходом* или *релаксорными сегнетоэлектриками*. (рисунок 15). При изучении твёрдых растворов между релаксорным сегнетоэлектриком и антисегнетоэлектриком или сегнетоэлектриком [35, 68, 69] происходит уменьшение частотной дисперсии диэлектрической проницаемости по мере уменьшения количества релаксорного компонента. Например при изучении двойной системы PMN-PZ происходит уменьшение частотной дисперсии и увеличение температуры Кюри по мере увеличения содержания цирконата свинца.

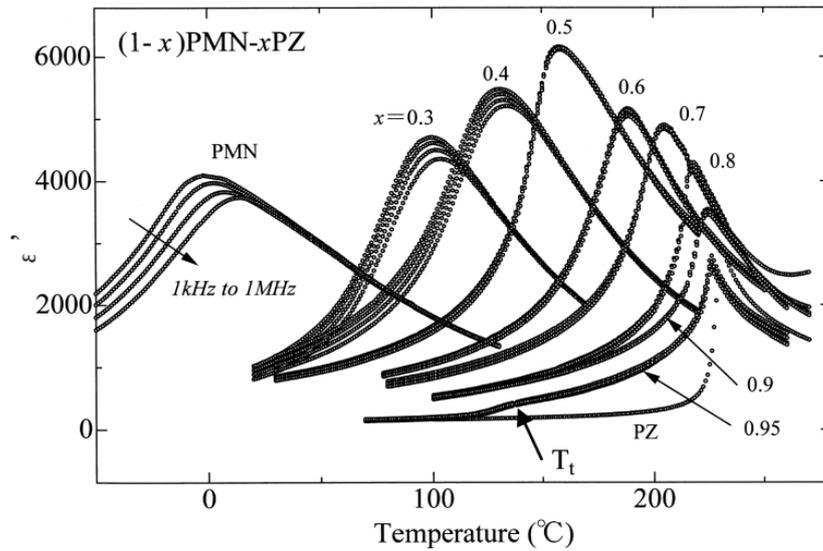


Рисунок 15 - Температурная зависимость  $\epsilon'$  системы PMN-PZ [35].

Недалеко от температур ниже температур диэлектрического максимума ( $T_{\max}(\epsilon)$ ) петли диэлектрического гистерезиса имеют слабое насыщение и практически отсутствует остаточная поляризация. При более низких температурах петли становятся прямоугольными, приобретают вид, который свидетельствует о формировании сегнетоэлектрического состояния (рисунок 16). Однако доменная структура не была обнаруживается при отсутствии электрического поле даже при температуре жидкого азота. Она формируется только после приложения сильного электрического поля к тонким кристаллам. При нагревании в нулевом поле доменная структура становится менее отчетливой, и уже при  $-60^\circ\text{C}$  кристалл становится оптически изотропным. Однако спонтанная поляризация, не исчезает и сохраняет довольно высокие значения даже при температурах, превышающих  $T_{\max}(\epsilon)$ . [70]

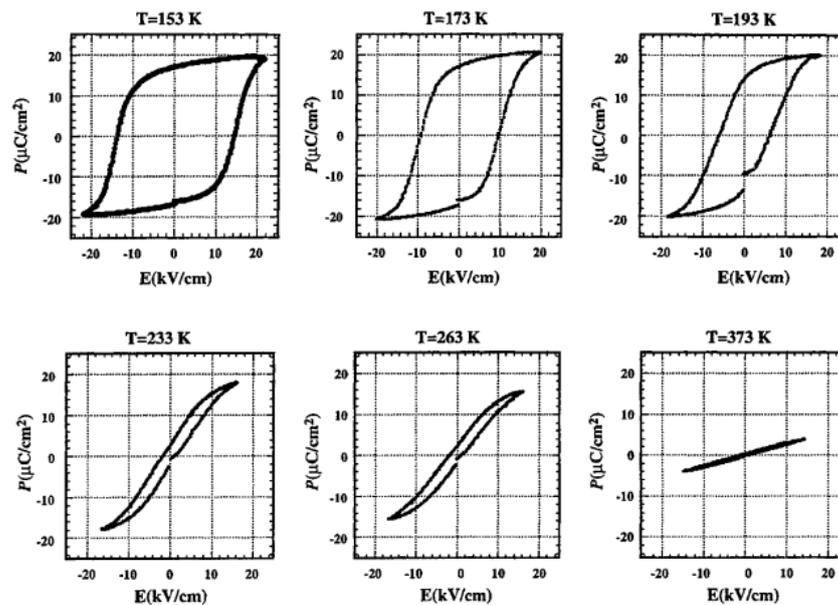


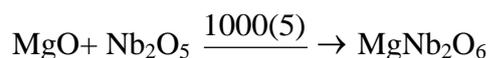
Рисунок 16 - Петли диэлектрического гистерезиса магнониобата свинца при разных температурах [70]

## 2 Глава 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

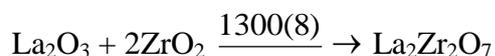
### 2.1 Исходные вещества, методы синтеза и исследования

#### 2.1.1 Исходные вещества.

Для синтеза твёрдых растворов на основе цирконата свинца качестве исходных компонентов были использованы индивидуальные оксиды  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (марки "ос.ч.");  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , (марки "ч.д.а."). Непосредственно перед синтезом твёрдых растворов были получены ниобат магния:

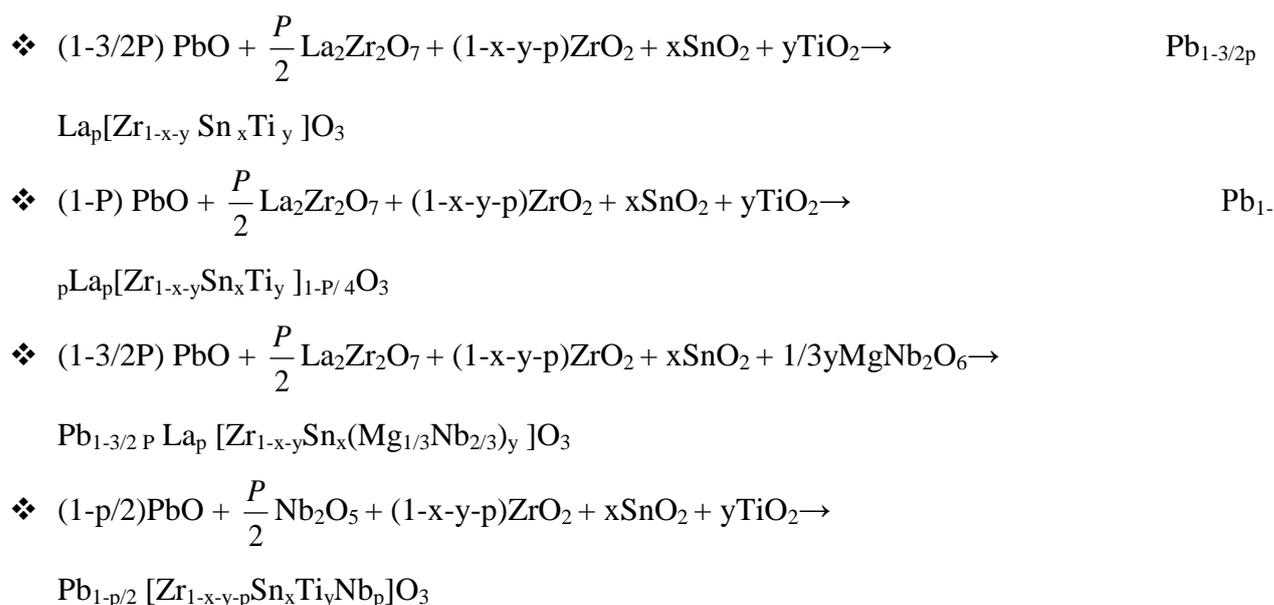


цирконат лантана:



#### 2.1.2 Синтез и подготовка образцов к измерениям.

Синтез твёрдых растворов проводили по традиционной твердофазной технологии в две стадии: 1-ая стадия: обжиг при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течении 4 часов, 2-ая стадия: обжиг при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течении 3 часов с промежуточной перешихтовкой в среде этилового спирта. Порошки прессовались в цилиндрические образцы со связкой (0.2 мл 3%-ного водного раствора поливинилового спирта на 1 грамм шихты). В реакционную смесь добавлялся избыток  $\text{PbO}$  в количестве 2%. Реакции проводили по схемам:



Спекание выполняли методом горячего прессования, температурные режимы варьировались от  $1180 - 1200^\circ\text{C} / 60\text{мин.}$ ,  $P = 20\text{МПа}$  в засыпке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Полученные керамические образцы резались на диски, им предавалась прямоугольная форма, и сошлифовывались до необходимых типоразмеров (обычно: диаметр составлял 9.0 – 10.0 мм, толщина 0.3 – 0.5мм, длина 6.5 – 8 мм). Электроды наносились, как правило, методом вжигания серебряной пасты.

### 2.1.3 Рентгенофазовый анализ.

Рентгенографические измерения выполнялись на дифрактометре ARL X`TRA (Cu  $K_{\alpha}$ - или  $K_{\alpha\beta}$ -излучения) при скорости сканирования от 0.1°/мин (для структурного анализа) до 5°/мин (для фазового анализа). Съёмка образцов при температурах выше комнатных производилась в высокотемпературной камере ТК-450.

Анализ полученных дифрактограмм осуществлялся с помощью следующих программных продуктов: Microsoft Excel, Winplotr, Celref; Profileshow разработчик Шукаев И.Л., PauLonPr разработчик Шукаев И.Л.

При расчете и уточнении параметров элементарной ячейки использовались таблицы для тетрагонального и ромбоэдрического искажения кубической структуры [71].

К примеру, для тетрагонального (псевдотетрагонального) искажения имеем формулу (7)

$$Q = 1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) \times A + l^2 \times (C-A) = N \times A + L \times G \quad (7)$$

где  $d$  - межплоскостное расстояние серии узловых сеток;

$h, k, l$  – целые числа;

$$A = a^{-2};$$

$$C = c^{-2};$$

$$N = h^2 + k^2 + l^2;$$

$$G = C - A;$$

$a, c$  – параметры элементарной тетрагональной ячейки.

Объём тетрагональной элементарной ячейки вычисляется по формуле

$$V = a^2 \cdot c \quad (8)$$

Для ромбоэдрического искажения имеем формулу (9):

$$Q = 1/d^2 = \frac{\cos^2 \frac{\alpha}{2}}{a^2 \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \sin \frac{3 \cdot \alpha}{2}} \cdot [(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}) \cdot (h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h)] \quad (9)$$

где  $a$  и  $\alpha$  параметры ромбоэдрической ячейки.

Объём ромбоэдрической элементарной ячейки вычисляется по формуле (10):

$$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cdot \cos^2 \alpha + 2 \cdot \cos^3 \alpha} \quad (10)$$

При нахождении экспериментальных межплоскостных расстояний используется формула (11):

$$d=0.5*\lambda*\sin(2\theta/2) \quad (11)$$

где:  $\lambda$ -длина волны рентгеновского излучения;

$2\theta$  - положение рефлекса на дифрактограмме.

Методика уточнения параметров сводится к нахождению таких значений  $a$  и  $c$ , чтобы при расчете дифрактограммы по этим значениям, абсолютные отклонения расчетных и экспериментальных межплоскостных расстояний были минимальными.

#### 2.1.4 Электрофизические и калорические измерения, определение микроструктуры.

На полученных образцах выполнялись различные измерения, такие как: поляризационные, диэлектрические и деформационные измерения как в изотермическом режиме:  $P(E)_T$ ,  $\varepsilon(E)_T$ ,  $u(E)_T$  (с частотой изменения смещающего поля 0.01 -0.03 Гц), так и в политермическом режиме при медленном изменении температуры (3°C/мин) в разных режимах приложения электрического поля.

Температурные фазовые переходы регистрировались при одновременном измерении диэлектрической проницаемости и линейных размеров образца как в процессе охлаждения образца (ZFQ), так и в процессе повышения температуры (ZFH) для анализа температурного гистерезиса. Также регистрировались и температурные фазовые переходы в различных режимах приложения внешнего смещающего напряжения, в процессе их охлаждения или в отсутствие внешнего поля (режим ZFQ), или при дополнительном наложении смещающего напряжения (режим FQ). При этом поле прикладывалось за ~150-200 °C до предполагаемой температуры максимума диэлектрической проницаемости. При изучении температурного гистерезиса при приложении смещающего напряжения также регистрировались переходы в процессе нагревания при постоянном полевом воздействии (режим FH). Для изучения процессов термической деполяризации предварительно поляризованных образцов температурные переходы регистрировались при нагревании (режим ZFHaAF). При выполнении изотермических экспериментов образец предварительно нагревался выше температуры Кюри для его деполяризации, а затем охлаждался в нулевом поле до необходимой температуры.

Петли диэлектрического гистерезиса  $P(E)_T$ , а также температурный ход остаточной поляризации  $P_{ост.}(T)_E$  получены с использованием схемы Сойера-Тауэра. Диэлектрические измерения выполнялись при помощи «Автоматического измерительного стенда электрофизических параметров сегнетопьезоматериалов» [72, 73]. Стенд был разработан в отделе активных материалов НИИ физики ЮФУ (рисунок 17). В экспериментах с использованием внешнего смещающего напряжения (FQ, ZFHaAF, FH) диэлектрическая

проницаемость измерялась в направлении приложения смещающего напряжения ( $\varepsilon_{33}$ ), а относительная деформация - в перпендикулярном направлении ( $u_{31}$ ). Схема измерений  $\varepsilon(T)_E$  была аналогична той, что описана в работе [74]. Температурная зависимость линейных размеров образцов ( $u_{31}(T)_E$ ), а также электрострикционная деформация ( $u_{31}(E)_T$ ,  $u_{33}(E)_T$ ) регистрировались в кварцевом dilatометре с помощью индуктивного датчика "Микрон 02" контактным методом. Изменение температуры при внешнем полевом воздействии (электрокалорический эффект) регистрировалось прямым методом в специальной ячейке с использованием дифференциальной термопары.

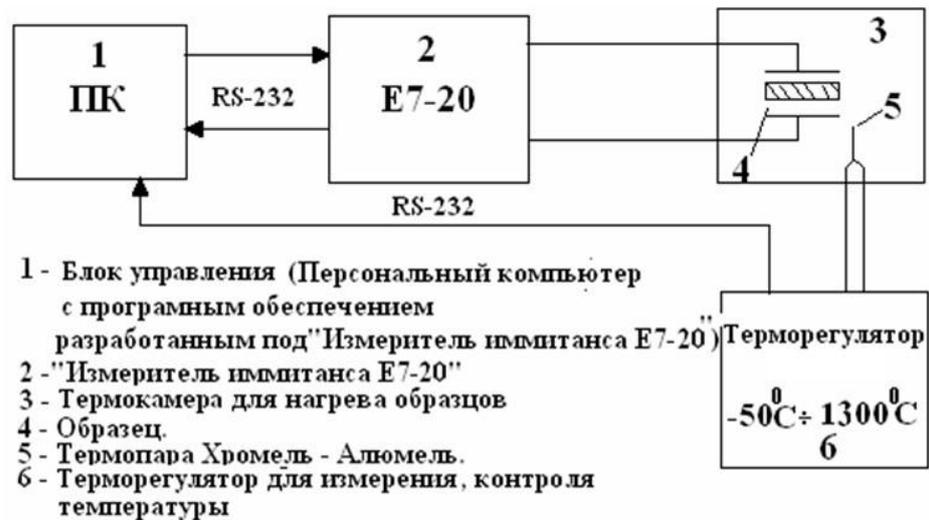


Рисунок 17 - Структурная схема автоматического измерительного стенда электрофизических параметров сегнетопьезоматериалов

Калорические измерения в политермическом режиме выполнялись с использованием аппарата для синхронного термического анализа STA 449C JUPITER. Нагревание образцов осуществлялось со скоростью 5-10°C/мин, охлаждение со скоростью 5°C/мин.

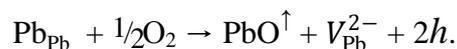
Микроструктура керамики изучалась на СЭМ JSM-6390LA методом скола

**2.2 Влияние состава катионных подрешеток на условия стабилизации неполярных фаз в дополнительно легированных твердых растворах системы цирконат-станнат-титанат свинца (ЦСТС) -  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3$**

Поскольку твердые растворы данной системы представляют интерес, в первую очередь, возможностью реализации полевых переходов в СЭ-кое состояние, то к керамическим образцам предъявляются следующие общие требования:

- Чтобы уменьшить напряженность электрического поля, необходимую для индуцирования макроскопической СЭ-кой поляризации, требуется за счет подбора катионного состава твердого раствора сформировать неполярную фазу, которая по термодинамической стабильности не отличалась бы очень сильно от некоторого полярного состояния. Этому условию удовлетворяют АСЭ-кие фазы, составы которых расположены вблизи с морфотропными границами АСЭ-ких и СЭ-ких твердых растворов. Соответственно, одной из задач данной диссертационной работы стало изучение влияния параметров состояния (состав, температура и электрическое поле) на положение указанных морфотропных границ.

- Критические поля АСЭ→СЭ-переходов составляют обычно более 10 кВ/см. Поэтому соответствующая керамика должна характеризоваться минимальной концентрацией носителей зарядов. Известно, что естественная дефектность цирконата свинца приводит к появлению дырочной проводимости. Если пренебречь частичной потерей атомов кислорода (в материалах на основе цирконата свинца она относительно невелика [26]), то появление носителей в валентной зоне можно объяснить следующим квазихимическим уравнением:



Их нейтрализации способствует введение донорных примесей - катионов с большим числом валентных электронов, чем в замещаемых атомах. В этом качестве чаще всего используют добавки ионов лантана и ниобия ( $\text{La}_{\text{Pb}^{2+}}$  и  $\text{Nb}_{\text{Zr}^{4+}}$ , соответственно). В литературном обзоре представлены результаты исследований твердых растворов системы цирконат–титанат–станнат свинца с добавками 2ат.% ионов  $\text{La}^{3+}$  или  $\text{Nb}^{5+}$ . Однако легирование чистого цирконата свинца и керамических образцов с большим его содержанием донорными примесями существенно нарушает характер фазообразования в точке Кюри [75].

Например, если в чистом цирконате свинца  $\text{PbZrO}_3$  в процессе охлаждения в небольшом интервале температур вблизи  $T_C$  стабилизируется высокотемпературная СЭ-кая фаза с

ромбоэдрическим искажением перовскитной ячейки (прост. группа  $R3m$ ), после чего наблюдается переход в АСЭ-кое состояние с орторомбической сверхструктурой (простр. группа  $Pbam$ ), то после введения 2ат.% донорных добавок  $La_{Pb^{2+}}$  и  $Nb_{Zr^{4+}}$  сегнетофаза сохраняется только в Nb-содержащей керамике. Поэтому для подавления дырочной проводимости керамических образцов системы  $Pb[Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y]O_3$  мы, в основном, использовали только 0.5 ат.% соответствующих добавок.

Далее в работе будут представлены конкретные результаты исследования фазовых превращений в указанных твердых растворах, в том числе и различия, вызванные разными вариантами донорного легирования. Кратко отметим некоторые общие результаты. В изученной области концентраций (ограниченной содержанием  $Sn^{4+}$  до 50 ат.% ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) и  $Ti^{4+}$  до ~15 ат.% ( $0 \leq y \leq 0.15$ )) в La- и Nb-содержащей системах были выявлены четыре дипольно-упорядоченных состояния:

- Две ромбоэдрические сегнетофазы: в высокотемпературной области ( $FE_{R(HT)}$ , пр.гр.  $R3m$ ), появляются полярные ионные смещения (в основном, ионов  $Pb^{2+}$ ) вдоль ромбоэдрической оси (111); в низкотемпературной фазе ( $FE_{R(LT)}$ , пр.гр.  $R3c$ ), кроме того, наблюдаются еще небольшие повороты кислородных октаэдров вдоль ромбоэдрического направления. Это вызывает небольшое "смятие" перовскитной структуры (уменьшение объема элементарной перовскитной ячейки). Структурные особенности указанных фаз определяют способы регистрации соответствующих межфазных переходов. Возникновение спонтанной поляризации ( $P_S$ ) в процессе охлаждения из высокосимметричной параэлектрической фазы (ПЭ, пр.гр.  $Pm3m$ ) в фазу  $FE_{R(HT)}$  легко обнаруживается по четкому максимуму на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = \partial P / \partial E$ ) и скачку относительной деформации. Фаза  $FE_{R(LT)}$  зачастую возникает при дальнейшем охлаждении из  $FE_{R(HT)}$  фазы. Переход между двумя сегнетофазами характеризуется слабой диэлектрической аномалией, но уменьшение объема элементарной ячейки за счет смятия структуры в большинстве случаев приводит к заметному уменьшению линейных размеров и как следствие относительной деформации образца.

Прямыми методами регистрации полярных фаз являются изучение петель диэлектрического гистерезиса и температурной зависимости спонтанной поляризации. В  $FE_{R(HT)}$  фазе петли диэлектрического гистерезиса обычно сильно наклонны и имеют небольшую остаточную поляризацию, а по мере понижения температуры и переходе в  $FE_{R(LT)}$  фазу петля становится все более прямоугольной (при этом растут как значения  $P_S$ , так и необходимые для реполяризации  $E_{кoзpц}$ ).

Две АСЭ фазы: одна имеет характерную для чистого цирконата свинца орторомбическую сверхструктуру ( $AFE_O$ , пр.гр.  $Pbam$ ), а вторая до сих пор структурно не описана. По тому признаку, что рефлекс, который в кубическом перовските имеет  $N = 4$ , в данной фазе распадается на дублет, за ней закрепилось название "*тетрагональной*" ( $AFE_T$ ). Правда, при этом достаточно необычным является то, что соотношение интенсивностей отдельных пиков данного дублета соответствует условию, при котором параметр, вдоль которого возникает локальная АСЭ-кая поляризация, имеет меньшее значение:  $c/a < 1$ . В данной работе получены данные, свидетельствующие об иной более сложной структуре данной фазы.

Переход в обе АСЭ-кие фазы в процессе охлаждения сопровождается довольно сильным смятием структуры, что в ходе дилатометрических измерений сопровождается резким спадом линейных размеров. Поскольку макроскопическая поляризация в АСЭ-ких фазах отсутствует, то диэлектрические аномалии при переходах с участием данных фаз невелики, особенно, если они еще и термодинамически гораздо более стабильны, чем полярные сегнетофазы. Двойные (АСЭ-кие) петли диэлектрического гистерезиса являются прямым доказательством АСЭ-кого характера фазы. Однако в  $AFE_O$  фазе критические поля, необходимые для фазового перехода очень велики и часто сопоставимы с полями электрического пробоя керамики.  $AFE_T$  фаза обладает меньшими значениями напряженности критического поля и появляется возможность получения для этой фазы АСЭ-ких (двойных) петель поляризации в широком интервале температур.

Мультиячеечная кубическая фаза (*multicell cubic*, "МСС") появляется вблизи точки Кюри и существует в твёрдых растворах с большим содержанием ионов олова (+4). Интервал её существования колеблется от 5 до ~60 градусов в зависимости от состава. В экспериментах она как правило обнаруживалась по слабым аномалиям относительной деформации и диэлектрической проницаемости. В ряде случаев она характеризовалась сильным ростом диэлектрической проницаемости под воздействием внешнего электрического поля. В главе 2.2.2 предложено объяснение этому факту, а, кроме того, приводятся данные рентгеновской дифракции, свидетельствующие об отклонении от кубической симметрии в области существования данного фазового состояния.

Обе изученные системы роднит то, что фазы, представляющие интерес со структурной точки зрения ("МСС" и  $AFE(T)$ ), а также в плане возможности индуцирования полевых АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-переходов ( $AFE(T)$ ) лучше стабилизируются при относительно больших концентрациях  $Sn^{4+}$ . В частности фаза "МСС" обнаруживается вблизи температуры Кюри в La-

содержащих твердых растворах при  $[\text{Sn}^{4+}] \geq 20\text{ат.}\%$ , а в Nb-содержащих при  $[\text{Sn}^{4+}] \geq 25\text{ат.}\%$ . Возможные причины этого будут раскрыты позднее.

### 2.2.1 Анализ фазовых превращений в области малых концентраций ионов олова и титана ( $0 \leq x \leq 0.2(0.25)$ ; $0 \leq y \leq 0.08$ )

В этой области диаграммы состояния псевдотройной системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005\text{La}(\text{Nb})$  при комнатных температурах в зависимости от состава стабилизируются те же фазы, что и в хорошо известной системе ЦТС ( $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y]\text{O}_3$ ) -  $\text{AFEO}$  (вблизи чистого цирконата свинца) и  $\text{FER}(\text{LT})$  (по мере увеличения содержания ионов титана). Однако вблизи температуры Кюри высокотемпературная сегнетофаза  $\text{FER}(\text{HT})$  не обнаруживается уже при введении 2-х ат.% ионов  $\text{Sn}^{4+}$ . На первый взгляд это может показаться странным, учитывая то, радиусы ионов циркония и олова в кислородно-октаэдрическом окружении практически одинаковы ( $0.86\text{Å}$  и  $0.83\text{Å}$ , соответственно). Это означает, что при их взаимном замещении геометрический толеранц-фактор перовскитной структуры остается неизменным (формула 1, на странице 6). Но в то же время для формирования макроскопической поляризации вдоль ромбоэдрического направления ( $[111]$ ) важное значение имеет возможность возникновения и взаимного согласования системы дипольных моментов в сопряженных полиэдрах  $[\text{PbO}_{12}]$  и  $[\text{BO}_6]$  (рисунок.18):

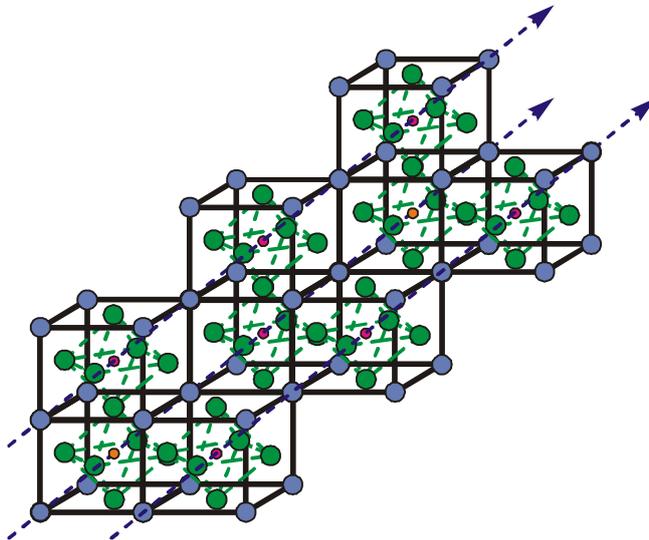


Рисунок 18 - Фрагмент кубической перовскитной структуры цирконата свинца, слабо легированного ионами олова (маленькие оранжевые кружочки)

С точки зрения метода молекулярных орбиталей нецентросимметричное расположение атома **B** кислородно-октаэдрическом окружении (при отсутствии эффектов Яна-Теллера) возможно, если соответствующий атом (ион) имеет вакантные  $d_\varepsilon$ -орбитали, энергетически доступные для электронных пар оксидных лигандов. Вполне ожидаемо, что  $(n-1)d_\varepsilon$ -орбитали  $Zr^{4+}$  для таких взаимодействий более выгодны, чем  $nd_\varepsilon$ -орбитали  $Sn^{4+}$ . Соответственно, введение ионов олова в октаэдрические позиции должно при прочих равных условиях затруднять формирование СЭ-кой фазы.

На рисунке 19 представлены температурно-концентрационные фазовые диаграммы систем, содержащих в позициях **B** перовскитной структуры 10 ат.% ионов олова. В зависимости от донорной добавки их состав может быть записан следующим образом:



Из приведенных формул следует, что зарядовая компенсация в ходе гетеровалентного замещения в первом случае описана, как идущая за счет частичного дефектообразования в октаэдрических позициях, а во втором - за счет потери части атомов свинца. Принимая во внимание высокую энергию связей с атомами кислорода октаэдрически координированных атомов **B**, состав твердых растворов, легированных ионами лантана, мог быть представлен и в виде  $Pb_{0.9925}La_{0.005}[Zr_{0.9-y}Sn_{0.1}Ti_y]O_3$ . Однако, как было показано в литературном обзоре, в действительности вакансии могут появляться и в **A**-, и в **B**-подрешетках. Доля  $V_{Pb^{2+}}$  и  $V_{B^{4+}}$  зависит от парциального давления  $PbO$ , от соотношения катионов в позициях **B**. Поэтому, настаивая на реальном механизме зарядовой компенсации, а также, учитывая то, что в состав реакционных смесей всегда вводилось 2масс.% избытка оксида свинца (в главе 2.2.3 необходимость сверх стехиометрического количества  $PbO$  будет обоснована), в дальнейшем для краткости составы твердых растворов будут указываться без подробной детализации индексов. Например, составы систем, представленных на рисунке 19 в этом случае могут быть записаны в виде:  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.9-y}Sn_{0.1}Ti_y]$  (a) и  $Pb[Zr_{0.895-y}Sn_{0.1}Ti_yNb_{0.005}]O_3$  (б).

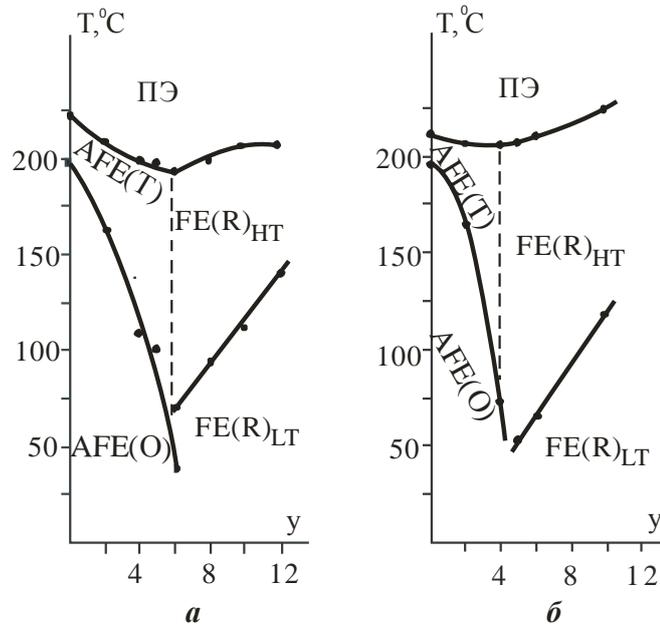


Рисунок 19 - Температурно-концентрационные фазовые диаграммы твердых растворов  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.9-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}]_y\text{O}_3$  (а) и  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.895-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}]_y\text{Nb}_{0.005}\text{O}_3$  (б).

В обоих рядах твердых растворов в процессе охлаждения при малом содержании титаната свинца наблюдаются два перехода, которые сопровождаются значительным уменьшением линейных размеров. Как отмечалось в выше (раздел 2.2), это может считаться косвенным доказательством формирования АСЭ-ких фаз. Сложная система происходящих при этом ионных смещений обычно может быть интерпретирована, как та или иная система поворотов кислородных октаэдров  $[\text{BO}_6]$ . Аналогичные переходы "типа смятия" имеют место и в двойной системе цирконат – станнат свинца [76]. Из рисунка 19 видно, что в при введении ионов титана, при увеличении их содержания поначалу несколько расширяется интервал существования высокотемпературной "тетрагональной" АСЭ-кой фазы. Но все же при комнатных температурах вплоть до  $y \approx 0.05$  стабилизируется орторомбическая АСЭ-кая фаза, подобная фазе чистого  $\text{PbZrO}_3$ . При дальнейшем увеличении содержания ионов титана постепенно повышается значение толеранц-фактора структуры, растет сегнетоактивность подрешетки **B**. Последнее означает, что ионы  $\text{Ti}^{4+}$  более склонны к несимметричному кислородно-октаэдрическому окружению, чем  $\text{Zr}^{4+}$ . Объясняется это не только их большей подвижностью в пустотах трехмерного кислородно-октаэдрического каркаса, сформированного группировками  $[\text{ZrO}_6]$  и  $[\text{SnO}_6]$ , но и тем, что несколько более высокая электроотрицательность (таблица 3) атомов титана предопределяет их повышенную склонность к использованию своих  $3d_\epsilon$ -орбиталей в неравноценном ковалентном связывании с ограниченным числом атомов кислорода октаэдра.

Таблица 3 - Некоторые кристаллохимические характеристики ионов, заселяющих октаэдрические позиции

|   | Zr <sup>4+</sup> | Sn <sup>4+</sup> | Ti <sup>4+</sup> | Nb <sup>5+</sup> |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Кристаллические ионные радиусы (кч = 6), Å    | 0.86             | 0.745            | 0.83             | 0.78             |
| Хим. крист. электроотрицательность            | 0.76             | 1.84             | 0.79             | 0.82             |
| Рекомендованная крист. электроотрицательность | 1.3              | 1.5              | 1.4              | 1.5              |

Меняется характер фазообразования уже при  $y \approx 0.04 - 0.05$ , и происходит рост линейных размеров в точке Кюри, что объясняется вкладом спонтанной поляризации в электрострикционное увеличение объема элементарной ячейки возникающей СЭ фазы ( $u_s = Q \cdot P_s^2$ ). Однако при дальнейшем охлаждении повороты  $BO_6$ -октаэдров все же происходят и формируются либо  $AFE_0$ , либо низкотемпературная ромбоэдрическая СЭ-кая фаза ( $FE(R)_{LT}$ ). В целом фазовые диаграммы, представленные на рисунке 18 мало отличаются, но в тоже время на них явно прослеживаются системные различия как результат введения разных донорных примесей. При одинаковом содержании ионов  $Ti^{4+}$  геометрические толеранц-факторы для обоих рядов твердых растворов практически совпадают ( $t \approx 0.964/0.966$  при  $y = 0$ ,  $t \approx 0.969/0.971$  при  $y = 0.1$ ). Однако легирующие ионы  $La^{3+}$  и  $Nb^{5+}$  очень сильно отличаются по способности поддерживать вокруг себя несимметричное кислородное окружение.

В первой серии твердых растворов ионы лантана вводятся в качестве гетеровалентного заместителя для ионов свинца. Электронная конфигурация ионов  $Pb^{2+}$  (32 электрона в предвнешнем электронном слое и  $6s^2$ -валентная орбиталь) обеспечивают их достаточно высокую поляризуемость, что, в свою очередь, делает связи  $Pb-O$  в заметной степени ковалентными. По этой причине неподеленная электронная пара на  $6s$ -орбитали в кислородных соединениях свинца оказывается не сферически симметричной, а занимает некоторую локализованную часть пространства и выступает в роли своеобразного дополнительного лиганда. При понижении температуры это провоцирует понижение симметрии кислородного окружения иона  $Pb^{2+}$ . Поэтому в перовскитах ионы свинца всегда, в той или иной степени, проявляют сегнетоактивность и даже в стесненных структурах (при  $t < 1$ ) создают локальные дипольные моменты, располагаясь не в центрах кубооктаэдров. Ионы лантана имеет относительно низкую электроотрицательность, характеризуются слабой поляризуемостью (на внешнем энергетическом уровне 8 электронов и очень глубоколежащие  $4d^{10}$ -орбитали предвнешнего слоя). Поэтому для этого элемента, как и для крупных катионов щелочно-земельных металлов (например,  $Ba^{2+}$ ), характерна высокая ионность связей  $M-O$ .

Это закрепляет ионы  $\text{La}^{3+}$  в центрах кубооктаэдров  $[\text{LaO}_{12}]$ , затрудняет формирование дипольных моментов, и, соответственно, сегнетоэлектрических состояний.

Во второй серии твердых растворов избыточный заряд гетеровалентных добавок  $\text{Nb}^{5+}$  нейтрализуется за счет стехиометрического количества вакансий в подрешетке  $\text{Pb}^{2+}$ . При этом потеря сегнетоактивных ионов свинца частично компенсируется появлением  $\text{Nb}^{5+}$  вместо  $\text{Zr}^{4+}$  в позициях **B**. За счет большей электроотрицательности (таблица 4) ионы ниобия, подобно ионам  $\text{Ti}_{\text{Zr}^{4+}}$  оказываются более предрасположенными к несимметричному связыванию с атомами кислорода, чем  $\text{Zr}^{4+}$ . Как результат в Nb-содержащей системе сегнетоэлектрические состояния стабилизируются в большем интервале температур и концентраций: высокотемпературная  $\text{FE}(\text{R})_{\text{HT}}$  фаза имеет более высокие температуры Кюри, т.е. она лучше стабилизируется относительно парафазы. На низкотемпературной части фазовых диаграмм разная схема введения донорной примеси отражается слабо, разница в термодинамической стабильности  $\text{AFE}_O$  и сегнетоэлектрических фаз мало чувствительна к способу легирования твердых растворов. По-видимому, в этом случае сказывается общая проблема неустойчивости перовскитных структур с малыми факторами допуска (при  $t < 1$ ) к поворотам кислородных октаэдров.

Таблица 4 - Некоторые кристаллохимические характеристики ионов, заселяющих кубооктаэдрические позиции

|  | $\text{Pb}^{2+}$ | $\text{La}^{3+}$ |
|--|------------------|------------------|
| Кристаллические ионные радиусы ( $\kappa\text{ч} = 6$ ), Å | 1.63             | 1.50             |
| Хим. крист. электроотрицательность                         | 1.8              | 0.7              |
| Рекомендованная крист. электроотрицательность              | 1.2              | 0.95             |

Еще большие различия в свойствах твердых растворов данных серий обнаруживаются в экспериментах с использованием внешнего электрического поля. Например, в La-содержащей системе в области АСЭ-ких состояний в ходе температурных экспериментов в режиме FQ не наблюдается практически никаких изменений положения межфазных границ; в ходе изотермических экспериментов образцы ведут себя как линейные диэлектрики (отсутствуют скачки поляризации). Петлю диэлектрического гистерезиса удается прописать только в образцах, где содержание ионов титана соответствует формированию СЭ-кого состояния. Но при этом твердый раствор с 6-тью ат.%  $\text{Ti}^{4+}$  вблизи  $T_C$  поляризуется очень плохо, зависимость  $P(E)$  напоминает линзу (рисунок 20). При более низких температурах ( $180^\circ\text{C} \geq T \geq 100^\circ\text{C}$ ) наблюдается четкий диэлектрический гистерезис, с необычным поведением при первом приложении поля: поляризация увеличивается очень медленно, нет участка ускоренного роста  $P_s$ , который соответствовал бы согласованному, одномоментному

переключению вектора поляризации значительного числа доменов. Это дает основания полагать, что доменная структура создается в образце непосредственно в процессе приложения электрического поля. В дальнейшем при последующих изменениях знака внешнего поля наблюдается зависимость  $P(E)$ , характерная для полидоменного сегнетоэлектрика. По мере приближения к температуре перехода в  $AFE_0$ -состояние сильно растет напряженность электрического поля, которое требуется для того, чтобы поляризовать керамику при первом воздействии, прямоугольность петли утрачивается. Такое поведение образца в зависимости от температуры и поля напоминает релаксорные сегнетоэлектрики, т.е. качественно может быть объяснено следующим образом: при охлаждении в нулевом поле в точке Кюри (в каком-то интервале температур вблизи  $T_C$ ) поляризация возникает только в разобщенных кластерах, которые, по всей видимости, оказываются разделенными не только параэлектрической матрицей, но и микрообъемами, в которых происходят антиполярные (АСЭ-кие) ионные смещения. Только под воздействием внешнего поля удается сформировать макроскопическую поляризацию. По мере охлаждения должна расти поляризация в СЭ-ких кластерах, но одновременно, видимо, укрупняются и участки с АСЭ-ким упорядочением, в том числе, с орторомбической сверхструктурой.

Наличие областей, в которых поляризация спонтанно не возникает подтверждает тот факт, что если образец охладить в режиме FQ ( $E = 1 \text{ кВ/см}$ ) до  $110^\circ\text{C}$ , то он, по-прежнему, остается макроскопически неполярным. Только при  $E \geq 4 \text{ кВ/см}$  в режиме FQ удается преодолеть энергию активации процесса "срастания" полярных кластеров до размера доменов. Однако, получаемая в этом случае петля оказывается несимметричной (рисунок 29-д), что может быть результатом одноосного механического воздействия на сформированную полем доменную структуру сегнетоэлектрика. Источником этих механических напряжений могут быть поляризованные и сильно деформированные АСЭ-кие области (АСЭ→СЭ-переход сопровождается резким увеличением объема).

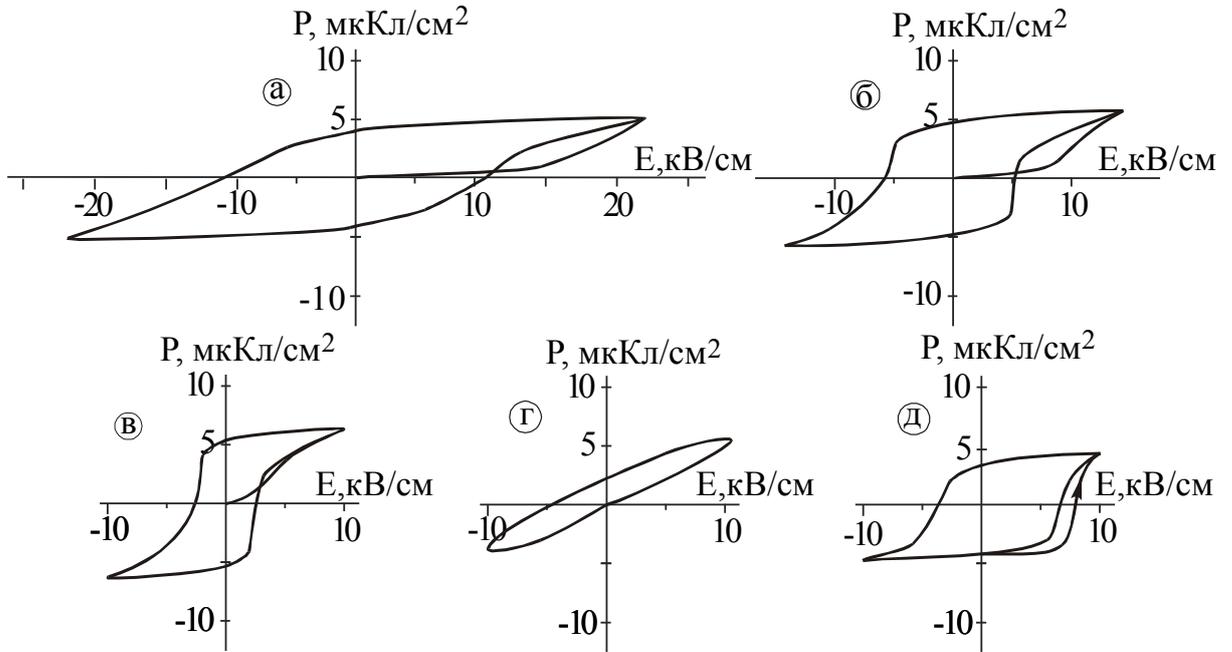


Рисунок 20 - Петли диэлектрического гистерезиса для образца  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.84}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3$ , при разных температурах **а**-75°C, **б**-110°C, **в**-180°C, **г**-200°C, **д** - образец охлаждался до 110°C в режиме FQ (при  $E=10\text{кВ/см}$ ) (перед каждым измерением образец деполяризовался, при  $T>T_C$ )

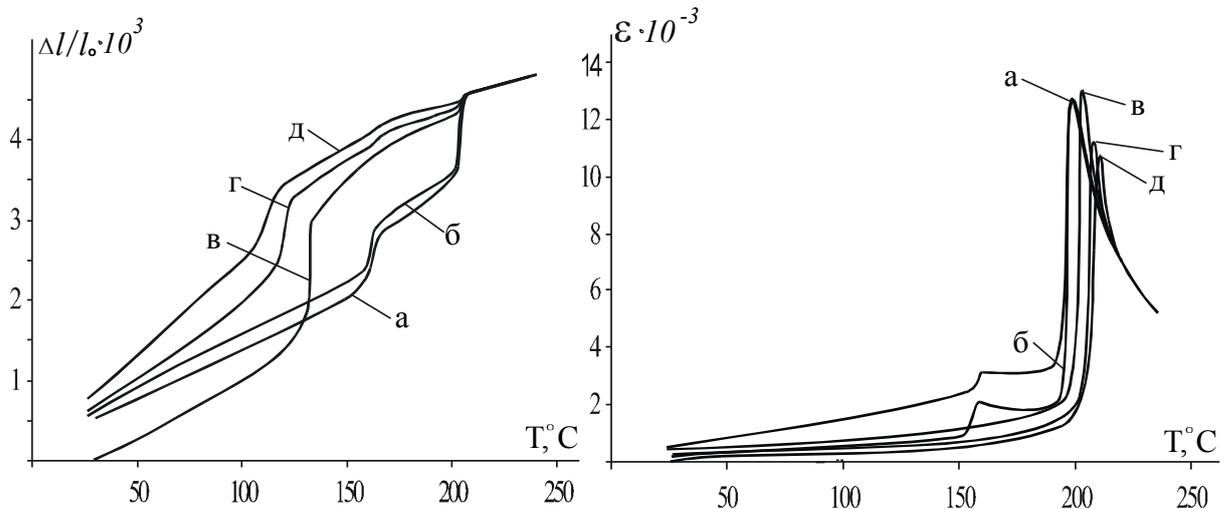


Рисунок 21 - Температурно-полевые зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и поперечной относительной деформации ( $\Delta l/l_0$ ): **а** -  $E = 0\text{кВ/см}$  (ZFQ), **б** -  $E = 2\text{кВ/см}$ , **в** -  $E = 10\text{кВ/см}$ , **г** -  $E = 15\text{кВ/см}$ , **д** -  $E = 18\text{кВ/см}$  для образца  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.875}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.02}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

АСЭ-кие твердые растворы в Nb-содержащей системе гораздо легче переходят в СЭ-кое состояние, особенно при пересечении под полем линии температур Кюри. Из рисунка 21 видно, что характер фазообразования принципиально меняется при  $E \geq 4\text{кВ/см}$ : если в малых полях наблюдаются два АСЭ-ких перехода, то при **больш**их смещающих напряжениях в точке Кюри

возникает в той или иной степени поляризованная СЭ-кая фаза. На графиках  $\Delta\ell_{31}/\ell_0(T)$  слабо просматривается переход между  $FE(R)_{HT}$  и  $FE(R)_{LT}$  состояниями. С учетом полученных результатов построена температурно-полевая фазовая диаграмма для образца данного состава (рисунок 22). Видно, что положение большинства межфазных границ от смещающего напряжения зависят слабо (кроме линии АСЭ→СЭ-перехода), при этом полярные фазы (СЭ-кие) относительно неполярных (АСЭ-ких и парафазы) под полем, конечно, стабилизируются. Относительная стабильность разных СЭ-ких фаз от поля зависит достаточно слабо за исключением Nb-содержащих твердых растворов, составы которых примыкают к почти вертикальной морфотропной границе  $AFE_O/FE(R)_{HT}$ . Как видно из рисунка 22, температурно-концентрационный интервал существования  $FE(R)_{LT}$  состояния существенно расширяется. Это может быть связано с большей спонтанной поляризацией данной фазы.

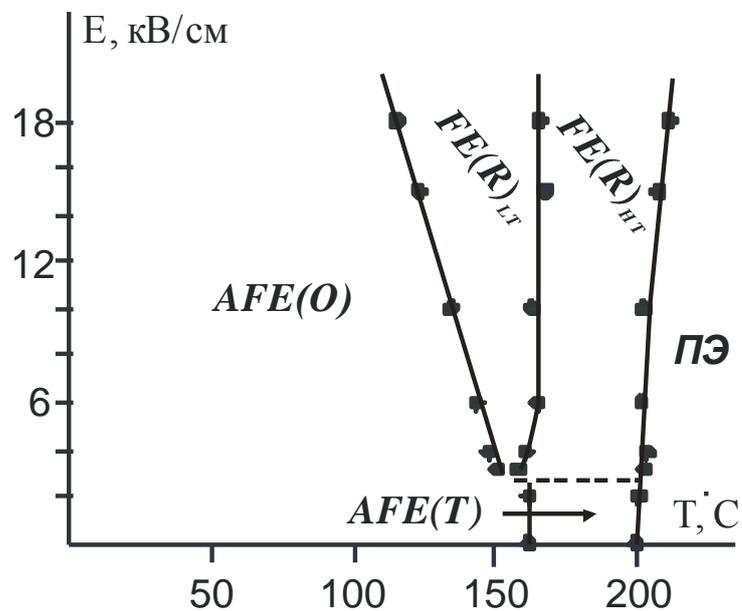


Рисунок 22 - Температурно-полевая фазовая диаграмма для твёрдого раствора  $Pb[Zr_{0.875}Sn_{0.1}Ti_{0.02}Nb_{0.005}]O_3$

Результаты изотермических полевых экспериментов позволяют дополнительно подтвердить ранее выявлены закономерности:

- В Nb-содержащих твердых растворах при сопоставимых условиях легче устанавливаются дальнедействующие цепочки диполь-дипольных взаимодействий и, как следствие, проще формируется макроскопическая СЭ-кая поляризация (или при меньшей напряженности внешнего электрического поля, или при меньшей концентрации ионов  $Ti^{4+}$ ).

- Если полярное состояние возникает не спонтанно, а индуцируется электрическим полем, то легче этого добиться, "ведя систему" в одну и ту же точку с заданными термодинамическими параметрами (состав, температура, напряженность электрического поля), зафиксировав первый и третий (в режиме FQ - "охлаждение под полем"), чем первый и второй (прописывая полевые зависимости в изотермических условиях). Данное утверждение означает, что данные материалы в определенном интервале условий характеризуются неэргодичным поведением, так, что их макроскопические свойства в одной и той же точке в координатах параметров состояния могут не совпадать и определяться, в том числе, их предисторией. Иначе говоря, макроскопические свойства становятся функциями пути.

Справедливость первого вывода можно проиллюстрировать, сравнив на рисунке 16 концентрации ионов титана ( $y$ ), необходимые для стабилизации СЭ-кой фазы  $FE(R)_{HT}$  в точке Кюри в системах  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.9-y}Sn_{0.1}Ti_y]O_3$  ( $y \approx 0.06$ ) и  $Pb[Zr_{0.895-y}Sn_{0.1}Ti_yNb_{0.005}]O_3$  ( $y \approx 0.04$ ). К тому, если сравнить зависимости  $P(E)$  для этих (морфотропных) образцов (рисунок 20(а-г) и рисунок 23(б)) то, можно видеть, что в обоих случаях они достаточно наклонны, но особенности роста поляризации при первом приложении поля свидетельствуют о том, что доменная структура в La-содержащей керамике, по-видимому, не формируется спонтанно.

Очень наглядны различия в способности индуцировать полярное состояние из "AFE<sub>T</sub>". Как отмечалось ранее, АСЭ-кие фазы в системе  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.9-y}Sn_{0.1}Ti_y]O_3$  при воздействии сильного электрического поля ведут себя как линейные диэлектрики, в то время, как, например, керамика состава  $Pb[Zr_{0.875}Sn_{0.1}Ti_{0.02}Nb_{0.005}]O_3$  в интервале температур  $\sim 200-180^\circ C$  (т.е. в области существования АСЭ-кой фазы "AFE<sub>T</sub>") демонстрирует характерные двойные петли диэлектрического гистерезиса (рисунок 22(а)). Отметим также, что орторомбическая АСЭ-кая фаза AFE<sub>O</sub> и данных системах, как и в цирконате свинца, очень стабильна к полевым воздействиям (рисунок 19,  $T \approx 110^\circ C$ ; рисунок 23(а),  $T < 180^\circ C$  и (б),  $T < 75^\circ C$ ).

Примеры неэргодичного поведения керамических образцов системы ЦСТС будут подробно обсуждаться при анализе структуры и свойств твердых растворов с большим содержанием ионов олова, а сейчас обратим внимание на то, что в керамике состава  $Pb[Zr_{0.875}Sn_{0.1}Ti_{0.02}Nb_{0.005}]O_3$  вблизи  $T_C$  сегнетоэлектрическое состояние и в изотермических экспериментах (рисунок 22(а),  $T \approx 200^\circ C$ ), и в режиме FQ (рисунок 21, графики **в**; рисунок 22, пунктирная траектория фигуративной точки) индуцируется внешним полем с напряженностью  $\sim 4$ кВ/см. В то же время при более низкой температуре, например,  $\sim 180^\circ C$  то же СЭ-кое состояние  $FE(R)_{HT}$  может быть сохранено в процессе охлаждения под тем же полем  $\sim 4$ кВ/см, но для его индуцирования после охлаждения до этой же температуры в нулевом поле (режим ZFQ)

требуется внешнее электрическое воздействие с напряженностью  $\sim 8 \text{ кВ/см}$  (линия первого приложения поля на рисунке.23(а),  $T \approx 180^\circ\text{C}$ ).

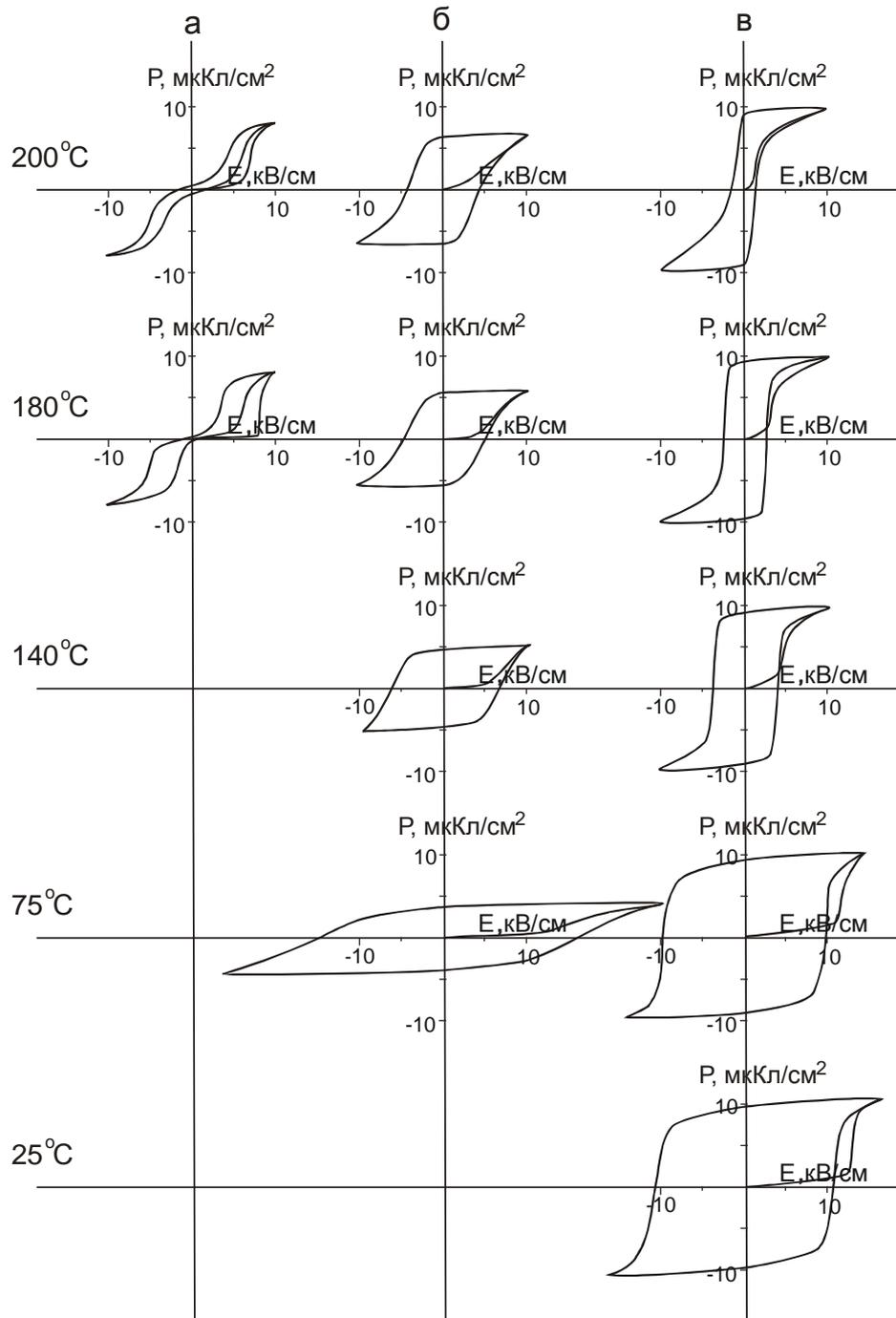


Рисунок 23 - Петли диэлектрического гистерезиса для керамических образцов

$\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.895-y}\text{Sn}_{0.10}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ :  $y=0.02$  (а),  $0.04$  (б) и  $0.05$  (в)

при разных температурах

Таким образом фазовое состояние данного образца при одинаковых значениях параметров состояния ( $P$ ,  $T$ ,  $E$ ) может оказаться разным в зависимости от того по какому термодинамическому пути он будет приведен в ту или иную точку фазовой диаграммы.

Например, если образец охлаждать из парафазы в режиме FQ ( $E=6\text{кВ/см}$ ) до  $T=180^\circ\text{C}$ , то он окажется в  $\text{FE}_{\text{R(HT)}}$ -фазе, а, если его вначале охладить без поля (ZFQ) до той же температуры, а затем приложить поле с напряженностью  $E=6\text{кВ/см}$ , то он останется в  $\text{AFE}(T)$ -фазе.

Похожие закономерности наблюдаются и в соседних разрезах квазитройной системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005\text{La}(\text{Nb})$ : не смотря на то, что увеличение содержания ионов  $\text{Sn}^{4+}$  постепенно расширяет температурно-концентрационные интервалы существования фазы " $\text{AFE}_T$ ", при комнатной температуре её удается стабилизировать только при  $[\text{Sn}^{4+}] \geq 20(25)$  ат.% в зависимости типа легирующей донорной добавки. Достижение указанных концентраций примечательно еще и тем, что вблизи температуры Кюри появляются диэлектрические и дилатометрические аномалии, свидетельствующие о дополнительном фазовом состоянии. В западной научной литературе оно получило название *multicell cubic phase* ("MCC") - "многоячеечная кубическая фаза" (рисунок 24).

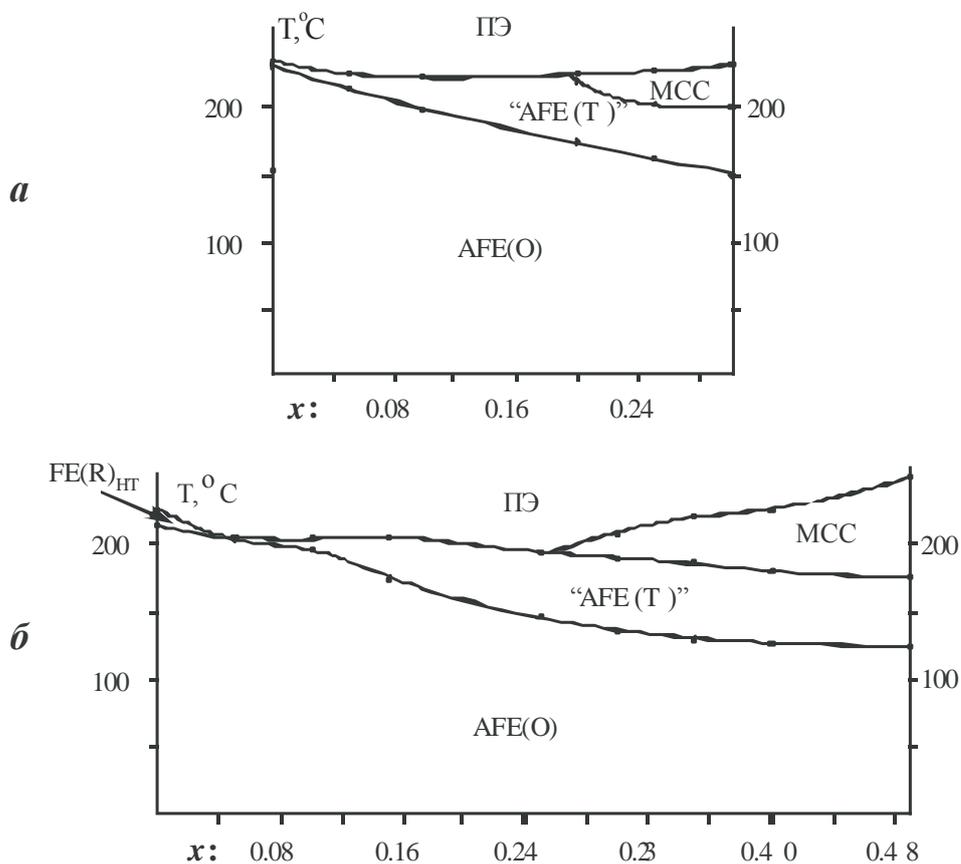


Рисунок 24 - Температурно-концентрационные фазовые диаграммы двойных систем  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3:0.005\text{La}^{3+}$  (а) и  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3:0.005\text{Nb}^{5+}$  (б)

## 2.2.2 Анализ фазовых превращений в области сравнительно больших концентраций ионов олова ( $0.2(0.25) \leq x \leq 0.35(0.5)$ ; $0 \leq y \leq 0.15$ )

Частичное замещение ионов циркония ионами титана в легированных донорными добавками твердых растворах систем  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3:0.005\text{La}^{3+}$  и  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3:0.005\text{Nb}^{5+}$  (Рис.20) позволяет дополнительно понизить межфазную границу "AFE<sub>T</sub>"/AFE<sub>O</sub>. Это делает возможным индуцирование полевых АСЭ⇌СЭ-переходов при комнатных температурах. В системе  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_y]_{0.99875}\text{O}_3$  в полях до 40кВ/см обратимые АСЭ⇌СЭ-переключения удалось индуцировать только в керамике, содержащей 8 ат.%  $\text{Ti}^{4+}$ . При этом наряду со скачками поляризации и относительной деформации был обнаружен и тепловой (электрокалорический, ЭКЭ) эффект (рисунок.25).

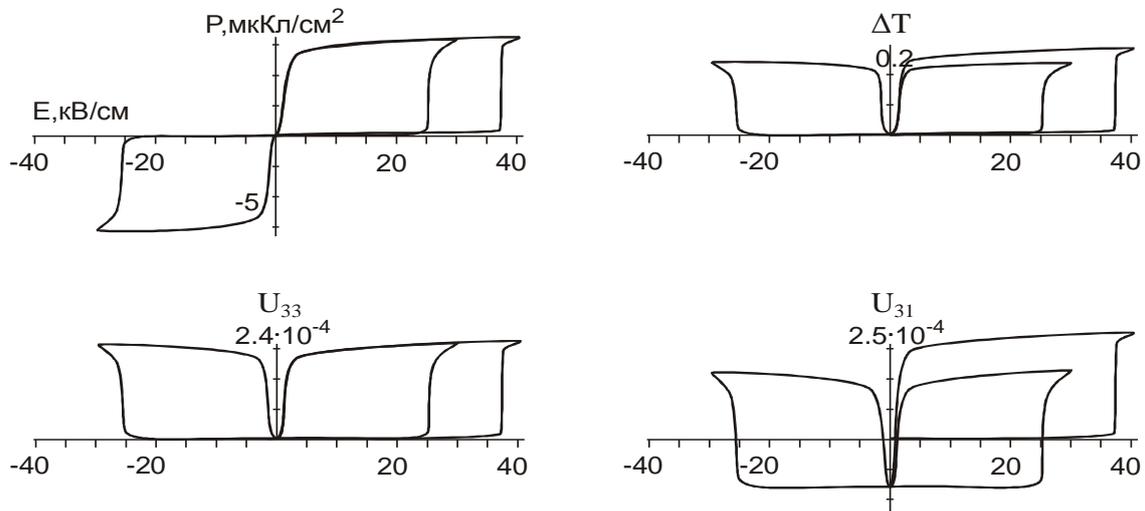


Рисунок 25 - Полевые зависимости поляризации (P), ЭКЭ ( $\Delta T$ ), продольной ( $U_{33}$ ) и поперечной ( $U_{31}$ ) деформации для образца состава  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.62}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.08}]_{0.99875}\text{O}_3$

При индуцировании АСЭ-СЭ-перехода увеличивается и продольная и поперечная деформация. Это объясняется устранением смятия структуры АСЭ-кой фазы. В то же время после устранения полевого воздействия первоначальный объем АСЭ-кой фазы не восстанавливаются. Учитывая еще и то, что последующие АСЭ-СЭ-переключения требуют меньшей напряженности электрического поля, чем при первом его приложении, напрашивается предположение, что структура АСЭ-кой фазы до и после приложения поля не совпадают. Усиливающаяся неравновесность АСЭ-кого состояния, которое формируется в процессе охлаждения в режиме ZFQ по отношению к внешнему электрическому полю, подтверждается результатами, представленными на рисунке 25. Видно, что, чем ниже температура, тем сильнее различаются напряженности электрического поля, необходимые для индуцирования первого и

последующих структурных превращений ( $T = 100^\circ\text{C}$  и  $25^\circ\text{C}$ ). По мере охлаждения СЭ-кое состояние, полученное в результате вынужденного (несамопроизвольного) перехода, способно поддерживаться все меньшими полями: при  $100^\circ\text{C}$  макроскопическая поляризация начинает резко падать при  $E \approx 30 \text{ кВ/см}$ , а при  $25^\circ\text{C}$  она сохраняется вплоть до  $\sim 5 \text{ кВ/см}$ . При дальнейшем понижении температуры до  $\sim 0^\circ\text{C}$  образец остается поляризованным и в нулевом поле. Т.е. в этом случае полевой АСЭ  $\rightarrow$  СЭ-переход становится необратимым.

Еще более неожиданным примером особого поведения макроскопически неполярных материалов системы ЦСТС в сильных электрических полях является аномально большой рост диэлектрической проницаемости в области существования фазы МСС и особенно вблизи температуры перехода "МСС"  $\rightarrow$  "AFE<sub>T</sub>" (рисунок 26).

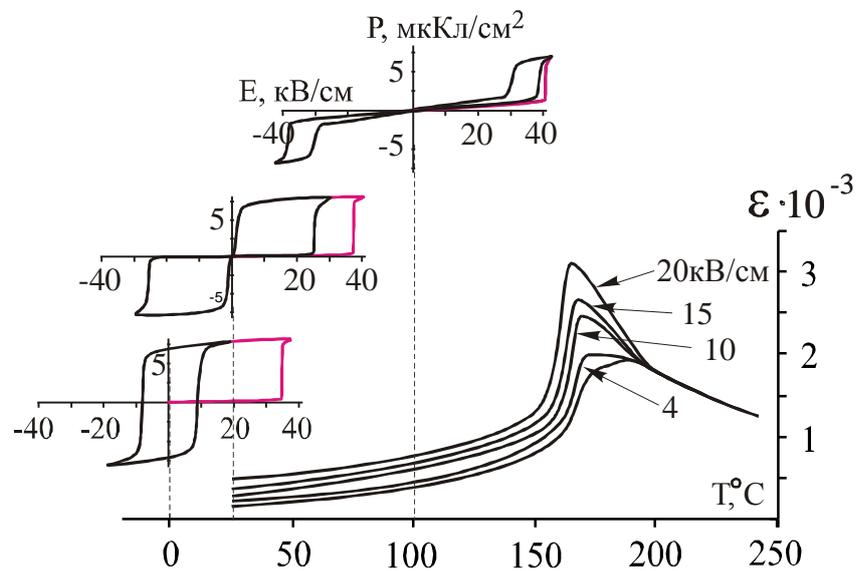


Рисунок 26 - Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости керамики состава  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.62}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ , полученные в режиме FQ, а также петли диэлектрического гистерезиса (красным цветом выделены зависимости  $P(E)$  при первом приложении поля)

В наиболее известной из сравнительно простых моделей антисегнетоэлектричества - в двухподрешеточной модели Киттеля [77] - неполный термодинамический потенциал АСЭ-ка, испытывающего в точке Кюри фазовый переход первого рода может быть записан следующим образом:

$$G(p, T, P_a, P_b) = G^\circ(p, T) + 1/4\alpha(T)(P_a^2 + P_b^2) + 1/8\beta(P_a^4 + P_b^4) + 1/12\gamma(P_a^6 + P_b^6) + 1/2\eta P_a P_b - 1/2\chi u^2 + 1/2Q(P_a^2 + P_b^2 + 2\Omega P_a P_b)u \quad (12)$$

где:  $G^\circ(p, T)$  – термopotенциал, зависящий только от температуры и давления;

$P_a = -P_b$  – взаимно противоположные по знаку поляризации двух подрешеток, спонтанно возникающие при температуре потери устойчивости параэлектрического (ПЭ) состояния ( $\theta_{\text{пэ}}$ );

$\theta_{\text{пэ}}$  - температуре потери устойчивости параэлектрического (ПЭ) состояния ( $\theta_{\text{пэ}}$ );

$\chi$  – коэффициент упругой жесткости;

$u$  – относительная деформация;

$Q, \Omega$  – электрострикционные коэффициенты материала;

$\alpha, \beta, \gamma, \eta$  – коэффициенты термопотенциала ( $\beta < 0, \gamma > 0, \eta > 0$  и постоянны в том интервале температур, в котором справедливо данное выражение);  $\alpha$  зависит от температуры и меняет знак при фазовом переходе:  $\alpha = \alpha_0(T - \theta_{пэ})$ , где:  $\alpha_0$  – положительная константа.

Если нас не интересуют деформационные свойства материала и их взаимосвязь с механическими напряжениями и решеточными поляризациями, то можно исключить из рассмотрения два последних слагаемых. В то же время, для анализа диэлектрической проницаемости необходимо учесть связь термодинамического потенциала с внешним (слабым переменным измерительным или, возможно, сильным смещающим) электрическим полем:

$$G_{АСЭ}(p, T, P_a, P_b) = G(p, T) + 1/4\alpha(T)(P_a^2 + P_b^2) + 1/8\beta(P_a^4 + P_b^4) + 1/12\gamma(P_a^6 + P_b^6) + 1/2\eta P_a P_b - EP_a - EP_b \quad (13)$$

Теперь можно после преобразований (замены переменных и переобозначения коэффициентов термодинамического потенциала) получить, в частности, выражение для диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ):

$$\varepsilon = 1/(\gamma + \alpha_0(T - \theta_{пэ})); \quad (14)$$

$$T_C = \theta_{пэ} + 3/64 \cdot (\beta^2/\alpha_0\gamma) \quad (15)$$

Из полученных выражений следует, что при АСЭ-ком переходе диэлектрическая проницаемость всегда остается конечной величиной. Знаменатель выражения (14) не обращается в ноль ни при температуре потери устойчивости ПЭ-кого состояния (температура, при которой утрачивается минимум для термопотенциала неполярного состояния), ни при температуре Кюри (температура, при которой совпадают термопотенциалы параэлектрического и АСЭ-кого состояний).

На примере анализа термопотенциала для АСЭ перехода II-го рода в работе [78] показано, что в присутствии внешнего электрического поля температура максимума диэлектрической проницаемости должна смещаться в сторону понижения температур, а абсолютные значения  $\varepsilon$  в максимуме должны несколько увеличиваться, а затем спадать (Для первородных переходов должна наблюдаться аналогичная закономерность, но с более слабыми полевыми зависимостями  $T_C$  и  $\varepsilon$ . [54]). Качественно это можно объяснить следующим образом:

- В присутствии внешнего электрического поля поляризуется парафаза и сильнее стабилизируется относительно АСЭ фазы, данное обстоятельство должно приводить к понижению температуры Кюри (АСЭ фаза формируется как бы "с запаздыванием", при более низкой температуре);

- Абсолютные значения диэлектрической проницаемости в малых полях могут расти из-за неравноценной полевой зависимости термодинамического потенциала от величин  $-EP_a$  и  $-EP_b$ . Если, например, вектор  $P_a$  совпадает с вектором внешнего поля, тогда выражение  $-EP_a$  будет давать дополнительный отрицательный вклад в величину  $G$  и, соответственно, будет дополнительно стабилизировать систему. Но тогда при выбранном направлении вектора внешнего поля произведение  $-EP_b$  будет увеличивать значение термopotенциала и дестабилизировать состояния. В отсутствие смещающего напряжения равновесные значения  $P_{a0}$  и  $P_{b0}$  совпадают. Под влияние поля они меняются ( $P_a = P_{a0} + \delta P$  и  $P_b = P_{b0} - \delta P$ , соответственно). Причем из энергетике электростатического взаимодействия можно показать, что  $|\delta P| \approx |\delta'' P|$ . Из этого следует, за счет слабого внешнего поля АСЭ-кое состояние несколько дестабилизируется. Это облегчает взаимодействие такой системы с частотным измерительным сигналом (увеличивается вклад  $\partial P_b / \partial E$  в диэлектрическую восприимчивость). В больших полях происходит частичная смена в противоположное направление векторов  $P_b$ , таким образом увеличивается доля взаимодействия подрешетки  $P_a$  с тестирующим частотным измерительным сигналом. Соответственно, диэлектрическая восприимчивость должна уменьшаться, т.к. вектора  $P_a$  все сильнее фиксируются приложенным внешним постоянным электрическим полем.

В достаточно сильных полях возможно индуцирование спонтанно поляризованного сегнетоэлектрического состояния. Это должно приводить к увеличению температуры перехода из поляризованного параэлектрического в поляризованное сегнетоэлектрическое состояние. В то же время за счет всё большей стабилизации вектора  $P_s$  внешним электрическим полем должна уменьшаться абсолютная диэлектрическая проницаемость в максимуме.

Выполненные рассуждения говорят о том, что рост диэлектрической проницаемости при АСЭ-ком переходе не может быть большим, в то время, как на рисунке 23 показан прирост диэлектрической проницаемости  $\sim 50\%$  от первоначального значения в нулевом поле. В работе [79] авторы объяснили подобный факт возможным образованием АСЭ-кой фазы с несоразмерной структурой. Но, по мнению авторов [80], ее формирование может быть затруднено влиянием дефектов структуры. Однако, под воздействием электрического поля эти взаимодействия могут быть преодолены, и в диэлектрический отклик появится дополнительный вклад от движения "доменных стенок" несоразмерной структуры (*солитонов*). По нашему мнению выглядит достаточно сомнительным, чтобы в керамических образцах таких многокомпонентных систем могли бы в макроскопических масштабах образовываться такие сложно организованные фазы, как несоразмерные. К тому же авторы указанных работ не приводят никаких подтверждений возникновения подобных взаимодействий несоразмерных фаз с дефектами структуры.

По нашему мнению объяснение особенностей температурных и полевых переходов в легированных твердых растворах тройной системы цирконат-станнат-титанат свинца можно дать на основе термодинамического подхода, подробно разработанного применительно к магнитным и дипольным стеклам [81,82], а именно, предполагая неоднородное катионное распределение по кислородно-октаэдрическим позициям. Для проверки данного предположения были изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости некоторых образцов системы  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  с использованием разных частот измерительного сигнала (рисунок 27).

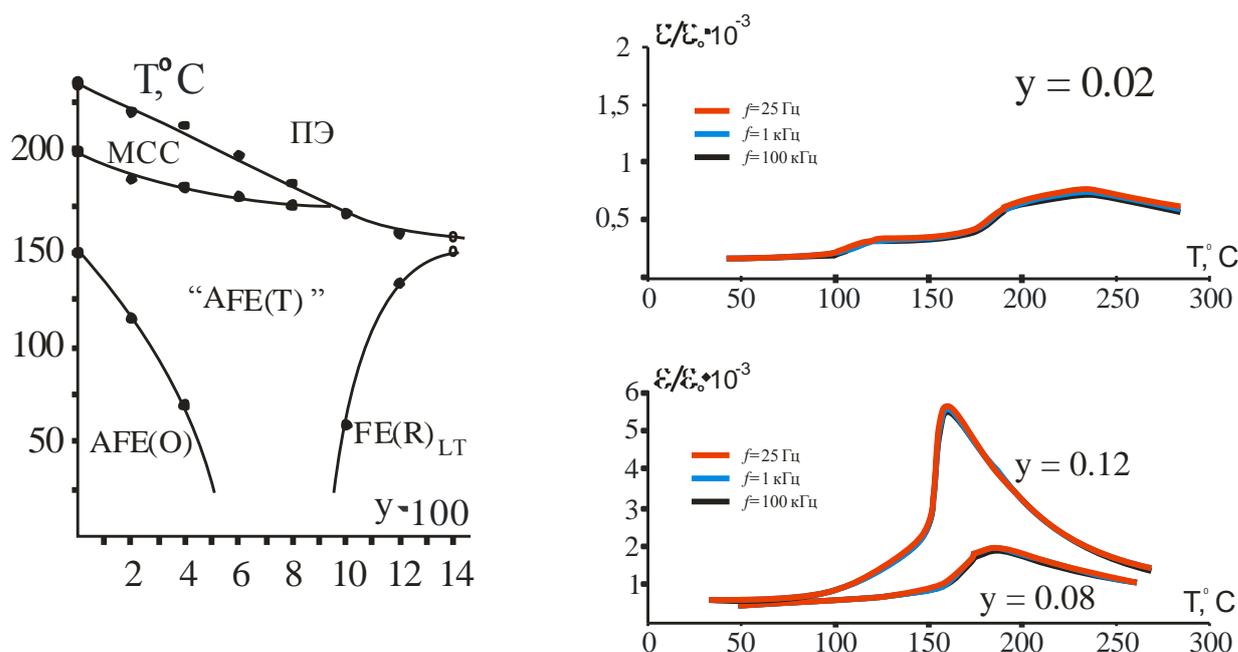


Рисунок 27 - Диэлектрические спектры некоторых керамических образцов системы  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  ( $y = 0.02; 0.08; 0.12$ ).

Видно, что при малых  $y$  в широком интервале температур наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости. На приведенной здесь же фазовой диаграмме температурный интервал, в котором значение диэлектрической проницаемости зависит от частоты переменного тестирующего напряжения, показан жирными вертикальными пунктирными линиями. При  $y=0.02$  и  $y=0.08$  частотная дисперсия наблюдается в парафазе, в "МСС" и заметно ослабевает при переходе в фазу "АСЭ<sub>T</sub>". В образце с 12 ат.% ионов титана очень слабая дисперсия может быть обнаружена только вблизи температуры Кюри. Кроме того можно заметить, что при увеличении рабочей частоты максимум диэлектрической проницаемости смещается в сторону более высоких температур. Такое поведение характерно для так называемых "релаксорных" диэлектриков и служит косвенным подтверждением их структурной неоднородности.

Для детального исследования структурных особенностей выявленных в системе ЦСТС неполярных фаз и изучения их влияния на свойства соответствующих твердых растворов, в том числе и закономерности морфотропных, температурных и полевых превращений была выбрана система  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ . Выбор объясняется тем, что наименее изученные фазы ("МСС" и "AFE<sub>T</sub>") в данной системе стабилизируются в более широком интервале температур и концентраций, чем в системе  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_y]\text{O}_3$ .

### 2.2.2.1 Технологические особенности получения материалов системы

#### **$\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ и построение диаграммы состояния**

Контроль фазообразования в процессе обжига реакционных смесей показал, что необходимость введения в состав твердых растворов столь значительного количества ионов олова дополнительно затрудняет получение однофазной шихты из смеси оксидов. Если в ранее обсуждавшихся разрезах систем  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005\text{La}(\text{Nb})$  главной кинетической проблемой синтеза являлась низкая реакционная способность оксида циркония и, при этом, для его практически полного связывания было необходимо и достаточно двухстадийного обжига (800°C-4ч. + 900°C-3ч.), то в обсуждаемой системе на первый план выходит проблема высокой термодинамической стабильности станнатов свинца  $\text{PbSnO}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  [83,84], кристаллизующихся в структуре аниондефицитных пироксенов. На рисунке 28 (вкладка б) видно, что примесь  $\text{ZrO}_2$  после обжига при 900°C рентгенографически практически не обнаруживается и можно было рассчитывать, что в процессе спекания она бы полностью устранилась. Но интенсивность рефлекса в интервале  $2\theta$  26-27 градусов, куда приходятся самые интенсивные пики  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  ( $2\theta = 26.6$  и  $26.8$ , соответственно), подсказала необходимость дополнительного этапа синтеза - 1050°C (3ч.). В результате количество Sn-содержащей примеси удалось понизить до приемлемого уровня (вкладка б на рисунке 28). При

этом значительно усилились интенсивности (Int.) рефлексов основной фазы, что стало результатом не только увеличения её содержания, но и следствием совершенства, окристаллизованности конечной фазы (вкладки **б** и **з** на рисунке 28). После спекания рентгенограмма соответствует однофазному материалу. Дополнительное совершенствование перовскитной структуры можно оценить по степени выраженности дублетов  $K_{\alpha 1/\alpha 2}$  (вкладка **в** на рисунке 28), а также по обнаружению слабых рефлексов ( $2\theta = 25.0$  и  $28.8$  - вкладка **б** на рисунке 28), которые, как будет показано ниже, являются признаками сверхструктурного упорядочения в перовскитной фазе данного состава.

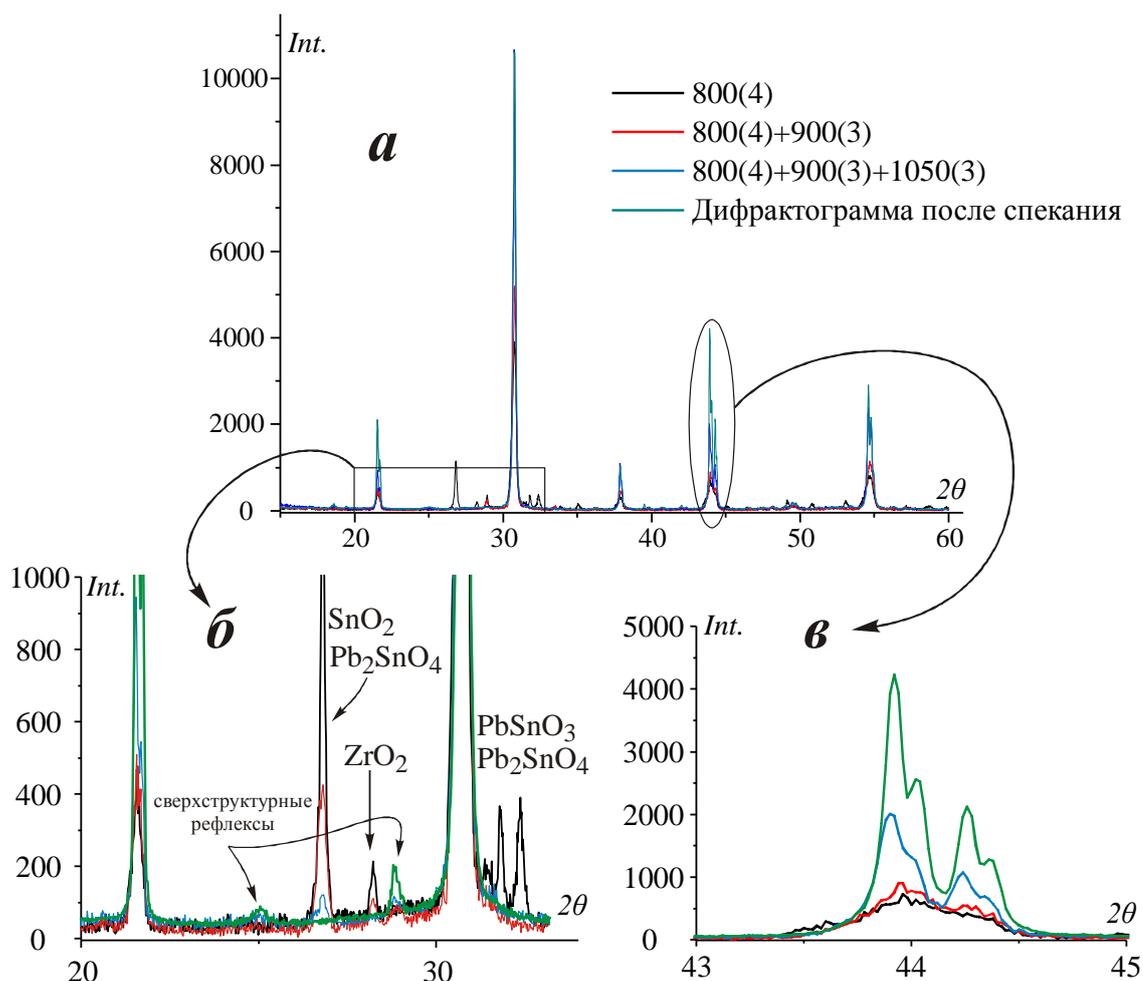


Рисунок 28 - Дифрактограммы продуктов обжига реакционной смеси в процессе синтеза (спекания) твердого раствора  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.545}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  (**a**). Отдельно представлены фрагменты, выделенные на полной дифрактограмме прямоугольником (**б**) и овалами (**в**).

Необходимость дополнительной высокотемпературной стадии синтеза материалов данной системы потребовала проверки степени нарушения стехиометрии по такому летучему компоненту, как оксид свинца. Одновременно был подготовлен синтез материалов с заранее измененной стехиометрией для последующего анализа влияния данного фактора на свойства керамических образцов [85]. Поскольку нам представляется более актуальной задача изучения, в том числе и этого фактора, в первую очередь на возможность и особенности переходов между АСЭ-кими и СЭ-кими фазами, то для данного этапа исследования был выбран материал, в котором подобные переходы были бы возможны -  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ .

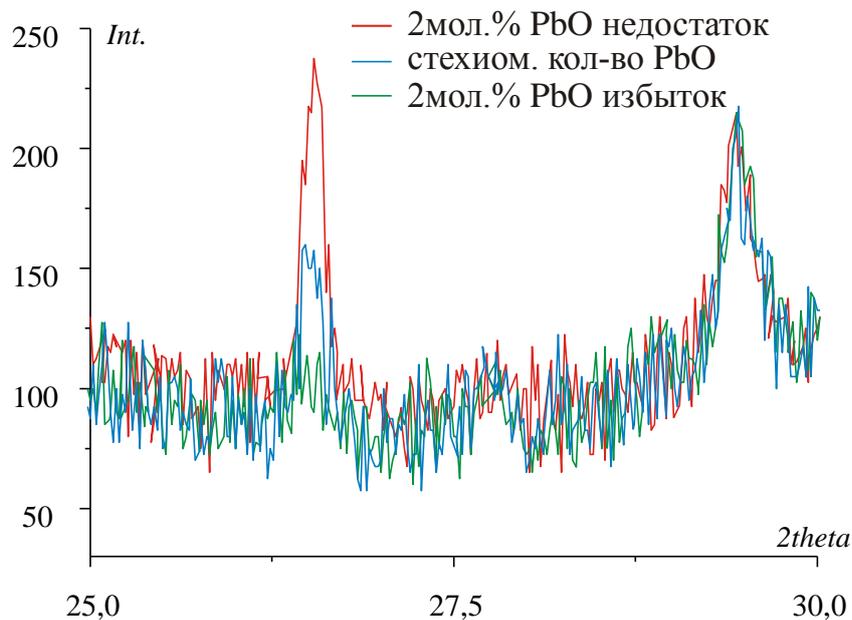


Рисунок 29 - Фрагменты порошковых дифрактограмм керамики состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ , полученных с тремя вариантами количеств  $\text{PbO}$  в составе реакционных смесей.

Представленный на рисунке 29 результат говорит о том, что использованное в данной диссертационной работе количество избыточного оксида свинца на этапе подготовки синтеза твердых растворов ЦСТС является оправданным.

Для построения диаграммы состояния разреза  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  были изучены температурные зависимости структурно-чувствительных свойств - относительной диэлектрической проницаемости (характеризует стабильность структуры к возникновению макроскопической или локальной поляризации) и относительной деформации (позволяет обнаруживать фазовые переходы, сопровождающиеся "смятием" структуры за счет поворотов кислородных октаэдров  $[\text{BO}_6]$ , что характерно для возникновения АЭ-ких фаз в перовскитах).

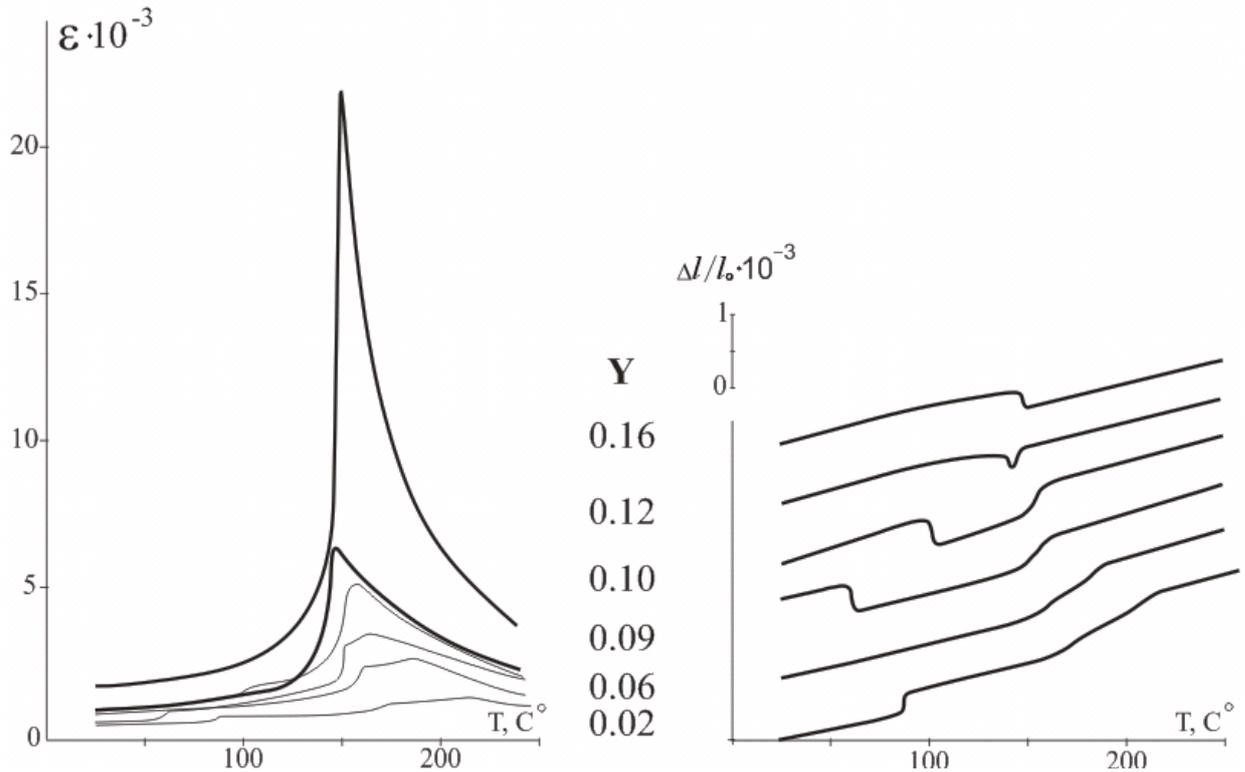


Рисунок 30 - Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и относительной деформации некоторых керамических образцов системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

В образцах с малым содержанием ионов титана ( $0.0 \leq y \leq 0.04$ ) в процессе охлаждения до комнатных температур наблюдаются признаки трех структурных переходов. Судя по уменьшению линейных размеров и низких значений диэлектрической проницаемости, можно предположить, что все последовательно стабилизирующиеся фазы не обладают макроскопической поляризацией. Сильное размытие диэлектрического максимума и характер дилатометрических аномалий дает основание предполагать диффузный характер двух высокотемпературных переходов. В отличие от них переход вблизи  $87^\circ\text{C}$  ( $y = 0.02$ , рисунок 30) характеризуется явно более четкими внешними признаками. Поскольку в "бинарной" системе  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3:0.005\text{Nb}^{5+}$  при  $x = 0.4$  при комнатных температурах получена характерная для чистого цирконата свинца фаза  $\text{AFE}_0$  (рисунок 30), то, в данной части разреза  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  самым низкотемпературным является переход в эту фазу. На основе аналогичных рассуждений следует предполагать, что первые две фазы, получающиеся при охлаждении ниже  $T_c$ , - это "MCC" и "AFE<sub>T</sub>". Для твердых растворов с содержанием ионов титана от 5-ти до 8-ми атомных процентов последняя дилатометрическая аномалия не наблюдается, что говорит о том, что для этих материалов при комнатной температуре сохраняется АСЭ-кая фаза "AFE<sub>T</sub>".

А граница перехода в фазу  $AFE_0$  перемещается в область температур ниже комнатных значений. При  $y \geq 0.09$  в твердых растворах изучаемой системы при комнатных температурах стабильна СЭ-кая фаза. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что она формируется с ростом относительной деформации, который имеет электрострикционное происхождение ( $\Delta l/l_0$  или  $u = Q \cdot P_s$ ). Подтверждением этого предположения является постепенный рост диэлектрической проницаемости в области максимума. Когда СЭ-кая фаза возникает в точке Кюри, то взаимодействие измерительного переменного электрического сигнала с дипольными моментами приводит к характерным для СЭ-ка высоким значениям диэлектрической восприимчивости. Обращает на себя внимание, что  $y \geq 0.08$  температурные переходы "МСС"  $\rightarrow$  "AFE<sub>T</sub>" по дилатометрическим признакам не фиксируются - более надежным критерием оказывается температурная зависимость диэлектрической проницаемости.

На основе результатов исследования температурных переходов была получена диаграмма состояния системы  $Pb[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$  (рисунок 31).

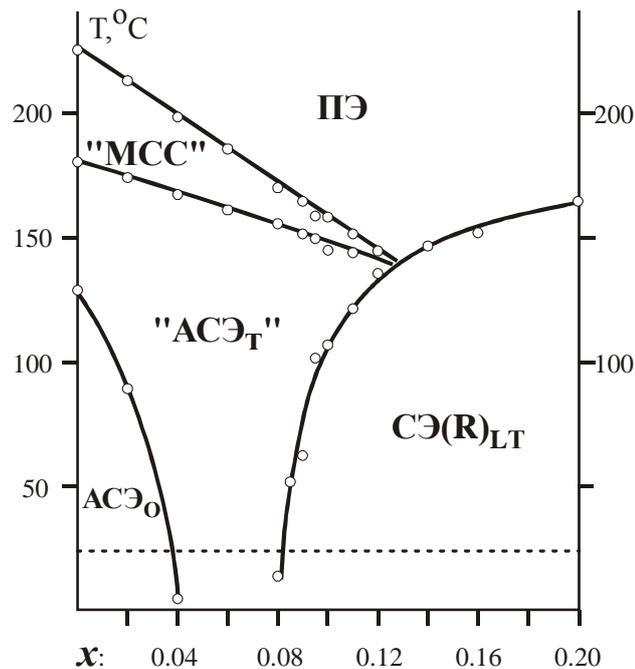


Рисунок 31 - Диаграмма состояния системы  $Pb[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$   
(горизонтальная пунктирная линия соответствует  $T = 25^{\circ}C$ )

В заключение этого раздела отметим, что исследование температурных переходов в керамических образцах с умышленно нарушенной стехиометрией по оксиду свинца показали, что к этот параметр состояния особенно сильно чувствительно положение межфазной границы "AFE<sub>T</sub>"/FE(R)<sub>LT</sub>.

Уменьшение количества PbO в реакционной смеси от 2-х ат.% PbO избытка до 2-х ат.% недостатка PbO приводит к понижению температуры соответствующего перехода примерно на 50°C. При этом одновременно сильно увеличивается (от ~5000 до ~10 000) значение диэлектрической проницаемости в максимуме. Объяснить эти факты удастся, если принять во внимание, что при недостатке оксида свинца некоторое количество SnO<sub>2</sub> остается непрореагировавшим. Это означает, что подрешетка **B** перовскитной структуры оказывается дополнительно обогащенной ионами титана по сравнению с идеализированной формулой Pb[Zr<sub>0.495</sub>Sn<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.005</sub>]O<sub>3</sub>. Соответственно, должна увеличиваться температура перехода в СЭ-кое состояние. Причем, как следует из диаграммы состояния, температура перехода "AFE<sub>T</sub>"→FE(R)<sub>LT</sub> от концентрации ионов титана зависит очень сильно. Одновременно с этим, как подтверждается на рисунке 30 должна увеличиваться и диэлектрическая проницаемость, т.к. за счет "дополнительных" ионов титана растет поляризуемость структуры.

### 2.2.2.2 Структурные особенности фаз, стабилизирующихся при комнатной температуре

Как видно из фазовой диаграммы твердые растворы данной системы при комнатной температуре в зависимости от содержания ионов титана либо АСЭ-кую (AFE<sub>O</sub> - пр.гр. *Pbam*; "AFE<sub>T</sub>"), либо СЭ-кую (FE(R)<sub>LT</sub> - пр.гр. *R3m*) схему упорядочения дипольных моментов. Причем структура псевдотетрагональной АСЭ-кой фазы AFE<sub>T</sub> до сих пор однозначно не описана. Например, по данным исследования монокристаллических образцов фаза, стабилизирующаяся в том же интервале условий, определена как орторомбическая. Имеется достаточно много публикаций, в которых на основании результатов электронно-микроскопических исследований (ПЭМ) утверждается обнаружение в областях ~0.2мкм эффектов, которые могут быть интерпретированы как образование структур с очень своеобразной пространственной организацией - так называемых, несоразмерных фаз. В то же время высказывается точка зрения, что несоразмерные фазы в системе ЦСТС следует рассматривать как смесь соразмерных структур с близкими параметрами. В рамках данной диссертационной работы данные о сверхструктурном упорядочении в псевдотетрагональной фазе впервые получены методами рентгеновской дифракции, кроме того анализом структурно-чувствительных рефлексов с использованием K<sub>β</sub>-излучения показано, что перовскитная ячейка имеет не тетрагональное, а, скорее, моноклинное искажение.

Об обнаружении слабых сверхструктурных рефлексов в АСЭ-кой керамике состава Pb[Zr<sub>0.545</sub>Sn<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.05</sub>Nb<sub>0.005</sub>]O<sub>3</sub> сообщалось ранее при обсуждении кинетики синтеза перовскитной фазы (рисунок 27, вкладка **б**). На рисунке 32 представлены фрагменты дифрактограмм нескольких АСЭ-ких твердых растворов: с орторомбической сверхструктурой и псевдотетрагональных.

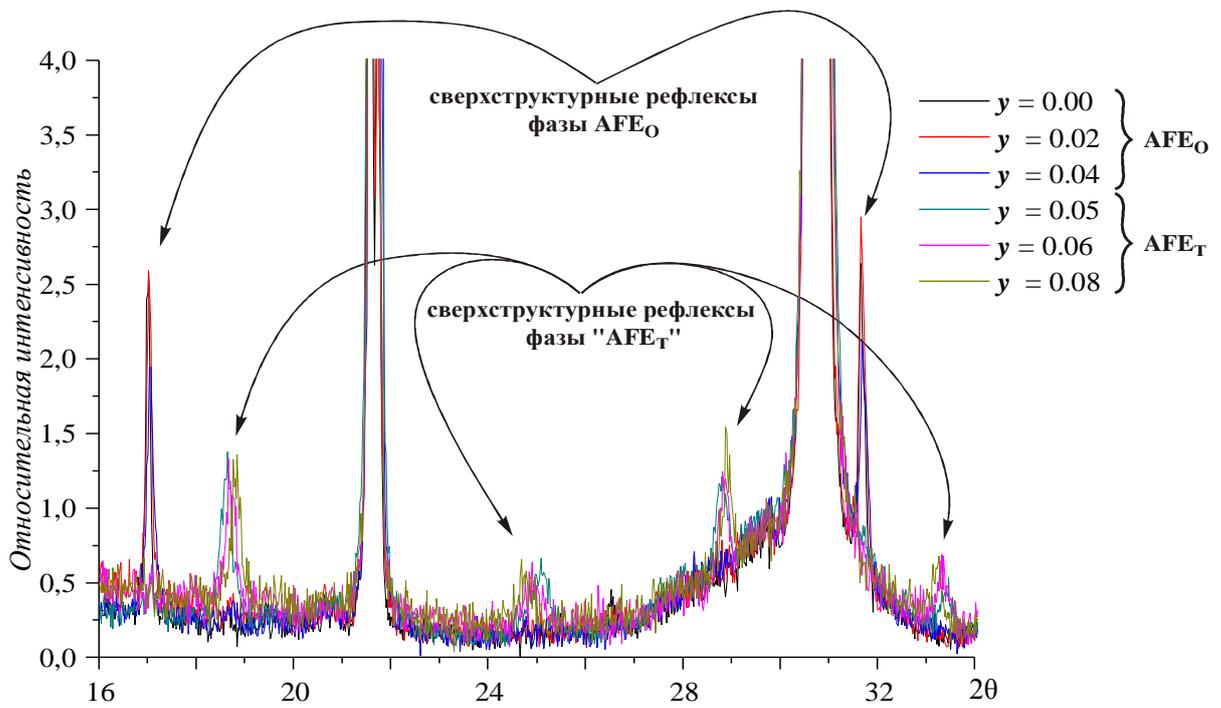


Рисунок 32 - Фрагмент дифрактограммы некоторых твердых растворов состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при  $T = 25^\circ\text{C}$

В выбранном интервале спектра можно наблюдать серию слабых, но закономерно упорядоченных пиков. В первую очередь бросается в глаза то, что сверхструктурные рефлексы орторомбической фазы значительно более узкие. По-видимому, это может быть связано с тем, что сверхструктурное упорядочение в фазе "AFE<sub>T</sub>" не является закономерно повторяющимся. Причинами этого могут быть или появление несоразмерной модуляции длины волны сверхструктурного упорядочения, или локальные флуктуации сверхструктурного порядка. Второе, по нашему мнению, выглядит более вероятным, учитывая сложный катионный состав и, особенно, проблемы "твердофазного растворения" катионов  $\text{Sn}^{4+}$  в процессе формирования перовскитной структуры твердых растворов данной системы.

Еще одна особенность сверхструктурных рефлексов "псевдотетрагональной" фазы состоит в достаточно сильной зависимости брегговских углов соответствующих отражений от состава керамики. Причем это явно не может быть связано с неточностями юстировки образцов, с невоспроизводимостью установки кюветы, поскольку с увеличением содержания ионов титана пики вблизи  $2\theta$  18.6 и 28.8 смещаются в сторону **б**ольших углов, а пики вблизи  $2\theta$  ~24.8 и 33.3 - в сторону меньших.

Для того, чтобы предложить вариант описания кристаллической структуры фазы "AFE<sub>T</sub>" на основании полученных дифракционных данных вначале были предприняты попытки уточнить характер искажения перовскитной ячейки. При этом удалось показать, что профили структурно-чувствительных рефлексов обеих АСЭ-ких фаз (AFE(O) и "AFE(T)") имеют одинаковую мультиплетность. Увеличение содержания ионов титана ( $y$ ) вызывает постепенное уменьшение величины степени их расщепления. В частности на рисунке 30 представлены профили пиков  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  (индексы указаны применительно к простой кубической фазе):

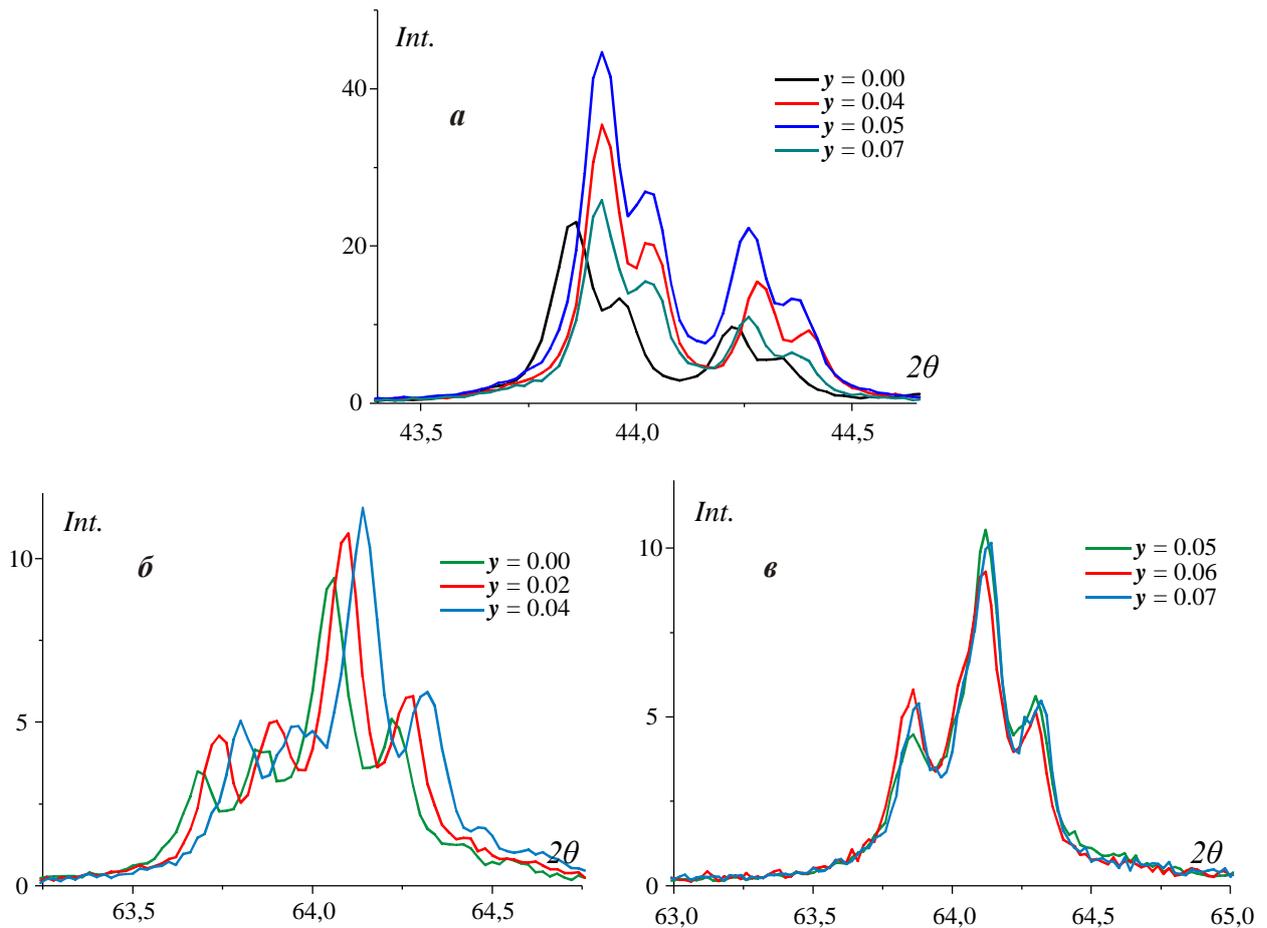


Рисунок 33 - Профили пиков  $(200)_{\text{cub}}$  для некоторых образцов фаз AFE<sub>O</sub> и "AFE<sub>T</sub>" (а) и  $(220)_{\text{cub}}$  для образцов фазы AFE<sub>O</sub> (б) и фазы "AFE<sub>T</sub>" (в)

Из вида рефлексов можно сделать следующие выводы:

- Структура профилей пиков обеих фаз принципиально не отличается. Рефлекс  $(200)_{\text{cub}}$  для представляет собой дублет (дополнительно усложненный наличием отражений от обеих компонент  $K_{\alpha}$ -излучения). Такая мультиплетность данного пика характерна для разных вариантов искажения кубической перовскитной структуры. Самые известные случаи - тетрагональное (например, в сегнетофазе титаната свинца) или моноклинное (например, в АСЭ-кой фазе цирконата свинца, т.е. в фазе AFE(O)).

- Триплетная структура рефлекса  $(220)_{\text{cub}}$  для фазы AFE(O) ясно указывает на то, что искажение перовскитной ячейки в данной фазе не является тетрагональным. Введение ионов титана сильно влияет на положение отдельных пиков мультиплета (на параметры моноклинно искаженной перовскитной ячейки и, соответственно, на параметры сверхструктурной орторомбической фазы).
- Однозначно интерпретировать мультиплет  $(220)_{\text{cub}}$  для фазы "AFE<sub>T</sub>" сложно, т.к. его истинная тонкая структура маскируется наличием отражений от  $K_{\alpha 1/\alpha 2}$ -компонент. Можно однозначно утверждать лишь то, что параметры ячеек фазы "AFE<sub>T</sub>" мало меняются в данном интервале состава твердых растворов.

Для уточнения характера расщепления данного пика было выполнено сканирование его профиля с использованием монохроматического  $K_{\beta}$ -излучения (рисунок 34). Видно, что в фазе AFE(O) с увеличением содержания ионов титана первые два пика постепенно сближаются. Их индексы с учетом 8-микратно увеличенной орторомбической ячейки ((080) и (400), соответственно). Сближение таких пиков равносильно тому, что отношение параметров **A** и **B** сверхструктурной ячейки постепенно приближается к **0.5**. Если, в свою очередь, учесть их связь с параметрами исходной перовскитной субячейки:

$$A = \sqrt{2}a; \quad B = 2\sqrt{2}b; \quad C = 2c,$$

то полученный результат означает постепенное сближение параметров **a** и **b** моноклинно искаженной перовскитной ячейки. Это равносильно постепенной подготовке смены характера искажения от моноклинного на тетрагональный. Соответственно, неудивительно, что фаза "AFE(T)" представляется тетрагональной фазой. И в самом деле, рефлекс  $(220)_{\text{cub}}$  для фазы "AFE(T)" выглядит дублетным. Но, в то же время, выглядит логичным использовать при описании её рефлексов предположение о возможном сохранении слабого моноклинного искажения (рисунок 34, справа).

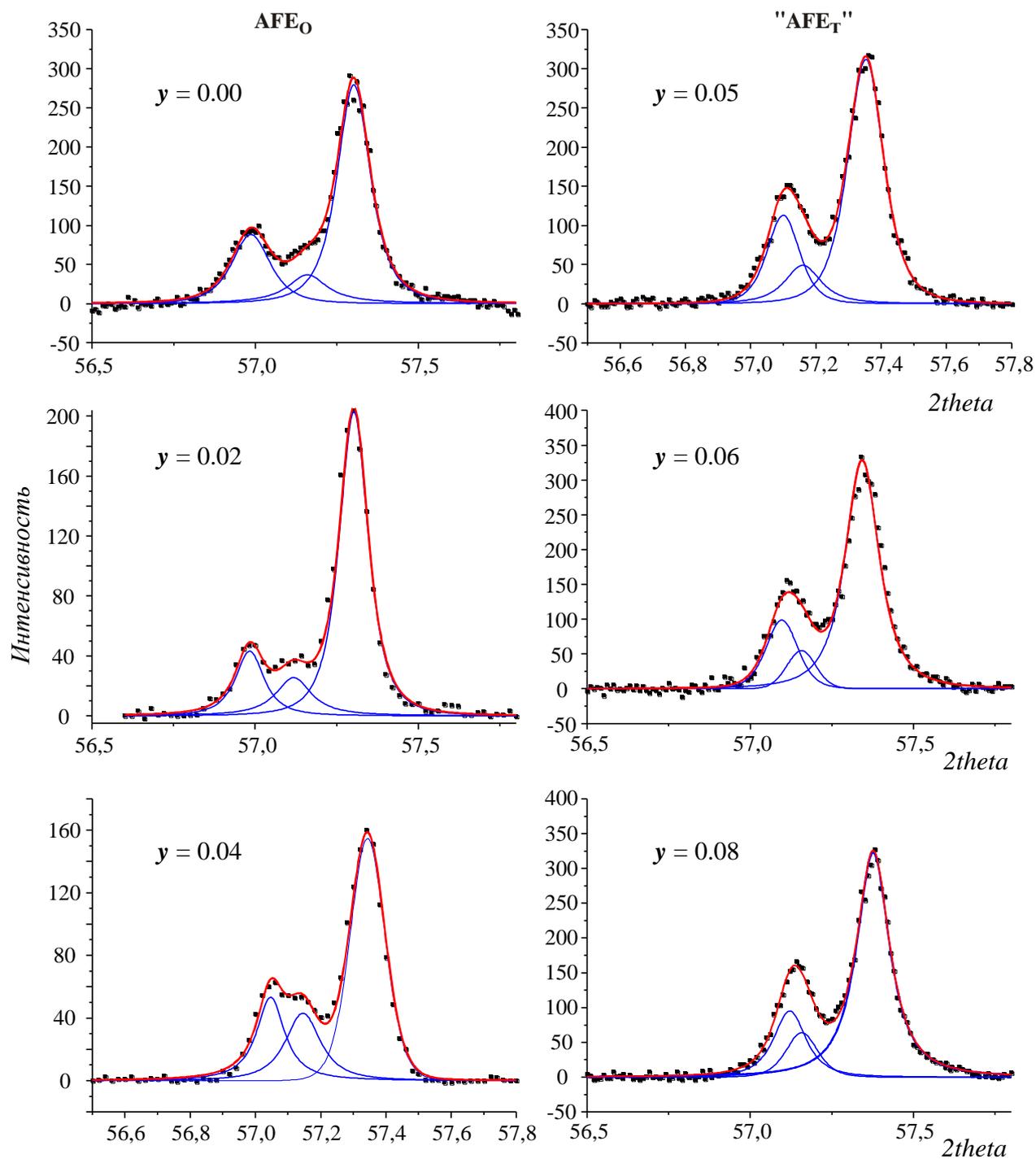


Рисунок 34 - Профили пиков  $(220)_{\text{cub}}$  для образцов системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  (сканирование выполнено при  $25^\circ\text{C}$  с использованием  $\text{K}_\beta$ -излучения медного анода)

Структура мультиплетов описана с использованием функции Pearson VII

(точками показаны экспериментальные значения интенсивности отраженного дифракционного пучка; красная линия - итоговая аппроксимирующая функция)

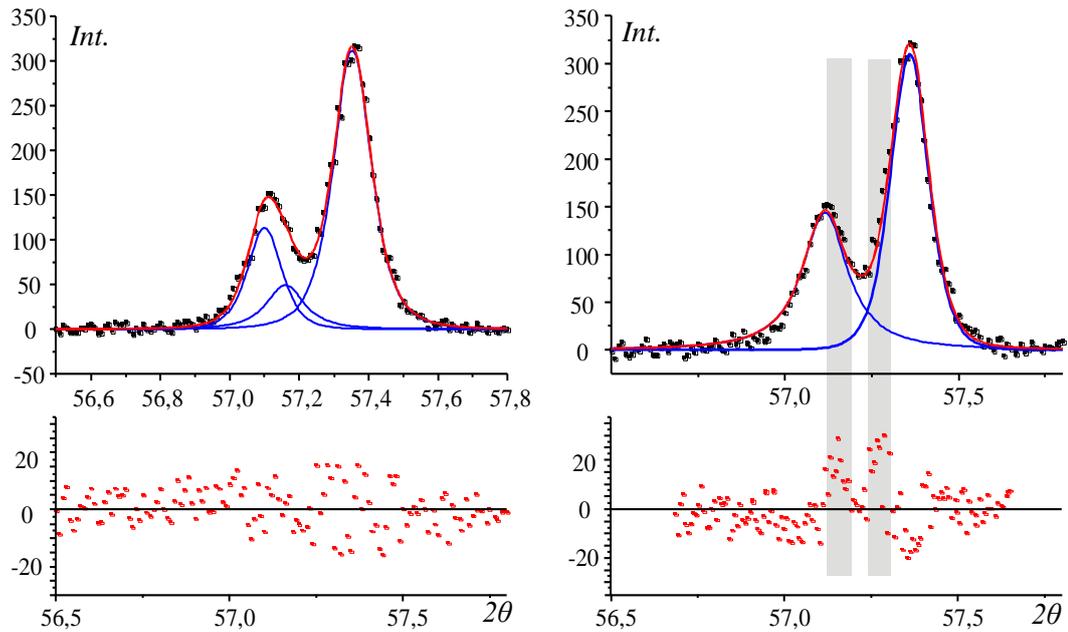


Рисунок 35 - Варианты описание мультиплетной структуры рефлекса  $(220)_{\text{cub}}$  для материала состава  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.545}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

На рисунке 35 представлены два варианта описания рефлекса  $(220)_{\text{cub}}$ , полученного от керамики состава  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.545}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ . Оба могут считаться вполне удовлетворительными, но их сопоставление позволяет видеть, что в предположении дублетной структуры пика хуже согласие теоретической кривой с экспериментальными точками. Причем основные отклонения приходятся на примыкающие друг к другу склоны пиков. Это косвенно свидетельствует о желательности учета дополнительно вклада от третьего промежуточного "скрытого" компонента мультиплета.

Кроме того, добиться представленного на рисунке 32 внешне хорошего описания пика  $(220)_{\text{cub}}$  с помощью дублета приходится мириться с неоправданно завышенной полушириной первого компонента:

Таблица 5

| "Полуширины" компонентов мультиплета ( $w$ ) и стандартная ошибка ( $\Delta$ )                    |          |  |          |
|---|----------|--|----------|
| Результаты аппроксимации в предположении моноклинного искажения перовскитной кубической субячейки |          | Результаты аппроксимации в предположении тетрагонального искажения перовскитной кубической субячейки |          |
| $w$   | $\Delta$ | $w$  | $\Delta$ |
| Peak1(PearsonVII) <b>0,12685</b>  | 0,00681  | Peak1(PearsonVII) <b>0,15578</b>   | 0,00873  |
| Peak2(PearsonVII) <b>0,13013</b>  | 0,00176  | Peak2(PearsonVII) <b>0,12935</b>   | 0,00333  |
| Peak3(PearsonVII) <b>0,12979</b>  | 0,00245  |  |          |

Дополнительное подтверждение выводу о том, что более корректным следует считать предположение о моноклинном искажении перовскитной субячейки в фазе "AFE(T)" можно

получить при анализе характера мультиплетности рефлекса  $(222)_{\text{cub}}$ . На рисунке 36(*a, б*) видно, что в орторомбических твердых растворах он имеет очевидную дублетность. По мере приближения к морфотропной границе с фазой "AFE(T)" степень моноклинности уменьшается.

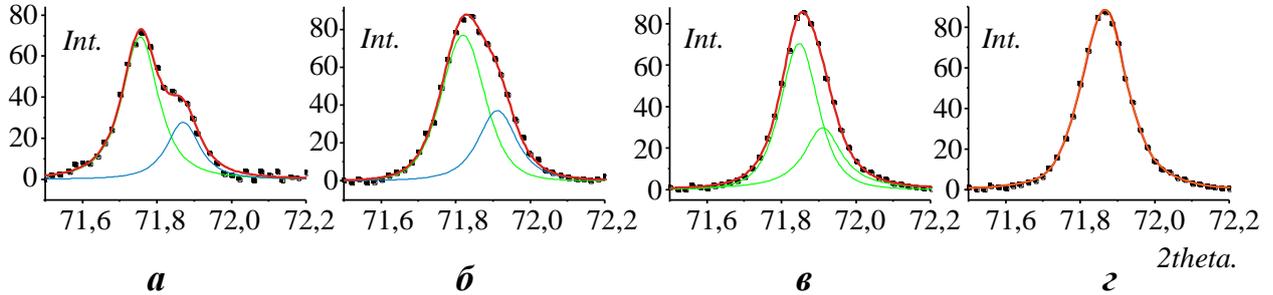


Рисунок 36 - Профили пиков  $(222)_{\text{cub}}$  и результат их аппроксимации для твердых растворов  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при  $25^\circ\text{C}$ :

$$y = 0.00 \text{ AFE(O)} - \mathbf{a}; \quad y = 0.04 \text{ AFE(O)} - \mathbf{б};$$

$$y = 0.06 \text{ ("AFE(T)")} \text{ в предположении моноклинной } (\mathbf{в}) \text{ и}$$

$$\text{тетрагональной деформации перовскитной субячейки } (\mathbf{г}).$$

В итоге, например, для твердого раствора с  $y = 0.06$  соответствующий рефлекс вполне хорошо описывается, как синглет. Но, при этом он опять же оказывается значительно более уширенным, что подкрепляет версию о его "скрытой" дублетности (табл.6).

Таблица 6 - Результаты аппроксимации рефлексов  $(222)_{\text{cub}}$  с использованием функции Pearson VII (дополнение к рис.32)

|                      | $2\theta$ | $\Delta(2\theta)$ | w              | $\Delta$ |
|----------------------|-----------|-------------------|----------------|----------|
| $y = 0.00$           | 71.755    | 0.115             | 0.1141         | 0.00584  |
|                      | 71.87     |                   | 0.1041         | 0.0126   |
| $y = 0.04$           | 71.8197   | 0.0923            | 0.1166         | 0.00615  |
|                      | 71.912    |                   | 0.1214         | 0.0134   |
| $y = 0.06$ (дублет)  | 71.8477   | 0.0632            | 0.11823        | 0.00846  |
|                      | 71.9109   |                   | 0.1210         | 0.0130   |
| $y = 0.06$ (синглет) | 71.8641   |                   | <b>0.14548</b> | 0.0115   |

Приведенные результаты анализа структуры рефлексов на  $\text{Cu-K}_{\beta}$ -излучении, по нашему мнению, делает выбор в пользу моноклинного искажения перовскитной ячейки обоснованным. Для описания слабых сверхструктурных отражений были опробованы пространственные группы как тетрагональной, так и орторомбической сингоний (таблица 7).

Таблица 7 - Результаты индирования дифрактограммы образца состава

$Pb_{0.9975}[Zr_{0.545}Sn_{0.40}Ti_{0.05}Nb_{0.005}]O_3$  в предположении тетрагональной и ромбической  
сверхструктуры

| 2theta (эксп) | Коммент. | I/I <sub>0</sub> | 2theta (коррект) | hkl<br>(Tetr) | hkl<br>(Orthoromb) |
|---------------|----------|------------------|------------------|---------------|--------------------|
| 18.597        |          | <b>1.0</b>       | 18.605           |               | <b>0 2 1</b>       |
| 21.556        |          | 19.4             | 21.564           | 1 0 0         | 1 2 0              |
| 21.7          |          | 10.0             | 21.708           | 0 0 1         | 0 0 2              |
| 25.04         | широк.   | <b>0.4</b>       | 25.048           |               | <i>нет</i>         |
| 28.751        | широк.   | <b>0.5</b>       | 28.759           |               | <i>нет</i>         |
| 30.60         |          | 32.3             | 30.607           |               | 0 4 0              |
| 30.67         |          | 54.6             | 30.678           | 1 1 0         | 2 0 0              |
| 30.772        |          | 100.0            | 30.78            | 1 0 1         | 1 2 2              |
| 33.4          |          | <b>0.2</b>       | 33.408           |               | <i>нет</i>         |
| 36.169        |          | <b>0.3</b>       | 36.177           |               | 1 4 1              |
| 37.85         |          | 9.6              | 37.862           | 1 1 1         | 0 4 2              |
| 37.92         |          | 5.0              | 37.928           |               | 2 0 2              |
| 38.76         | широк.   | <b>0.2</b>       | 38.768           |               | <b>2 1 2</b>       |
| 40.639        | широк.   | <b>0.4</b>       | 40.647           |               | <i>нет</i>         |
| 43.922        |          | 39.0             | 43.93            | 2 0 0         | 2 4 0              |
| 44.261        |          | 19.3             | 44.269           | 0 0 2         | 0 0 4              |
| 46.528        | широк.   | <b>0.3</b>       | 46.536           |               | <i>нет</i>         |
| 47.55         | широк.   | <b>0.3</b>       | 47.558           |               | <b>1 5 2</b>       |
| 48.086        |          | <b>0.4</b>       | 48.094           |               | <b>0 6 1</b>       |
| 49.44         |          | 1.2              | 49.448           | 2 1 0         | 1 6 0              |
| 49.501        |          | 1.4              | 49.509           | 2 0 1         | 2 4 2              |
| 49.734        |          | 1.4              | 49.742           | 1 0 2         | 1 2 4              |
| 51.228        | широк.   | <b>0.2</b>       | 51.236           |               | <i>нет</i>         |
| 52.773        |          | <b>0.3</b>       | 52.781           |               | <b>3 1 2</b>       |
| 53.331        |          | <b>0.6</b>       | 53.339           |               | <i>нет</i>         |
| 54.593        |          | 27.1             | 54.6             | 2 1 1         | 1 6 2              |
| 54.783        |          | 10.0             | 54.79            | 1 1 2         | 0 4 4              |
| 56.28         |          | <b>0.5</b>       | 56.287           |               | <b>0 7 1</b>       |
| 63.856        |          | <b>3.7</b>       | 63.862           | 2 2 0         | <b>0 8 0</b>       |
| 63.868        |          | 2.8              | 63.875           |               | 4 0 0              |
| 64.118        |          | 9.1              | 64.125           | 2 0 2         | 2 4 4              |
| 67.36         | широк.   | <b>0.3</b>       | 67.367           |               | <b>2 6 3</b>       |

Из данных таблицы следует несколько выводов:

- Ромбическая сингония лучше соответствует схеме расщепления основных перовскитных рефлексов и системе сверхструктурных отражений.
- Многие слабые рефлексы сильно уширены, что свидетельствует о том, атомы, дающие вклад в эти отражения характеризуются значительными флуктуациями относительно своего идеального расположения.
- Поскольку плотно заселенные атомные плоскости дают достаточно четкую дифракционную картину, можно предполагать, что пространственно неоднородные области имеют не очень большие размеры.
- Внутри пространственно однородных областей возможно возникновение несоизмерных сверхструктур (по данным просвечивающей электронной микроскопии такие образования наблюдались в пределах диаметра электронного пучка). Но такие области, по всей видимости, разделены границами, в пределах которых сверхструктурный порядок нарушается. Мы предполагаем, что эти границы могут быть обогащены ионами  $\text{Sn}^{4+}$ .
- Такая пространственная неоднородность может затруднять формирование равновесной доменной АСЭ-кой структуры.

В качестве итога этих рассуждений мы считаем, что фазу, обозначаемую как "AFE(T)" есть основания считать *орторомбической пространственно неоднородной* (AFE(O)<sub>SU</sub>).

Дополнительные любопытные закономерности удалось выявить при сопоставлении структурных характеристик твердых растворов всех трех типов, стабилизирующихся в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при 25°C. Поскольку для пространственно неоднородной AFE(O)<sub>SU</sub> не удается определить параметры сверхструктуры, то в качестве критерия для сравнения был использован объем перовскитной субъединицы. Видно (рисунок 37), что в пределах существования каждой фазы объемы ячеек (молярные объемы фаз) достаточно монотонно уменьшаются, что согласуется с соотношением ионных радиусов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Межфазные морфотропные переходы  $\text{AFE(O)} \rightarrow \text{AFE(O)}_{\text{SU}} \rightarrow \text{FE(R)}_{\text{LT}}$  сопровождаются скачкообразным увеличением молярного объема. Это результат коррелирует со скачками относительной деформации при выполнении температурных переходов между соответствующими фазами (рисунок 30). Объяснить его можно следующим образом:

- при сопоставимых составах в пределах морфотропной области AFE(O)/AFE(O)<sub>SU</sub> соразмерная фаза AFE(O) характеризуется более сильным моноклинным искажением перовскитной ячейки, что вызывает сильное уплотнение ("смятие") структуры за счет поворотов кислородных октаэдров  $[\text{BO}_6]$ ;

- при сопоставимых составах в пределах морфотропной области  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}/\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$  молярный объем сегнетофазы увеличивается за счет появления поляризации, приводящей к электрострикционному скачку относительной деформации.

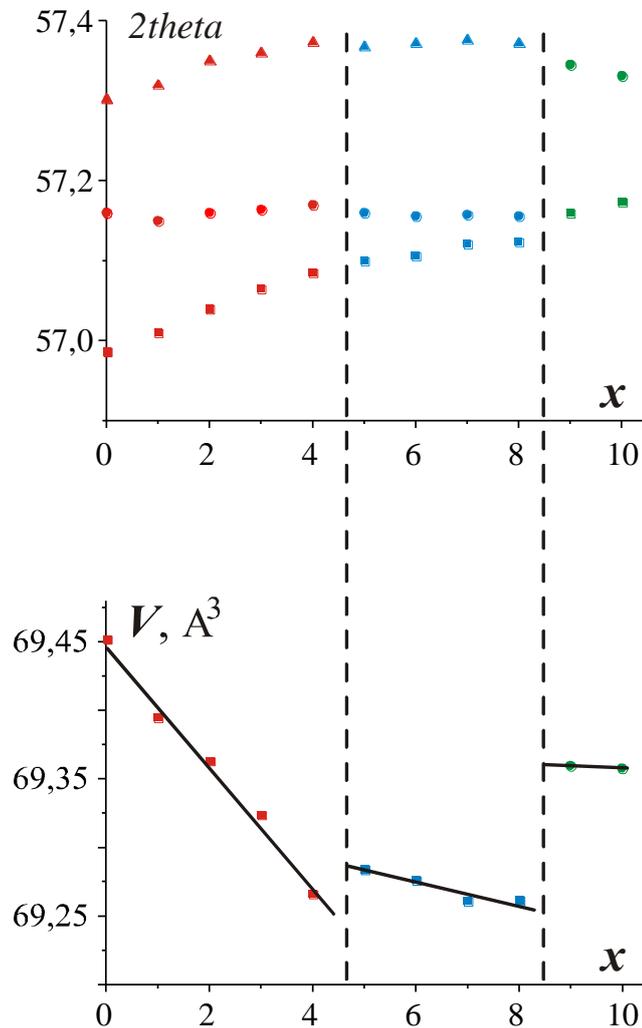


Рисунок 37 – Объем прототипной элементарной ячейки и положение рефлекса 220

### 2.2.2.3 Структурные особенности фаз, формирующихся в процессе охлаждения

Задачами данного направления диссертационного исследования были поиск структурных особенностей фазы "МСС" и изучение процессов перестройки структуры твердых растворов, испытывающих по внешним признакам диффузные и четкие структурные переходы: ПЭ→"МСС" и "МСС"→ $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ , с одной стороны, и  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ → $\text{AFE}(\text{O})$ , - с другой (Рис.26). Для решения этих вопросов были выполнены съемки:

- развернутых дифрактограмм с использованием  $K_{\alpha}$ -излучения - с целью поиска слабых сверхструктурных рефлексов;
- основных структурно-чувствительных рефлексов с использованием  $K_{\beta}$ -излучения - с целью уточнения деталей кристаллического строения изучаемых фаз.

В качестве объекта исследования использовался порошок из спеченной керамики состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ . Этот выбор объясняется тем, что в данном материале наблюдается наиболее широкий температурный интервал существования фаз "МСС" и  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ . Съёмки выполнялись с шагом от 5-ти до 20-ти градусов в зависимости от степени изученности и от степени выраженности температурной зависимости типа структуры. Например, в парафазе были выполнены съёмки только при 300, 275 и 250 градусов Цельсия, в области существования фазы  $\text{AFE}(\text{O})$  - при 120, 100, 75 и 25 °С. В то же время более детально контролировалась перестройка структуры в интервалах существования фаз "МСС" и  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ , а также вблизи температур фазовых переходов.

Детальный анализ полных дифрактограмм еще предстоит завершить, т.к. для надежного обнаружения как можно более широкого круга сверхструктурных отражений требуются продолжительные съёмки с пошаговым сканированием дифракционной картины и длительным экспонированием на каждом шаге.

На настоящий момент можно считать надежно установленными следующие закономерности:

- Ни в кубической фазе, ни в фазе "МСС" не обнаружены признаки дополнительных катионных упорядочений, которые бы требовали мультипликативирования перовскитной ячейки. Таким образом, мы не подтверждаем необходимости использования термина "*multicell cubic*". Собственно, нам неизвестны результаты каких-либо экспериментов, в которых бы доказывалось наличие сверхструктуры в фазе "МСС". Термин этот был введен еще в очень ранних публикациях, посвященных исследованию керамики ЦСТС [43]. Авторы, не скрывая, писали, что искажений кубической структуры в этом состоянии они не зафиксировали, но для того, чтобы как-то (хоть качественно) обосновать наличие аномалий ряда свойств (например, диэлектрической проницаемости) *постулировали* *многоячеичную кубическую структуру* данной фазы. С тех пор этот термин закрепился в научных публикациях.

- Слабые и уширенные сверхструктурные рефлексы зарегистрированы в фазе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  в температурном интервале её существования (от ~170 °С до ~130°С, рисунок 38) в материале состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  (ранее они были обнаружены в твердых растворах системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  в интервале  $0.05 \leq y \leq 0.08$ ).

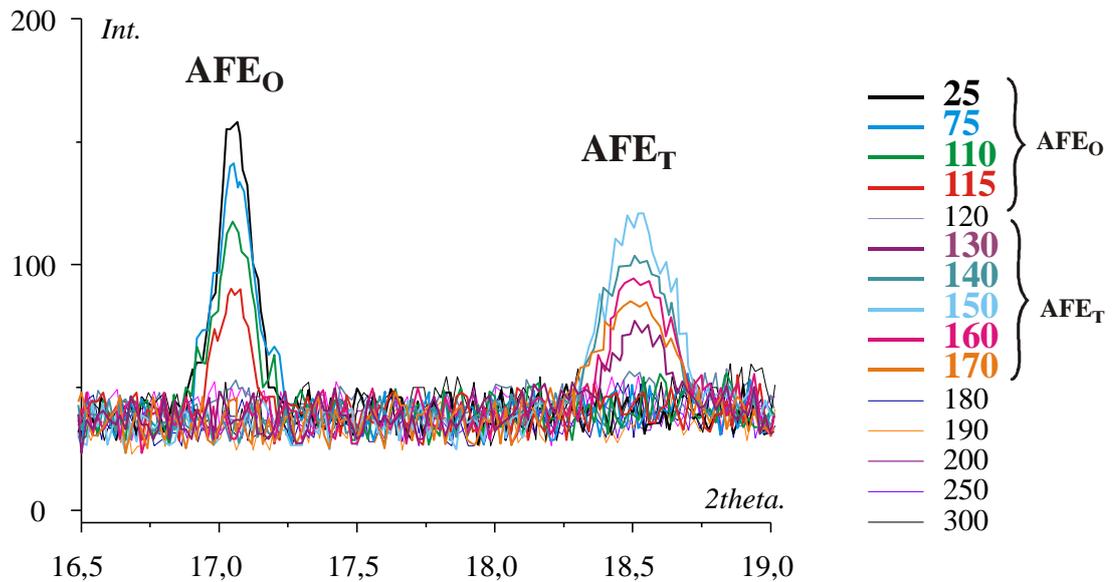


Рисунок 38 - Фрагменты дифрактограмм твердого раствора  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ , полученных при использовании  $\text{K}\alpha$ -излучения медного анода

Более содержательными оказались результаты исследования структуры отдельных рефлексов с использованием монохроматического  $\text{K}\beta$ -излучения. Они позволяют сделать важные выводы обо всех фазах, стабилизирующихся ниже температуры Кюри.

Обсудим вначале высокотемпературный участок - температурный интервал 300-175°C соответствует условиям существования кубической парафазы (300-220°C), фазы "МСС" (~220-170°C) и вплотную примыкает к границе фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ . В кубической фазе никаких необычных изменений профилей пиков  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  выявлено не было. В то же время температурные зависимости различных характеристик отдельных перовскитных пиков явно меняют свое поведение при пересечении фазовой границы ПЭ/"МСС". Как можно видеть на рисунке 39, самые сильные изменения наблюдаются в структуре рефлекса  $(200)_{\text{cub}}$ . В частности, тот факт, что при  $T \lesssim 220^\circ\text{C}$  начинает уменьшаться его пиковая интенсивность, с одновременным аномальным ростом уширения (рисунок 40) дает основание предполагать появление и постепенное усиление тетрагонального искажения прототипной кубической ячейки. Четкую дублетную структуру рефлекс приобретает уже в фазе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  (рисунок 38,  $T=175^\circ\text{C}$ ).

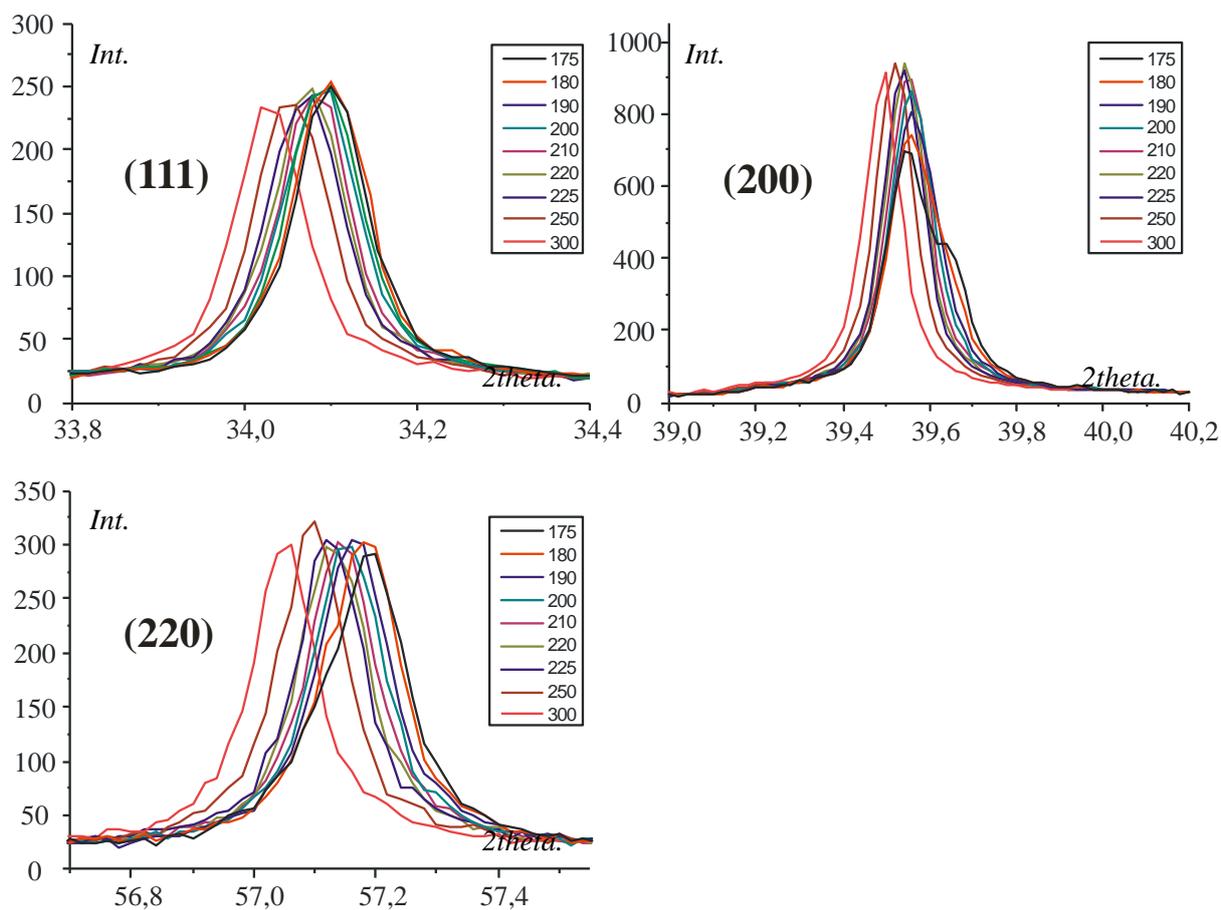


Рисунок - 39 - Температурные зависимости рефлексов  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  для твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  в интервале температур 300-175°C.

(Получены с использованием  
Cu-K $_{\beta}$ -излучения)

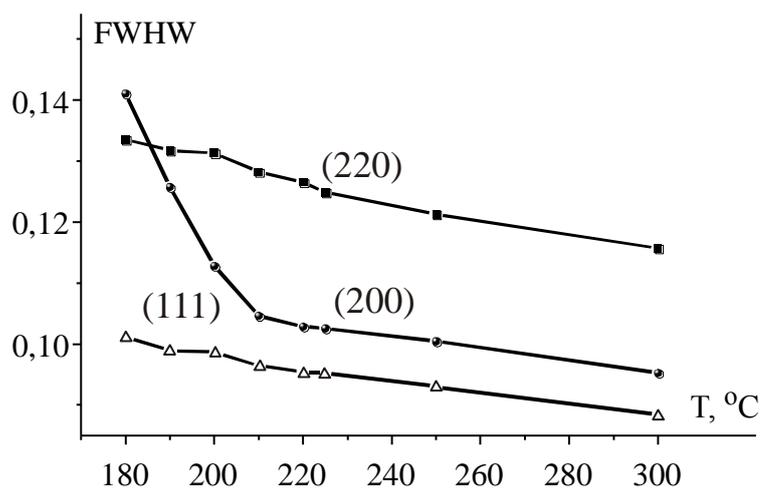


Рисунок - 40 - Температурная зависимость "полуширины" (FWHM) рефлексов  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  при переходе из парафазы в "МСС"

Таким образом, можно сделать вывод, что фаза "МСС" кубической не является. Слабое расщепление (уширение) именно рефлекса (200) свидетельствует в пользу тетрагонального искажения исходной кубической перовскитной ячейки. Малая величина искажения, тот факт, что в области "МСС" наблюдается слабая, но заметная частотная зависимость диэлектрической проницаемости дают основание предполагать, что структурные искажения происходят, видимо в локальных областях, т.е. фаза "МСС" является структурно (пространственно) неоднородной. Причиной этого может быть неоднородное катионное распределение в кислородно-октаэдрических позициях. Учитывая, что фаза "МСС" обнаруживается в твердых растворах с большим содержанием ионов олова (более 20-25ат. %) и, принимая во внимание проблемы с их растворением в перовскитной структуре, логично предположить наличие в ней областей с той или иной степенью сегрегации  $\text{Sn}^{4+}$  в соседних элементарных ячейках. Такие микрообласти должны быть не склонны к возникновению спонтанной поляризации (не только макроскопической - сегнетоэлектрической, но и локальной). Соответственно, есть основания считать эту фазу *неполярной псевдотетрагональной* пространственно неоднородной ( $\text{NpT}_{\text{SU}}$ ).

Таким образом, по некоторым признакам (композиционная и, как следствие, структурная неоднородность) фаза  $\text{NpT}_{\text{SU}}$  напоминает релаксорные СЭ-ки типа магнониобата свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . Общим следствием таких структурных особенностей становится то, при  $T \ll T_C$  в обоих типах пространственно неупорядоченных фаз обнаруживаются признаки неэргодичности, признаки "замораживания" неравновесных состояний. В обоих случаях такие замороженные состояния удастся выявить в экспериментах с сильными электрическими полями. Формирование макроскопической сегнетоэлектрической поляризации, доменной структуры нивелирует последствия композиционной неоднородности, разрушает сформированные в нулевом поле неравновесные состояния. В дальнейшем будет показано, что в системах ЦСТС с большим содержанием олова такие неравновесные явления обнаруживаются уже в области существования фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ , а также в СЭ-кой фазе  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ , но для составов, примыкающих к морфотропной границе с  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ .

В то же время к важным отличиям изучаемых систем от релаксорных СЭ-ков следует отнести то, что формирование фазы  $\text{NpT}_{\text{SU}}$  можно характеризовать конкретной температурой фазового перехода. Причем, т.к. при пересечении фазовой границы ПЭ  $\rightarrow$   $\text{NpT}_{\text{SU}}$  отсутствуют скачки параметров элементарной ячейки (а, следовательно, и таких характеристик, как молярный объем, относительная деформация), то он демонстрирует черты фазового перехода второго рода. В дальнейшем этот вывод будет подтвержден результатами дилатометрических и калориметрических экспериментов.

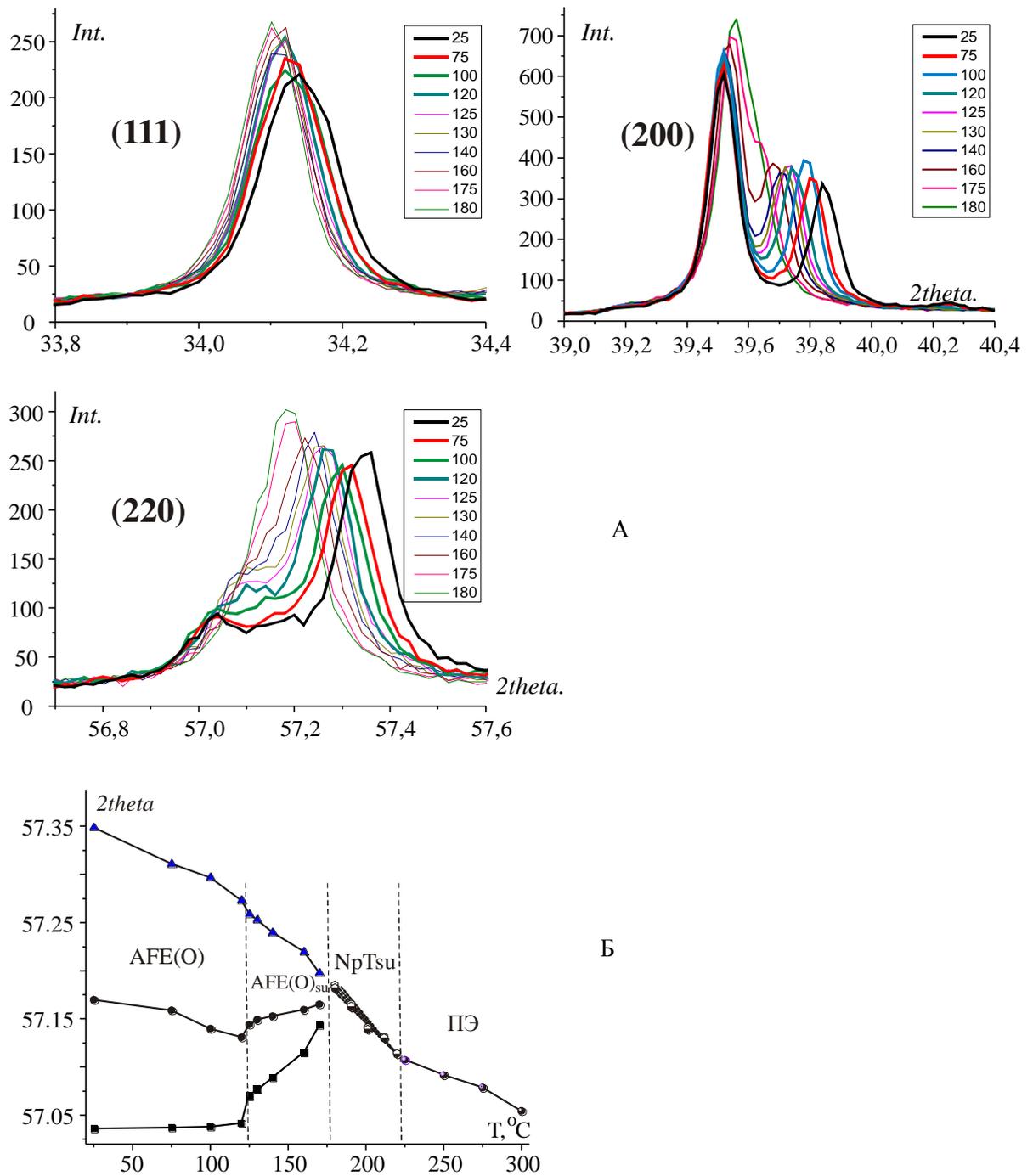


Рисунок 41 – А) Температурные зависимости рефлексов  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  для твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  в интервале температур 180-25°C, Б) Температурные зависимости положения пиков  $(220)_{\text{cub}}$  и компонентов соответствующего мультиплета в процессе охлаждения твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

В процессе дальнейшего охлаждения в области существования фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  наиболее наглядная информация о структурных изменениях содержится в трансформации профилей рефлексов  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  (рисунок 41А,  $T \lesssim 180^\circ\text{C}$ ). Видно, что пик  $(200)_{\text{cub}}$  последовательно и достаточно быстро оформляется в четкий дублет. Величина расщепления растет вплоть до комнатных температур. При этом отсутствуют видимые признаки изменения структуры пика при переходе из фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  в фазу  $\text{AFE}(\text{O})$ . Это не удивительно, поскольку  $(200)_{\text{cub}}$  нечувствителен к степени моноклинности деформации кубической ячейки, тогда как пик  $(220)_{\text{cub}}$  в этом случае приобретает триплетную структуру. Она четко просматривается при  $T \lesssim 130^\circ\text{C}$ . Но и в фазе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ , как было подробно показано для  $25^\circ\text{C}$  аппроксимация пика триплетом также является более качественной. На рисунке 41Б показаны температурные зависимости отдельных компонент мультиплета  $(220)_{\text{cub}}$  в АСЭ-ких фазах. Видно, что скачкообразное изменение относительной деформации, показанное на рисунке 30, связано с резким уменьшением искажения кубической ячейки. В псевдотетрагональной фазе  $\text{NpTsu}$  расщепление практически утрачивается. Положение пика при нагревании смещается в сторону меньших углов, что равносильно увеличению мольного объема. Так же тенденция наблюдается и в кубической парафазе. На границе  $\text{NpTsu}/\text{ПЭ}$  отсутствует скачек параметров ячейки (мольного объема), что предполагает с термодинамической точки зрения второродный характер соответствующего перехода.

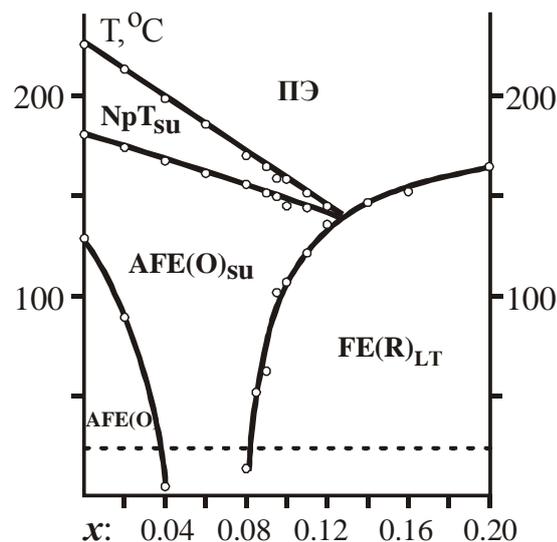


Рисунок 42 - Фазовая диаграмма системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  после уточнения структурных особенностей неполярных пространственно неоднородных фаз  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  и  $\text{NpTsu}$ .

С учетом выявленных структурных особенностей на рисунке 42 представлен уточненный вид фазовой диаграммы системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ . В дальнейшем в ходе экспериментов в сильных электрических полях будут очерчены ориентировочные границы метастабильно "замороженных" состояний. Будет показано, что ответственны за их появление структурная неоднородность фаз  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{su}}$  и  $\text{NpTsu}$ , вызванная неравномерным катионным распределением (в первую очередь ионов  $\text{Sn}^{4+}$ ) в кислородно-октаэдрических позициях.

#### 2.2.2.4 Полевые АСЭ⇌СЭ-переходы, признаки неравновесности состояний

Влияние внешнего электрического поля на структуру и свойства фазы  $\text{NpTsu}$  в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  были подробно исследованы на материале, содержащем 10ат.%  $\text{Ti}^{4+}$  (при малых значениях  $y$  признаки взаимодействия неполярных фаз с электрическим полем выражены слабо). При этом, в первую очередь, было установлено, что из макроскопических свойств образование пространственно неоднородной фазы надежней коррелирует не с диэлектрическими характеристиками (диэлектрической проницаемостью), а с температурной зависимостью коэффициента термического расширения -  $\text{КТр}$ ,  $\alpha$  (рисунок - 43).

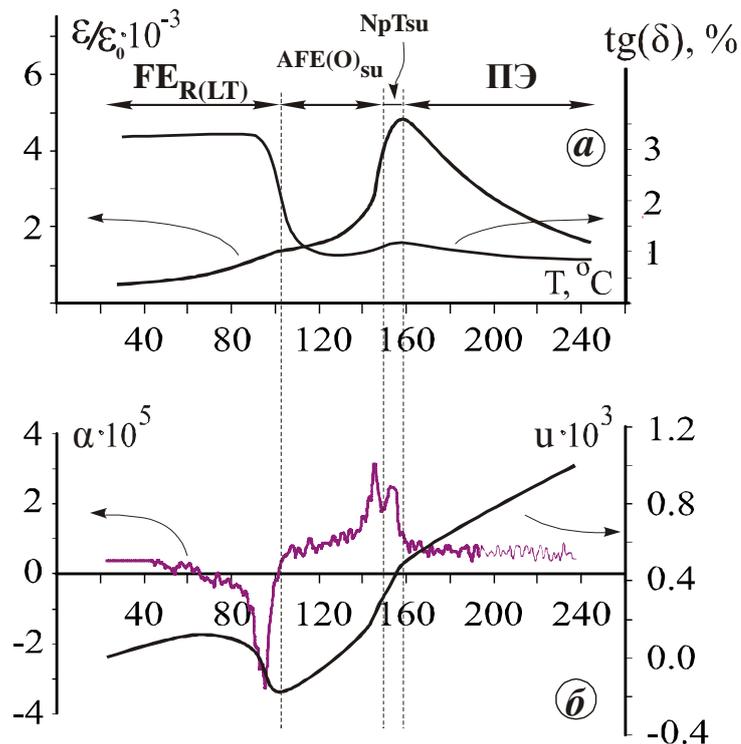


Рисунок 43 - Температурные зависимости: *a*) диэлектрической проницаемости -  $\epsilon/\epsilon_0$  и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg}(\delta)$ ; *b*) относительной деформации ( $u$ ) и коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ).

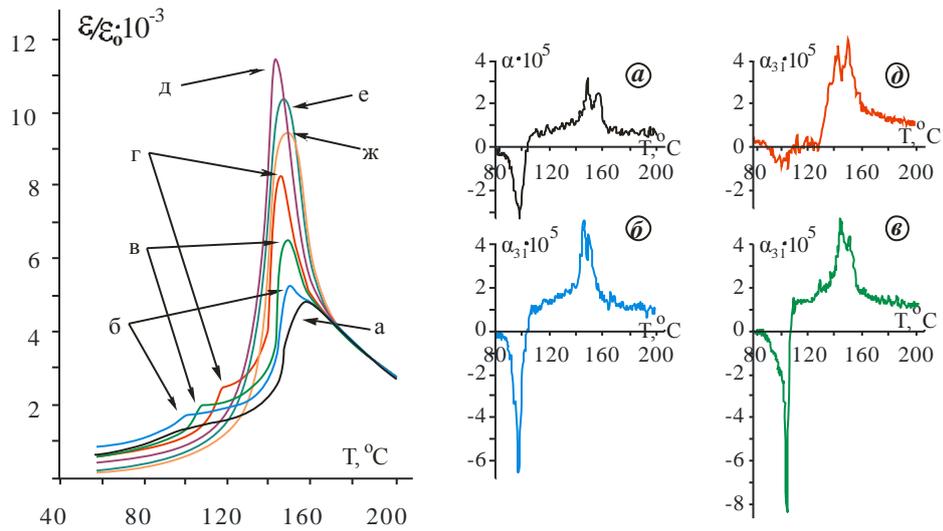


Рисунок 44 - Температурные зависимости диэлектрической проницаемости -  $\epsilon/\epsilon_0$  (слева, **I**) и поперечного  $K_{TP} - \alpha_{31}$  (справа, **II**), полученные в режимах ZFC (**a**) и FC:

**b** – 2.2кВ/см, **в** – 4.5кВ/см,  
**г** – 6.7кВ/см, **д** – 10.0кВ/см,  
**е** – 11.1кВ/см, **ж** – 13.3кВ/см

Видно, что макроскопически неполярные фазы ( $NpT_{su}$ ,  $AFE(O)_{su}$ ) формируются за счет сравнительно плавного уменьшения относительной деформации (молярного объема). Появление АСЭ-кой фазы сопровождается более резким скачком  $K_{tr}$ . Этот результат коррелирует с данными рентгеновской дифракции (рисунок 41), а также с тем фактом, что методом дифференциальной сканирующей калориметрии тепловой эффект (*экзо*) регистрируется именно для этого перехода. Появление спонтанной поляризации ( $FE(R)_{LT}$ ) приводит к электрострикционному росту относительной деформации ( $u = Q \cdot P_s^2$ ) и, соответственно, к отрицательному скачку  $\alpha$ . Одновременно наблюдается слабый *экзо*-эффект. Все структурные переходы надежно регистрируются рентгенографически: появления фазы  $NpT_{su}$  сопровождается уширением рефлекса  $(200)_{cub}$  с последующим его расщеплением при переходе в АСЭ-кую фазу  $AFE(O)_{su}$ , которое удается наблюдать до  $\sim 100^\circ C$ . При комнатной температуре регистрируется только ромбоэдрическое искажение перовскитной структуры по дублетному характеру рефлексов (111) и (222). Таким образом, можно сделать вывод, что в данной системе метастабильные состояния не фиксируются. Эксперименты в сильных полях позволяют расширить температурный интервал существования СЭ-кого состояния за счет повышения температуры перехода  $AFE(O)_{su} \rightarrow FE(R)_{LT}$  (рисунок 44-**I**) и сформировать более совершенную доменную структуру. На рисунке 44-**I** видно, что в присутствие смещающего напряжения (FC) наблюдается сильный рост диэлектрической восприимчивости в области Кюри, признаки образования псевдотетрагональной фазы  $NpT_{su}$  на фоне диэлектрического максимума утрачиваются. Но по дилатометрическим измерениям ( $\alpha_{31}$  на

рисунке 44-II) она регистрируется во всём изученном интервале полей. При напряженности электрического поля  $E \geq 10 \text{ кВ/см}$  температурные зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и  $\alpha_{31}$  претерпевают качественные изменения: теряются признаки АСЭ→СЭ-перехода. Но при этом поведение  $\alpha_{31}(T)$ , а, стало быть, и температурная зависимость относительной деформации в области псевдотетрагональной фазы практически не меняются. Это говорит о том, что даже при  $E \approx 15 \text{ кВ/см}$  в фазе NpTsu не наблюдается сколько-нибудь существенных ионных смещений, структурных изменений. Дополнительное подтверждение этому дают полевые эксперименты в изотермических условиях (рисунок 45). Как видно, заметные изменения (скачки) поляризации наблюдаются только при охлаждении ниже температуры перехода в АСЭ-кое состояние. Фаза NpTsu ведет себя как сравнительно хорошо поляризующийся, слабо нелинейный диэлектрик. Обратимое индуцирование поляризации, сильный рост диэлектрической проницаемости без сколько-нибудь заметных изменений в деформационных характеристиках наводит на мысль, что в интервале существования фазы NpTsu внешнее электрическое поле оказывает воздействие только на ее электронную подсистему.

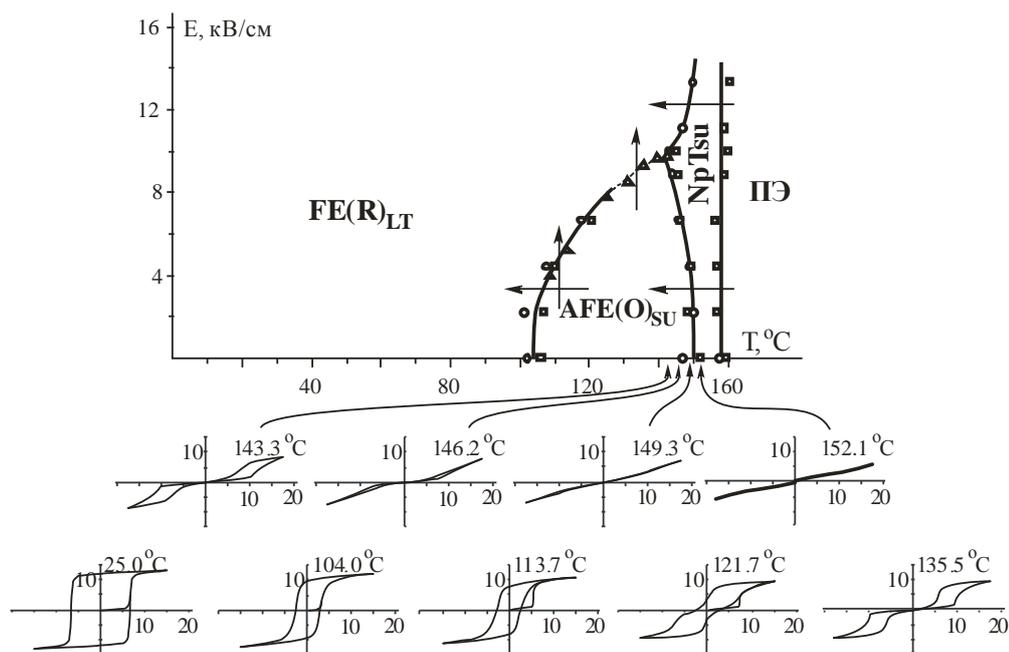


Рисунок 45 - Температурно-полевая фазовая диаграмма керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ , построенная по аномалиям температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэффициента термического расширения и скачкам поляризации. Дополнительно приведены петли диэлектрического гистерезиса при разных температурах.

Вклад в поляризацию и диэлектрическую проницаемость от ионных смещений очень мал. Таким образом, подтверждается вывод об отсутствии сколько-нибудь заметной даже локальной (характерной для АСЭ-ков) поляризации. Ионная подсистема неполярна и очень устойчива к внешним полевым воздействиям. Возможно, что это связано с тем, что по причине

композиционной и структурной неоднородности фаза  $\text{NpTsu}$  формируется в основном за счет той схемы поворотов октаэдров  $[\text{BO}_6]$ , которая характерна для  $\text{PbSnO}_3$  в его пироклорной модификации. И только при более низких температурах создаются условия для начала перестройки основного объема фазы и формирования АСЭ-кого состояния. Однако за счет областей обогащенных ионами олова (" $\text{PbSnO}_3$ ") структурные изменения и АСЭ-кой фазы могут проходить в неравновесном режиме. По мере охлаждения будет расти вероятность все большего "запаздывания" состояния от текущего значения параметра - температуры. Облегчить переход системы в более равновесное состояние, в состояние, лучше соответствующее текущему значению температуры должно устранение пространственной неоднородности за счет формирования макроскопической однородной СЭ-кой доменной структуры. Примеры подобных превращений подтверждают вид петель поляризации при температурах  $\sim 122^\circ\text{C}$  и  $\sim 114^\circ\text{C}$  (рисунок 45). Видно, что при первом приложении поля система испытывает скачек поляризации, который не повторяется в дальнейшем. До приложения поля образец явно был в неполярном состоянии, а после индуцирования СЭ-кой доменной структуры может в этом состоянии сохраниться и после устранения полевого воздействия (при  $T \approx 114^\circ\text{C}$ ). Вблизи  $100\text{-}105^\circ\text{C}$  в керамике состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  СЭ-кая структура самопроизвольно формируется даже в нулевом поле. Как видно, петли поляризации не демонстрируют особого критического поведения. Поначалу доменная структура, видимо, несовершенна, зависимость  $P(E)$  сильно наклонна. При комнатной температуре имеем типичную прямоугольную СЭ-кую петлю поляризации.

При меньшем содержании ионов титана в структуре твердого раствора возможность самопроизвольной стабилизации СЭ-кой доменной структуры (без приложения электрического поля) уменьшается, более того, растет вероятность метастабильного замораживания неполярной пространственно неоднородной структуры фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ .

Например, керамика состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.505}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.09}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  в соответствии с диаграммой состояния при комнатной температуре должна быть СЭ-кой. Это подтверждается видом поляризационного и деформационного гистерезиса. Зависимость  $P(E)$ , не проявляет признаков особого "первого хода". Вместе с тем, петля остается сильно наклонной, что свидетельствует об отсутствии совершенной доменной структуры. Анализ структурно-чувствительных рефлексов (рисунок 46) показывает, что только после воздействия поля структура дублетов  $(111)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$  принимает вид, соответствующий поляризованной ромбоэдрически искаженной фазе  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ . Термически деполяризованный образец содержит примесь второй перовскитной фазы. Логично предположить, что это - метастабильно "замороженная"  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ . После однократного прописывания петли она, по-видимому, устраняется. Но соответствующие области кристалла остаются слабо поляризованными и затрудняют формирование однородной

поляризации в пределах СЭ-ких доменов. Отличия поляризованной и термически деполяризованной керамики демонстрируют и результаты ДСК (рисунок 46).

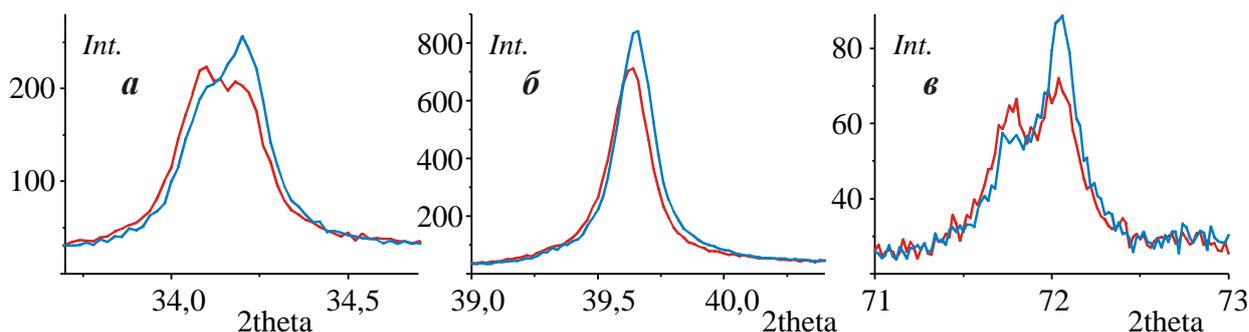


Рисунок 46 - Рефлексы  $(111)_{\text{cub}}$  (**a**),  $(200)_{\text{cub}}$  - (**б**) и  $(222)_{\text{cub}}$  - (**в**) керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.505}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.09}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  до (синие линии) и после (красные линии) приложения поля ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

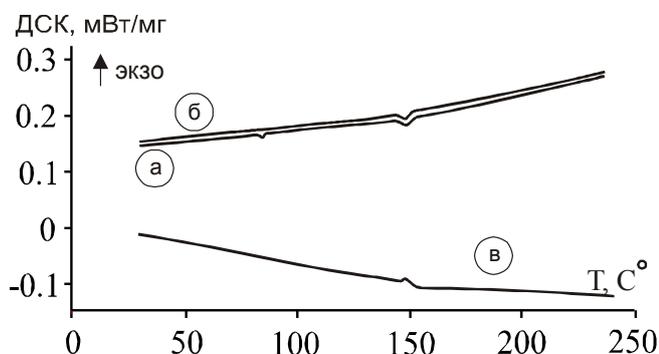


Рисунок 47 - Дифференциальная сканирующая калориметрия керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.505}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.09}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$   
**a** - нагрев поляризованного образца (режим ZFHaFA),  
**б** - деполяризованного (ZFH),  
**в** - охлаждение в нулевом поле (ZFC).

Наиболее сильно различаются структуры и свойства в зависимости от температурно-полевой предыстории для твердых растворов, составы которых прилегают к морфотропной границе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}/\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$  со стороны АСЭ-кого состояния. Здесь четко наблюдается неравновесность сформированной в процессе охлаждения АСЭ-кой фазы к полювому воздействию. Из рисунка 48, например, видно, что керамика состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.515}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при  $E_{0\uparrow\text{FE}} \approx 13\text{кВ/см}$  испытывает критический переход,

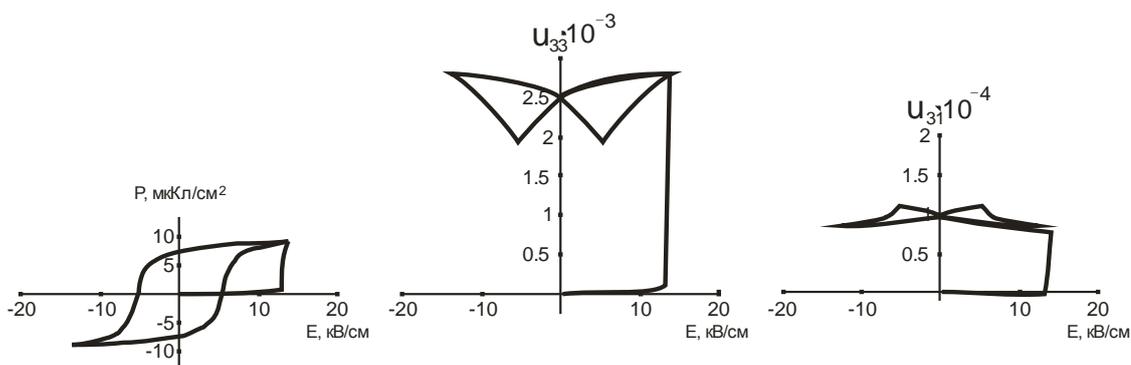


Рисунок 48 - Полевые зависимости поляризации ( $P$ ), продольной и поперечной деформации ( $u_{33}$ ,  $u_{31}$ , соответственно) для керамики состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.515}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при  $T = 25^\circ\text{C}$

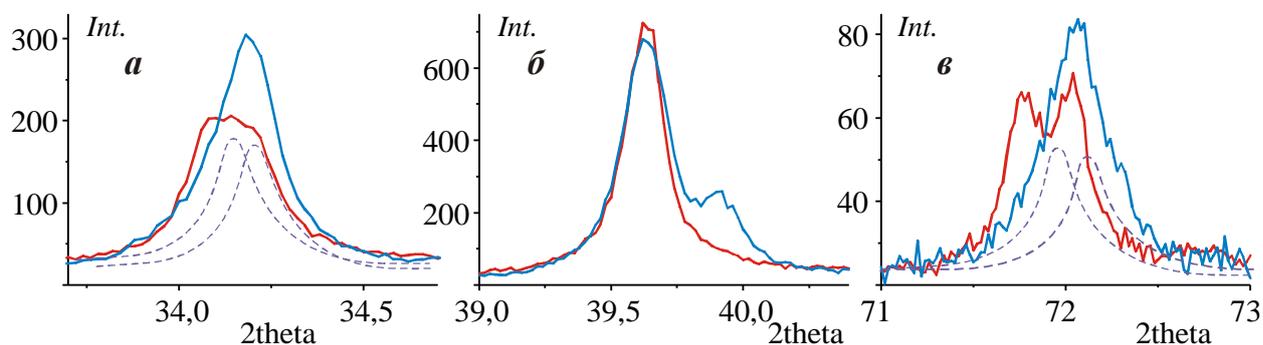


Рисунок 49 - Рефлексы  $(111)_{\text{cub}}$  (а),  $(200)_{\text{cub}}$  - (б) и  $(222)_{\text{cub}}$  - (в) керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.515}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

до (синие линии) и после (красные линии) приложения поля ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) (пунктиры - компоненты дублетной структуры пиков  $(111)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$  от моноклинно-искаженной перовскитной субъчейки фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ )

сопровождающийся скачками поляризации и молярного объема. После снятия напряжения исходное неполярное состояние не воспроизводится. При смене знака вектора внешнего поля наблюдается слабо наклонная СЭ-кая петля поляризации и соответствующие ей электрострикционные зависимости. Неполярность исходного состояния подтверждается не только её низкой поляризуемостью на начальном этапе первого приложения поля, но и методами рентгеновской дифракции (рисунок 49). Видно, что до полевого воздействия в образце отсутствовала ромбоэдрическая фаза  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ . Уширенность рефлексов  $(111)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$ , прописанных с использованием монокроматического  $K_\beta$ -излучения, объясняется моноклинным искажением перовскитной субъчейки АСЭ-кой фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ . Структура тех же пиков после поляризации керамики аналогична той, что наблюдалась и на образце с 9-тью ат.%  $\text{Ti}^{4+}$  (рисунок 45) и соответствует поляризованной сегнетофазе  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ .

Таким образом, в нулевом поле при 25°C в твердом растворе состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.515}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  могут стабилизироваться разные фазовые состояния:  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  или  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$  в зависимости от "траектории" пути системы в координатах соответствующих ( $T, E, p = \text{const} = 1 \text{ атм.}$ ) параметров состояния. Какое из состояний следует считать основным, а какое метастабильным можно решить, учитывая, что в твердых растворах  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  температурный переход  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}} \rightleftharpoons \text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$  может проходить и в равновесном режиме (ранее подробно обсуждались температурные и полевые превращения к керамике с  $y = 0.1$ ). Причем, при более высоких температурах система находится в неполярном состоянии. Следовательно, обнаружение признаков локального присутствия фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  при  $T=25^\circ\text{C}$  следует считать результатом сохранения определенных микрообъемов керамики в состоянии локального минимума термодинамического потенциала для фазы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  в условиях стабильного существования фазы  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ . В этом факте нет ничего удивительного для фазовых переходов первого рода. Соответственно, для состава, в котором кристаллохимически созданы условия, затрудняющие возникновение полярной фазы ( $y = 0.09$ ) можно предполагать, что при 25°C большая часть объема материала может сохраниться в неполярном состоянии. Тем более, что в твердых растворах с еще меньшим содержанием ионов титана при той же температуре 25°C в полевых экспериментах обнаруживаются признаки метастабильной "замороженности" неполярного состояния даже относительно той АСЭ-кой фазы, которая формируется в образце после устранения полевого воздействия.

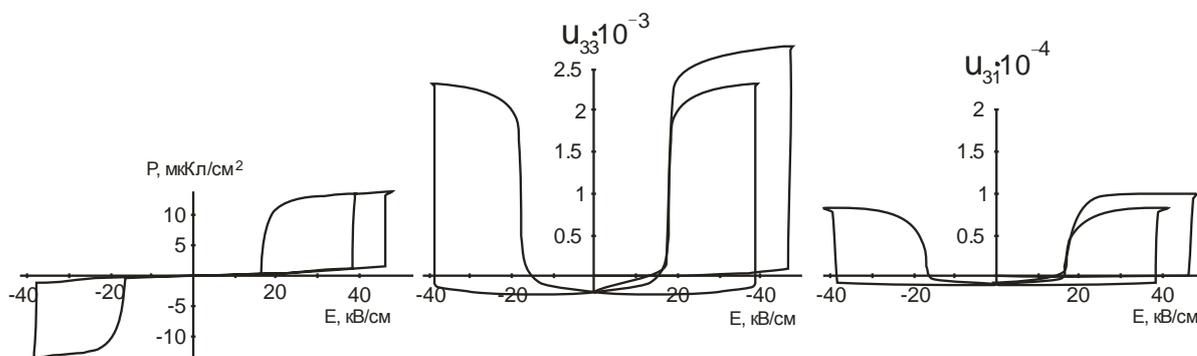


Рисунок 50 - Полевые зависимости поляризации ( $P$ ), продольной и поперечной деформации ( $u_{33}, u_{31}$ , соответственно) для керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.54}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.055}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

Двойной характер петель на рисунке 47 означает обратимость индуцируемых полей АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-переходов. Об этом свидетельствует практически полный спад поляризации при уменьшении напряженности электрического поля до  $\sim 16$  кВ/см. Для того, чтобы уменьшить вероятность метастабильного сохранения полярной фазы даже в локальных микрообластях для эксперимента был выбран твердый раствор с минимальным содержанием ионов титана, в котором еще удастся индуцировать СЭ-кое состояние.

Поэтому тот факт, что повторные скачки свойств наблюдаются при меньшем смещающем напряжении ( $E_{0\uparrow FE} \approx 60$ кВ/см,  $E_{\uparrow FE} \approx 38$ кВ/см) означает, что неполярные состояния, полученные в режиме охлаждения и после полевого воздействия, отличаются. В пользу этого утверждения говорит и то, что молярный объем АСЭ-кой фазы не воспроизводится. Подобный результат в данной системе наблюдается регулярно. К сожалению, предложить для этого явления структурно обоснованное объяснение на данном этапе работы не удалось - относительная остаточная деформация фазы  $AFE(O)_{SU}$  составляет обычно  $\sim 0.01-0.03\%$ . Ожидаемые в этом случае изменения в величинах перовскитной ячейки не превышают  $0.0012\text{\AA}$ , а такие различия сложно надежно, воспроизводимо зафиксировать на керамическом образце. Но, принимая во внимание ранее описанные необычные явления, можно предположить, что склонность к метастабильному закреплению АСЭ-ких состояний объясняется тем, что перестройка пространственно неоднородной фазы  $AFE(O)_{SU}$  по мере понижения температуры проходит все в более неравновесном режиме. Состояние системы (структурные особенности фазы) все более "запаздывают" от текущего значения параметра - температуры. Облегчить переход системы в более равновесное состояние, в состояние, лучше соответствующее текущему значению температуры должно устранение пространственной неоднородности за счет формирования макроскопической однородной СЭ-кой доменной структуры.

С учетом интерпретации полученной структурной информации, а также результатов полевых экспериментов на фазовой диаграмме системы  $Pb[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$  (рисунок 51) выделена область, в пределах которой (ориентировочно) могут обнаруживаться признаки "замороженности" неравновесных состояний. Пунктирно выделен участок, в пределах которого метастабильность по отношению к полемому воздействию была экспериментально выявлена в ходе данного исследования. Красным цветом выделены фигуративные точки составов, для которых были экспериментально подтверждены эффекты неравновесного закрепления неполярного состояния фазы  $AFE(O)_{SU}$  в очерченной пунктиром области.

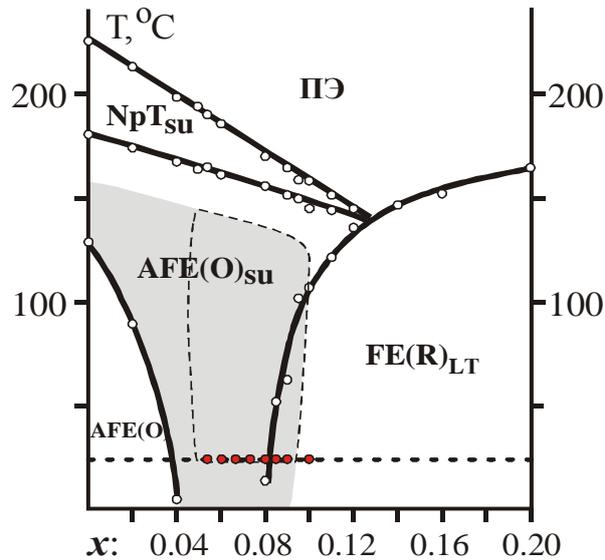


Рисунок 51 - Фазовая диаграмма системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

### 2.2.3 Перспективы практического использования явлений, сопровождающих полевые АСЭ⇌СЭ-переходы в твердых растворах ЦСТС

Часто характеризующая АСЭ фазы при низких температурах заметная неравновесность, появляется при исследовании практически важных свойств, которые сопутствуют полевым АСЭ→СЭ-переходам. Скачки относительной деформации (электрострикция) представляют интерес с точки зрения разработки устройств по созданию контролируемых перемещений (микропозиционеров). Электрокалорический эффект (ЭКЭ) – перспективен для создания твердотельных систем охлаждения (рефрижераторов), которые могли бы позволить отказаться от использования жидких экологически вредных хладагентов, а также минитюаризовать системы охлаждения в вычислительной электротехнике. Оба типа преобразователей (и электротепловые, и электромеханические) в основном ориентированы на использование вблизи комнатных температур. Известно, что материалы со структурой перовскита характеризуются очень высокими критическими полями АСЭ→СЭ-переключения. Исходя из этого, были изучены условия индуцирования полевых переходов АСЭ→СЭ в керамических образцах, составы которых при комнатной температуре сохраняют структуру  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{su}}$ :

- в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.92-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3:0.005\text{La}$   $x = 0.18; 0.20; 0.25; \mathbf{0.30}$
- в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.94-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.06}]\text{O}_3:0.005\text{Nb}$   $x = 0.25; 0.30; 0.35; \mathbf{0.40; 0.50}$
- в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.6-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005\text{Nb}$   $y = \mathbf{0.055; 0.006; 0.065; 0.007; 0.008; 0.009}$ .

При выборе составов мы руководствовались итоговым видом фазовых треугольников систем  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.005(\text{La};\text{Nb})$ :

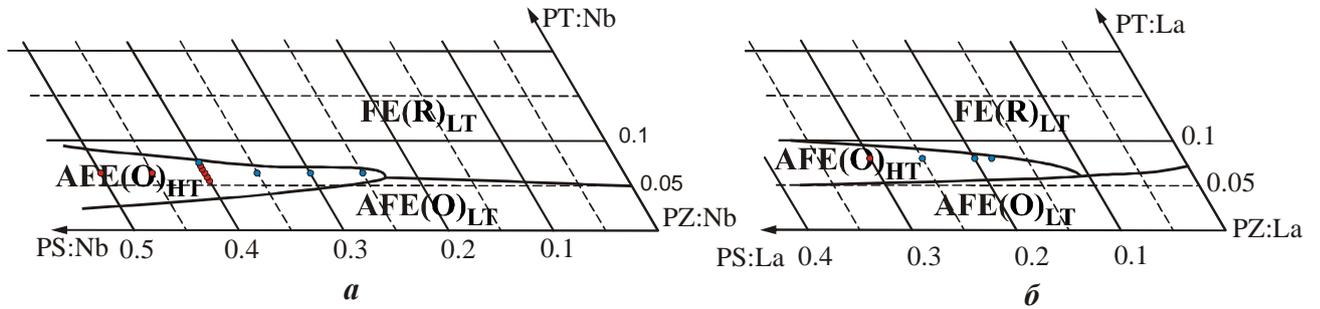


Рисунок 52 - Фрагменты фазовых треугольников псевдотройных систем  
**a:**  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.5\text{ат.}\% \text{Nb}^{5+}$ , **б:**  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y]\text{O}_3:0.5\text{ат.}\% \text{La}^{3+}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ ).

В обеих системах образцы, составы которых примыкают к морфотропной границе с СЭ-кой фазой  $\text{FE}(\mathbf{R})_{\text{LT}}$  под воздействием внешнего напряжения испытали необратимые переходы. После снятия поля в них сохраняется остаточная поляризация ( $P_r$ ), которая характерна для СЭ-ков. Смена полярности внешнего смещающего напряжения приводит к переполяризации образца при достижении коэрцитивного поля ( $E_{\text{коэрц}}$ ). Составы твердых растворов, испытывающих многократные переключения, выделены жирным шрифтом, а на фазовых треугольниках - красными точками.

Таблица 8 - Напряженности поля при критическом ( $E_{0\uparrow\text{FE}}$ ) и обратимом ( $E_{\uparrow\text{FE}}$ ) АСЭ→СЭ-переходах, остаточная поляризация ( $P_r$ ), коэрцитивное поле ( $E_{\text{коэрц}}$ ), а также регистрируемые при этом изменения поперечной относительной деформации и ЭКЭ ( $\Delta T$ ) для образцов состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.92-x}\text{Sn}_x\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3:0.005\text{La}$

| состав   | $E_{0\uparrow\text{FE}}$ ,<br>кВ/см | $E_{\uparrow\text{FE}}$ ,<br>кВ/см | $P_r$ ,<br>мкКл/см <sup>2</sup> | $E_{\text{коэрц}}$ ,<br>кВ/см | $\Delta\ell/\ell_0 \cdot 10^4$  |                                | $\Delta T$ , К                  |                                |
|----------|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|          |                                     |                                    |                                 |                               | При<br>$E_{0\uparrow\text{FE}}$ | При<br>$E_{\uparrow\text{FE}}$ | При<br>$E_{0\uparrow\text{FE}}$ | При<br>$E_{\uparrow\text{FE}}$ |
| $x=0,18$ | 14,4                                | –                                  | 9,9                             | 7,6                           | 3.2                             | –                              | 0,22                            | -                              |
| $x=0,20$ | 14,0                                | –                                  | 9,3                             | 7,6                           | 4.5                             | –                              | 0,26                            | -                              |
| $x=0,25$ | 22,4                                | –                                  | 8,0                             | 7,2                           | 4.7                             | –                              | 0,25                            | -                              |
| $x=0,30$ | 30,0                                | 20,8                               | –                               | –                             | 6.4                             | 10.5                           | 0,26                            | 0,17                           |

Таблица 9 - Напряженности поля при критическом ( $E_{o\uparrow FE}$ ) и обратимом ( $E_{\uparrow FE}$ ) АСЭ→СЭ-переходах, остаточная поляризация ( $P_r$ ), коэрцитивное поле ( $E_{коэрц.}$ ), а также регистрируемые при этом изменения поперечной относительной деформации и ЭКЭ ( $\Delta T$ ) для образцов состава  $Pb[Zr_{0,935-x}Sn_xTi_{0,06}]O_3:0.005Nb$

| состав   | $E_{o\uparrow FE}$ ,<br>кВ/см | $E_{\uparrow FE}$ ,<br>кВ/см | $P_r$ ,<br>мкКл/см <sup>2</sup> | $E_{коэрц.}$ ,<br>кВ/см | $\Delta l/l_o \cdot 10^4$ |                          | $\Delta T, ^\circ C$      |                          |
|----------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
|          |                               |                              |                                 |                         | При<br>$E_{o\uparrow FE}$ | При<br>$E_{\uparrow FE}$ | При<br>$E_{o\uparrow FE}$ | При<br>$E_{\uparrow FE}$ |
| $x=0,25$ | 24,0                          | –                            | 12,1                            | 6,7                     | 6.3                       | –                        | 0,20                      | -                        |
| $x=0,30$ | 24,5                          | –                            | 13,3                            | 6,5                     | 6.8                       | –                        | 0,26                      | -                        |
| $x=0,35$ | 30,7                          | –                            | 10,8                            | 6,9                     | 5.6                       | –                        | 0,24                      | -                        |
| $x=0,40$ | 44,6                          | 37,7                         | –                               | –                       | 8.8                       | 10.5                     | 0,22                      | 0,17                     |
| $x=0,50$ | 50,3                          | 48,0                         | –                               | –                       | 15.2                      | 18.4                     | 0,26                      | 0,23                     |

Таблица 10 - Напряженности поля при критическом ( $E_{o\uparrow FE}$ ) и обратимом ( $E_{\uparrow FE}$ ) АСЭ→СЭ-переходах, остаточная поляризация ( $P_r$ ), коэрцитивное поле ( $E_{коэрц.}$ ), а также регистрируемые при этом изменения поперечной и продольной относительной деформации, а также ЭКЭ ( $\Delta T$ ) для образцов состава  $Pb[Zr_{0,595-y}Sn_{0,40}Ti_yNb_{0,005}]O_3$

| состав    | $E_{o\uparrow FE}$ ,<br>кВ/см | $E_{\uparrow FE}$ ,<br>кВ/см | $P_r$ ,<br>мкКл/см <sup>2</sup> | $E_{коэрц.}$ ,<br>кВ/см | $\Delta l_{31}/l_o \cdot 10^4$ |                          | $\Delta l_{33}/l_o \cdot 10^4$ |                          | $\Delta T$ |
|-----------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------|
|           |                               |                              |                                 |                         | При<br>$E_{o\uparrow FE}$      | При<br>$E_{\uparrow FE}$ | При<br>$E_{o\uparrow FE}$      | При<br>$E_{\uparrow FE}$ |            |
| $x=0,055$ | 46,6                          | 38,5                         | -                               | -                       | 27                             | 23                       | 1                              | 0,9                      | 0,16       |
| $x=0,06$  | 38,3                          | 34,4                         | -                               | -                       | 28                             | 24,7                     | 1                              | 0,9                      | 0,18       |
| $x=0,065$ | 33,4                          | 29,6                         | -                               | -                       | 28                             | 26                       | 2,6                            | 2,6                      | 0,17       |
| $x=0,07$  | 31,3                          | 25,8                         | -                               | -                       | 28                             | 20,4                     | 4                              | 4                        | 0,2        |
| $x=0,08$  | 13,8                          | -                            | 7,6                             | 5,8                     | 27                             | 7,5                      | 1                              | 0,25                     | 0,12       |
| $x=0,09$  | 5,47                          | -                            | 7,5                             | 6,33                    | 3                              | 6                        | -                              | -                        | -          |

Из приведенных в таблицах №8-№10 данных следует, что величины ЭКЭ АСЭ⇌СЭ-перехода составляют около 0.2К. При этом есть некоторая тенденция к увеличению  $\Delta T$  при повышении содержания ионов олова. Значения продольных относительных деформаций достигают более 0.1% и конкурируют с лучшими пьезоэлектрическими и электрострикционными материалами. Твердые растворы с необратимыми АСЭ→СЭ-переключениями могут представлять интерес как материалы с эффектом "памяти формы".

Для того, чтобы расширить круг твердых растворов, испытывающих обратимые полевые переходы в системе ЦСТС, можно не только управлять кислородно-октаэдрической катионной подрешеткой. Как было показано ранее, введение ионов лантана в позиции  $Pb^{2+}$  можно стабилизировать неполярные состояния, "разбавляя" цепочки  $-Pb-O_3-Pb-O_3-Pb-O_3-$  вдоль ромбоэдрической оси перовскитной структуры слабо поляризуемыми ионами. В системах ЦСТС это тем более перспективно, что такое легирование расширяет условия существования фазы  $AFe(O)_{SU}$ .

Таблица 11 –Поляризация насыщения ( $P_s$ ), остаточная поляризация ( $P_r$ ), коэрцитивное поле ( $E_{коэрц.}$ ), напряженность поля при «первом ходе» ( $E_{критич.}$ ), а также регистрируемые при этом изменения ЭКЭ ( $\Delta T$ ) для образцов состава  $Pb_{1-x}La_x[Zr_{0.7}Sn_{0.2}Ti_{0.1}]_{1-x/4}O_3$

| состав    | $P_s$ ,<br>мкКл/см <sup>2</sup> | $P_r$ ,<br>мкКл/см <sup>2</sup> | $E_{коэрц.}$ ,<br>кВ/см | $E_{критич.}$ ,<br>кВ/см | $\Delta T$ , °C              |                                   |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
|           |                                 |                                 |                         |                          | Первое<br>приложение<br>поля | Последующие<br>приложения<br>поля |
| $x=0,01$  | 9,2                             | 8,2                             | 9,2                     | 7,6                      | 0,07                         | -                                 |
| $x=0,015$ | 15,6                            | 14,1                            | 8,4                     | 13,2                     | 0,27                         | -                                 |
| $x=0,02$  | 13,6                            | -                               | 30,6                    | 35,8                     | 0,18                         | 0,17                              |

### 2.3 Влияние состава катионных подрешеток и микроструктуры керамики на условия стабилизации неполярных фаз в легированных ионами лантана твердых растворах с участием цирконата и магнониобата свинца

В качестве "сегнето-добавки", выбор магнониобата свинца  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN) вместо титаната свинца выглядит перспективным по нескольким причинам. Во-первых, PMN имеет гораздо меньшую температуру Кюри ( $T_{макс}(\epsilon) \approx -12^\circ C$ ,  $T_C(PbTiO_3) \approx 490^\circ C$ ). Тем самым можно рассчитывать на снижение температур Кюри твердых растворов, на приближение к комнатным значениям тех температур, при которых наблюдаются нелинейные полевые зависимости таких свойств, как поляризация, относительная деформация, диэлектрическая восприимчивость и др. Это, в свою очередь, позволит повысить эффективность различных электромеханических и прочих преобразователей.

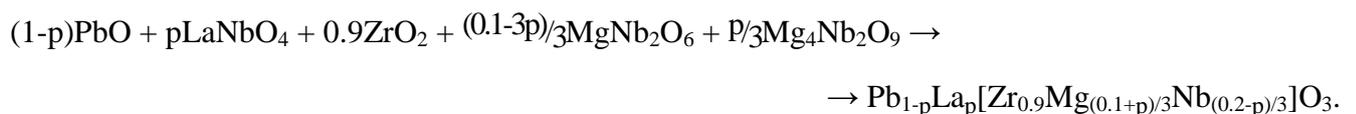
В рамках данной диссертационной работы были выполнены исследования фазообразования в дополнительно легированной системе цирконат-магнониобат свинца.

### 2.3.1 Фазообразование в керамических твёрдых растворах



Целями данной работы стали попытка получить подобную АСЭ-кую фазу за счет дополнительного легирования ионами лантана твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.9}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ , а также изучение возможности индуцирования в ней полевых АСЭ⇌СЭ-переходов. Выбор базового материала объясняется несколькими причинами. Известно, что в бинарной системе цирконат – магнониобат свинца  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  морфотропная граница, отделяющая фазу АFE(O) и СЭ-кую ромбоэдрическую фазу FE(R)<sub>HT</sub>, соответствует при комнатной температуре составам с  $x \approx 0.08-0.09$  [35, 86]. В то же время, как было показано ранее на примере системы PLZST [87], введение ионов лантана стабилизирует и расширяет температурно-концентрационные границы существования АСЭ-кой фазы АFE(T)<sub>SU</sub>. Следовательно, состав исходного нелегированного твердого раствора должен соответствовать СЭ-кой фазе. Катионный состав обсуждаемой системы по своим кристаллохимическим характеристикам напоминает хорошо известную, но активно изучаемую систему цирконат-титанат свинца-лантана (ЦТСЛ или PLZT). Однако важная особенность состоит в том, что наличие в составе твердых растворов ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  дает возможность поддерживать баланс зарядов в ходе гетеровалентного легирования подрешетки А, не провоцируя в ней дефектность, а за счет изменения соотношения между катионами, заселяющими октаэдрические позиции.

Синтез твердых растворов выполняли по реакции:



Керамику получали методом горячего прессования.

Результаты РФА показали, что после первого обжига образцы остаются в значительной степени неоднородными, в частности, сохраняются заметные рефлекссы оксида  $\text{ZrO}_2$ . К моменту спекания фазообразование в исследуемой системе завершается, но профили перовскитных рефлекссов остаются уширенными, слабо расщепленными. Процессы диффузии и кристаллизации завершаются уже в процессе спекания. На рисунке 53 и рисунке 54 представлены фотографии микроструктуры сколов керамических образцов и дифракционные спектры порошков, полученных истиранием керамики отдельных составов.

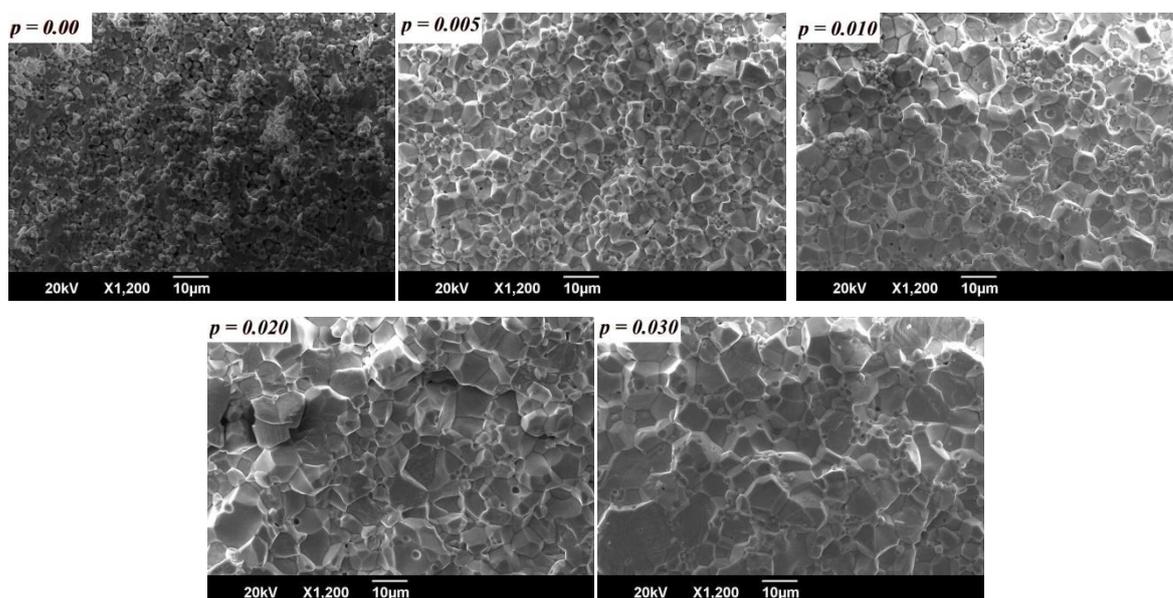


Рисунок 53 - Микрофотографии сколов керамических образцов некоторых составов системы  
 $\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+p)/3}\text{Nb}_{(0.2-p)/3}]\text{O}_3$

Как видно, полученная керамика практически беспористая. Размер зерен резко увеличивается от  $\sim 1.0\text{-}1.5\mu\text{м}$  до  $\sim 5\text{-}7\mu\text{м}$  при введении уже  $0.5\text{ат.}\% \text{La}^{3+}$ . В дальнейшем рост среднего размера кристаллитов продолжается вплоть до  $\sim 10.0\mu\text{м}$  и более. Раскалывание практически всегда проходило по межзеренным контактам, внутрзеренные сколы наблюдаются крайне редко.

Порошковые дифрактограммы образцов после спекания содержат только рефлексы перовскитной фазы. Причем кроме слабого расщепления от дублета  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  на всех спектрах присутствуют мультиплеты, свидетельствующие об искажении перовскитной структуры. Характер структурного искажения явно меняется после достижения  $[\text{La}^{3+}] = 1.5\text{ат.}\%$ . При малых добавках ионов лантана ( $p = 0 - 0.015$ ) дублетный профиль пиков на углах  $2\theta \sim 37.5$  (вкладка **(b)** на рисунке 54) и  $\sim 80.0$  (рефлексы (111) и (222) кубической фазы) дают основание предполагать ромбоэдрическое искажение перовскитной ячейки твердых растворов. При большем содержании ионов лантана ( $p \geq 0.0175$ ) появляются дополнительные слабые сверхструктурные рефлексы (выделенные овалами фрагменты на вкладках **(a)** и **(b)** на рисунке 53), что вместе с мультиплетной картиной пиков на углах дифракции  $2\theta \sim 44.0$  и  $\sim 63.5$  позволяет сделать вывод, что данная фаза изоструктурна чистому цирконату свинца при комнатных температурах – AFE(O).

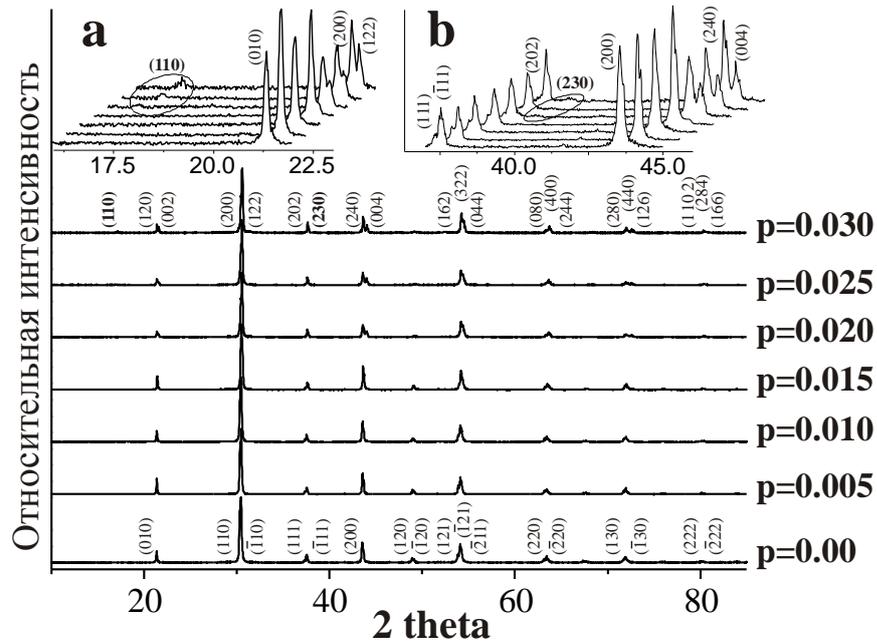


Рисунок 54 - Порошковые дифрактограммы истолченной керамики, выполненные на  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении при  $25^\circ\text{C}$  после предварительного охлаждения от  $300^\circ\text{C}$ . На вкладках в увеличенном масштабе представлены важные фрагменты спектров. Овалами выделены сверхструктурные рефлексы AFE(O)-фазы

Условия формирования выявленных фаз установлены в процессе изучения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (рисунок 55а) и относительной деформации (рисунок 55б) керамических образцов. Видно, что при  $p \leq 0.015$  переход в точку Кюри остается единственным вплоть до комнатных температур. Большие значения диэлектрической проницаемости и электрострикционные скачки относительной деформации в точке перехода косвенно свидетельствуют о СЭ-кой природе низкотемпературной фазы. Этот вывод подтверждается видом петель диэлектрического гистерезиса (рисунок 56а). Аномально низкая спонтанная поляризация в образце, не содержащем добавки  $\text{La}^{3+}$ , и, как следствие, заниженное значение диэлектрической проницаемости в максимуме, меньшая величина скачка деформации в точке перехода, по нашему мнению, могут быть связаны как с повышенной дырочной проводимостью, так и с проблемами формирования доменной структуры в очень мелких кристаллитах. Установлено, что введение 0.5ат.%  $\text{La}^{3+}$  примерно на 30% снизило диэлектрические потери и привело к значительному росту размера зерна (от  $\sim 1.0$ - $1.5$  мкм до  $\sim 5$ - $7$  мкм).

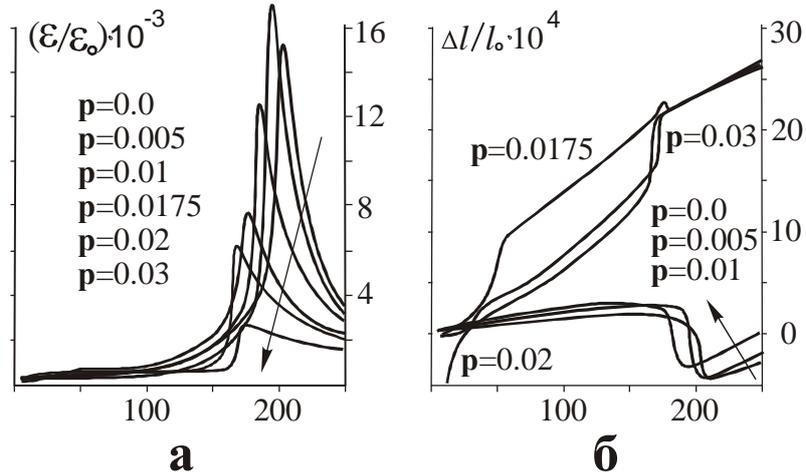


Рисунок 55 - Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) и относительной деформации ( $\Delta l/l_0$ ) некоторых твердых растворов системы

$\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+p)/3}\text{Nb}_{(0.2-p)/3}]\text{O}_3$ , полученные в процессе охлаждения керамических образцов

Дальнейшее увеличение концентрации легирующих добавок мало меняет электронную и зеренную структуру керамики. В этой ситуации должны сказаться кристаллохимические характеристики замещающих атомов. Низкая электроотрицательность и поляризуемость ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводят к тому, что уменьшается склонность усредненных катионов  $A_{\text{кч}=12}$  и  $B_{\text{кч}=6}$  к сохранению локального асимметричного кислородного окружения и к поддержке дальнедействующих диполь-дипольных взаимодействий. Поскольку полиэдры  $[\text{Pb},\text{La}]\text{O}_{12}$  и  $[\text{Zr},\text{Mg},\text{Nb}]\text{O}_6$  непосредственно сочленяются между собой вдоль направления  $([111])$ , то используемая схема легирования особенно сильно понижает стабильность ромбоэдрической СЭ-кой фазы. Как следствие, в образцах с  $p \geq 0.015$  при комнатных температурах стабилизируется АСЭ-кая фаза АFE(O) и поляризационные петли при комнатной температуре прописать не удается.

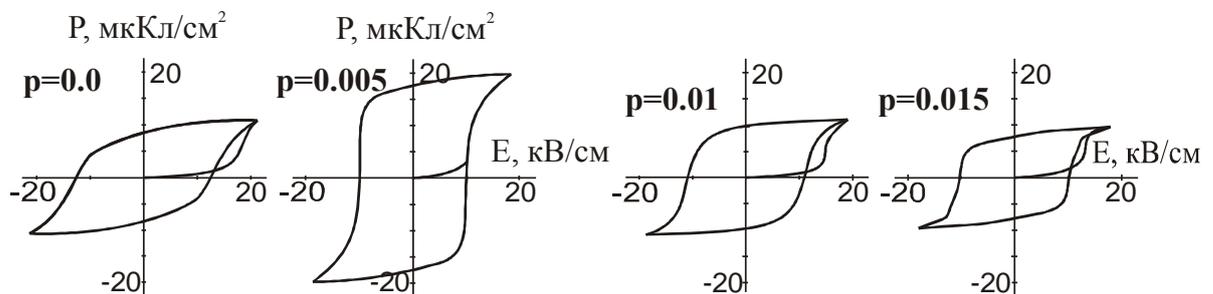


Рисунок 56 - Петли диэлектрического гистерезиса для СЭ-ких твердых растворов системы  $\text{Pb}_{1-p}\text{La}_p[\text{Zr}_{0.9}\text{Mg}_{(0.1+p)/3}\text{Nb}_{(0.2-p)/3}]\text{O}_3$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

При дополнительном охлаждении ниже комнатных температур в образцах с малым содержанием лантана были обнаружены дополнительные диэлектрические аномалии, которые

сопровождались слабым спадом спонтанной поляризации. Эти результаты в комплексе с приведенными ранее структурными данными, а также с учетом сведений, изложенных в [35, 86], позволяет утверждать, что при  $p \leq 0.075$  ниже  $T_C$  последовательно формируются две ромбоэдрические СЭ-кие фазы (простр. гр.  $R3m$  (FE(R)<sub>HT</sub>) и  $R3c$  (FE(R)<sub>LT</sub>), соответственно).

При введении 1.75ат.%  $La^{3+}$  признаки возникновения СЭ-кой поляризации наблюдаются лишь в интервале нескольких градусов ниже  $T_C$  (рисунок 55б,  $p = 0.0175$ ), а затем скачек относительной деформации подавляется. Учитывая, что одновременно резко уменьшается значение диэлектрической проницаемости, достигающееся в максимуме, можно предположить, что возникающая поляризация в значительной степени имеет локальную природу, т.е. в данном случае в области Кюри практически одновременно, параллельно начинает формироваться смесь СЭ-кой и АСЭ-кой структур. Это предположение в дальнейшем нашло подтверждение при изучении свойств данной керамики в сильных электрических полях при  $T \lesssim T_C$ . В процессе дальнейшего охлаждения вблизи комнатных температур наблюдаются признаки дополнительного перехода, который сопровождается уменьшением объема образца (рисунок 55б,  $p = 0.0175$ ). Ранее при обсуждении порошковых дифрактограмм было показано, что в данном материале при комнатной температуре стабилизируется фаза AFE(O). В полях до 60кВ/см характерных для АСЭ-ков скачков поляризации она не демонстрирует, что неудивительно, поскольку известно, что богатые цирконатом свинца твердые растворы из систем ЦТС и  $(1-x)PbZrO_3-xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  при комнатных температурах ведут себя как линейные диэлектрики вплоть до пробивных напряжений. При  $p > 0.0175$  АСЭ-кая фаза возникает уже в точке Кюри (рисунок 55; 57). Однако, как и в предыдущем случае, вблизи комнатных температур в изученном интервале составов наблюдается дополнительное "смятие структуры" и переход в фазу AFE(O) (рисунок 55б,  $p > 0.0175$ ). Высокотемпературная АСЭ-кая фаза рентгенографически напоминает фазу, известную по литературным источникам, как тетрагональную (AFE(T)), но данной работе описанную как высокотемпературная орторомбическая AFE(O)<sub>SU</sub>. В частности детальное исследование с использованием  $K\beta$ -излучения показывает, что мультиплеты  $(220)_{cub}$  и  $(222)_{cub}$  качественней аппроксимируется в предположении триплетной и дублетной структуры, соответственно. Это дает основание предполагать моноклинное искажение перовскитной ячейки. Кроме того при медленном сканировании полного спектра на  $K\alpha$ -излучении удалось обнаружить, что дифрактограммы, полученные при температурах существования фазы AFE(O)<sub>SU</sub>, содержат очень слабые сверхструктурные отражения на тех же углах дифракции, как это наблюдалось в твердых растворах системы  $Pb_{0.9975}[Zr_{0.895-y}Sn_{0.10}Ti_yNb_{0.005}]O_3$ .

На основе описанных результатов может быть построена диаграмма состояний, стабилизирующихся в данной системе в процессе охлаждения керамических образцов (рисунок 57). В качестве задач дальнейших исследований планируется изучить возможность за счет дополнительного легирования сохранить найденную новую АСЭ-кую фазу вплоть до комнатных температур и описать её сверхструктуру, а также изучить деформационные и калорические характеристики индуцируемого в ней полевого структурного АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-перехода.

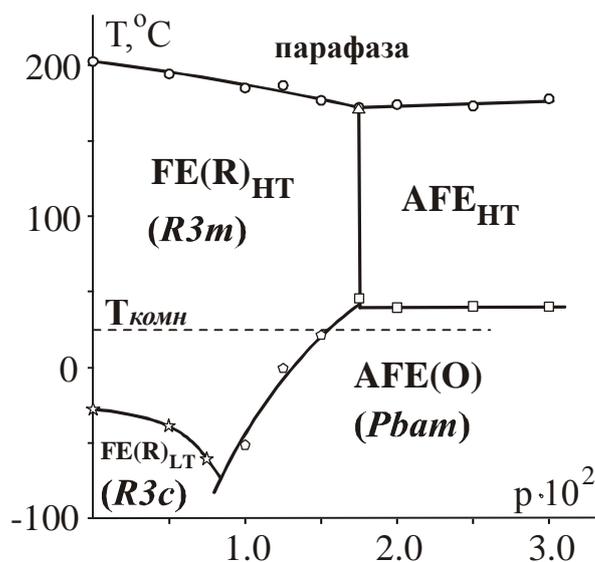


Рисунок 57 - Диаграмма состояния системы  $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0.9}Mg_{(0.1+p)/3}Nb_{(0.2-p)/3}]O_3$

### Выводы

1. Установлено, что с увеличением содержания ионов олова в составе твердых растворов системы ЦСТС растет вероятность их сегрегации в кислородно-октаэдрических позициях перовскитной структуры. Соответственно, создаются условия для возникновения пространственно-неоднородных, в первую очередь, неполярных структур и неравновесных состояний. Установлено также, что формирование макроскопической поляризации и доменной структуры нивелирует влияние композиционной неоднородности образцов на их свойства.
2. Впервые доказано, что *multicell cubic phase* (МСС) системы ЦСТС не является кубической, так как имеет слабое тетрагональное искажение перовскитной ячейки и не является «*multicell*», так как не обнаруживает признаков сверхструктурного упорядочения.
3. Исходя из анализа мультиплетной структуры рефлексов  $(200)_{\text{cub}}$ ,  $(220)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$  впервые установлено, что, так называемая *тетрагональная антисегнетоэлектрическая фаза* (AFE<sub>T</sub>) системы ЦСТС имеет не тетрагональное, а, подобно низкотемпературной фазе цирконата свинца (AFE(O)<sub>LT</sub>), моноклинное искажение перовскитной ячейки. В этой же фазе впервые обнаружены сверхструктурные отражения, которые, предположительно, соответствуют орторомбической кристаллографической пространственной группе (AFE(O)<sub>SU</sub>).
4. Впервые показано, что СЭ-кое состояние, индуцируемое вблизи температуры Кюри, в системе ЦСТС формируется, в основном, за счет электронной поляризуемости, так как система в этом состоянии неустойчива даже к слабому переменному измерительному напряжению и характеризуется аномально сильным возрастанием диэлектрической проницаемости при наложении сильных электрических полей. Это означает, что ее поляризация создается в микроскопических кластерах, что коррелирует с представлением о пространственно-неоднородном строении фазы NpTsu.
5. Антисегнетоэлектрическая фаза AFE(O)<sub>SU</sub> впервые получена в легированной ионами лантана системе цирконат-магнониобат свинца, что расширяет возможности разработки эффективных материалов, способных к индуцированию полевых АСЭ⇌СЭ-переходов.

**Список цитируемой литературы.**

1. Sawaguchi, E Antiferroelectric structure of lead zirconate [Text] / E. Sawaguchi, H. Maniva, S. Hoshino // *Phys. Rev.* - 1951. - V.83. - P.1078.
2. Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество [Текст] / Е.Г. Фесенко. - М.: Атомиздат. – 1972. – 248 с.
- 3 Paściak, M. Atomistic modeling of diffuse scattering in cubic PbZrO<sub>3</sub> [Текст] / M. Paściak, T.R. Welberry, A.P. Heerdegen, V. Laguta, T. Ostapchuk, S. Leoni J. Hlinka // *Phase Transitions: A Multinational Journal* - 2014 - V 87, № 12
4. Jona, F. X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric lead zirconate, PbZrO<sub>3</sub> [Text] / F. Jona, G. Shirano, F. Mazzi, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1957. – V.105. – P.849-856.
5. Jona, F. Optical study of PbZrO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> single crystals [Text] / F. Jona, G. Shirano, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1955. V.97. – P.1584-1590.
6. Tenney, V.J. High-temperature phase transitions in PbZrO<sub>3</sub> [Text] / V.J. Tenney // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1966. – V.49. – P.483-486.
7. Гульпо, Л. О двух фазовых переходах в цирконате свинца [Текст] / Гульпо Л. // *ФТТ.* – 1966. - №8. – с. 2469-2471.
8. Tenney, V.J. A study of the phase transitions in PbZrO<sub>3</sub> [Text] / V.J. Tenney // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. - V.112. – I.11. – P.1117-1120.
- 9 Pirc, R. Negative electrocaloric effect in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> [Текст] / R. Pirc, B. Rožič, J. Koruza, B. Malič and Z. Kutnjak // *EPL (Europhysics Letters)* - 2014 – V. 107 - № 1
- 10 Jankowska-Sumara, I. Effect of resistive switching and electrically driven insulator–conductor transition in PbZrO<sub>3</sub> single crystals [Текст] / I. Jankowska-Sumara, K. Szot, A. Majchrowski K. Roleder // *physica status solidi (a)* - 2013 – V. 210, - № 3, - p. 507–512
11. Крайник, Н.Н. Фазовые переходы в некоторых твёрдых растворах, содержащих цирконат свинца [Текст] / Н.Н. Крайник. // *Ж.Т.Ф.* - 1958. - Т.28. - №3. - С.525-535.
12. Shirane, G. X-ray study of phase transitions in PbZrO<sub>3</sub> containing Ba or Ti [Text] / G. Shirane, S. Hoshino // *Acta Crystallog.* - 1954. - V.2. - №2. -P.203-210.
13. Shirane, G. Crystal structure of the ferroelectric phase in PbZrO<sub>3</sub> containing Ba or Ti [Text] / G. Shirane, S. Hoshino // *Phys. Rew.* - 1952. - V.86. - №2. -P.248-249.
14. Barnett, H.M. Evidence for a new phase boundary in the ferroelectric lead zirconate – lead titanate system [Text] / H.M. Barnett // *J. Appl. Phys.* 1962. - V.33. - №4. - P.1606.
15. Michel, C. The atomic structure of BiFeO<sub>3</sub> [Text] / C. Michel, J.M. Moreau, J.D. Achenbach // *Solid State Commun.* - 1969. - V.7. - №9. - P.701-704.

- 16 Zhang, N. The missing boundary in the phase diagram of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  [Текст] / N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Z. Ren, D. A. Keen, D. S. Keeble, P. A. Thomas Z.-G. Ye, // Nature Communications 5 - 2014, - № 5231
17. Sawaguchi, E. Antiferroelectricity and ferroelectricity in lead zirconate [Text] / E. Sawaguchi, K. Kittaka // Journ.Phys.Soc.Japan. -1952. -V.7. -P.336.
18. Фесенко, О.Е. Фазовые переходы в сверхсильных полях [Текст] / О.Е. Фесенко. - Ростов н/Д.: Рост.Университет. -1984. – 144 с.
19. Воробьёв, А.А. Электрический пробой и разрушение твёрдых диэлектриков [Текст] / А.А. Воробьёв, Г.А. Воробьёв. - М.: Высш. шк. - 1966. - 221 с.
20. Воробьёв, Г.А. Пробой тонких диэлектрических плёнок [Текст] / Г.А. Воробьёв, В.А. Мухачёв. - Массовая библиотека инженера. Сер. Электроника. Вып.13. - М. -1977. - 72с.
21. Li,L. Polarization-electric field relations of FE/AFE layered ceramics in  $\text{Pb}(\text{Nb},\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$  system [Text] / L. Li, X. M. Chen, X. Q. Liu // Mater.Res.Bull. - 2005. - V.40. - P.1194-1201.
- 22 Chotsawat, M. First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  [Текст] / M. Chotsawat, K. Sarasamak, P. Thanomngam, J. T-Thienprasert // Integrated Ferroelectrics, - 2014 - V. 156: - p. 86–92
23. Dobrikov, A.A. Investigation of cristall lattice defects of  $\text{PbZrO}_3$  single crystals by transmission electron [Text] / A.A. Dobrikov, O.V. Presnyakova // Kristall und Technik. - 1980. - V.15. - №11. - P.1317-1321.
24. Piskunov, S. Atomik and electronic structure of perfect and defective  $\text{PbZrO}_3$  perovskite: Hybrid DTF calculations of cubic and orthorhombic phases [Text] / S. Piskunov, A. Gopeyenko, E.A. Kotomin, Yu.F. Zhukovski, D.E. Ellis // Comput. Mater. Science. - 2007. - V.41. - P.195-201.
- 25.Chotsawat, M. First-principles Study of Antisite Defects in Orthorhombic  $\text{PbZrO}_3$  [Text] / M. Chotsawat , K. Sarasamak , P. Thanomngam, J. T-Thienprasert // Integrated Ferroelectrics, - 2014, - №156 – p. 86–92
26. Крегер, Ф. Химия несовершенных кристаллов [Текст] / - Ф. Крегер. - М. Мир, 1969, -654 с.
27. Блинц, Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решётки [Текст] / Р. Блинц, Б. Жекш. - М.: Мир. - 1975. – 400 с.
28. Смоленский, Г. А.Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики [Текст] / Г. А.Смоленский [и др.]. - Л.: Наука. - 1971. – 475 с.
29. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений [Текст] / Г.А. Смоленский. - Л.: Наука. - 1985. – 396 с.
30. Решетникова Е.А.Особенности температурно-полевых структурных переходов в твёрдых растворах на основе цирконата свинца [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Е.А. Решетникова,. Краснодар, 2009 – 128с.

31. Kinase, W. Dipole interactions in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  [Text] / W. Kinase, K. Yano, N. Ohnishi // *Ferroelect.* - 1982. - V.46. - P. 281-290.
32. Troccaz, M. Goldschmidt factor and phase diagrams of doped titanate zirconates [Text] / M. Troccaz, P. Connard, Y. Fétique, L. Eyraud, G. Grange // *Ferroelect.* - 1976. - V.14. - P.679-681.
33. Connard, P. Dopant distribution between A and B sites in the PZT ceramics of type  $\text{ABO}_3$  [Text] / P. Connard, M. Troccaz // *J.Solid St. Chem.* - 1978. - V.23. - № 3/4. - P.321-326.
34. Zhuo, X. Pressure-Induced Ferroelectric-Antiferroelectric Phase Transition of Nb-Doped  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$  Ceramics [Text] / X. Zhuo, F. Yujun, W. Dong, M. Youqi, Y. XI // *Ferroelectr.* - 2005. - P. 325:55–59.
35. Ohwa, H. Pressure Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions in Solid Solutions  $(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbZrO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) [Text] / H. Ohwa, E. Okada, N. Yasuda // *Ferroelectrics* – 2008 – V.377 - №1 P. 92-106
36. Лейдерман, А.В. Дипольное упорядочение и устойчивость сегнетоэлектрического и антисегнетоэлектрического состояний в цирконате свинца [Текст] / А.В.Лейдерман, И.Н.Леонтьев, О.Е.Фесенко, Н.Г.Леонтьев // *Ф.Т.Т.* - 1998.- т.40. - № 7. - с. 1324-1327.
37. Jacob, K.T. Thermodynamic activities in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution at 1373K [Text] / K.T. Jacob, L. Rannesh // *Mater. Science and Engineer. B.* -2007.- V.140. - P.53–58.
38. Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария [Текст] / Ю.Н.Веневцев, Е.Д.Политова, С.А.Иванов. - М.: Химия. - 1985.- 256 с.
39. Jankowska-Sumara, I. Dielectric and optic properties of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  single crystals ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) [Text] / I. Jankowska-Sumara, J. Dec, S. Miga. // *Mater.Scienc. Engin. B.* - 2003. - V.103. - P.94 -98.
40. Jankowska-Sumara, I. Antiferroelectric phase transitions in single crystals  $\text{PbZrO}_3:\text{Sn}$  revisited [Текст] / I. Jankowska-Sumara // *Phase Transitions: A Multinational Journal*, - 2014 - V. 87 - № 7, - p. 685-728
41. Крайник, Н.Н. Фазовые переходы в некоторых твёрдых растворах, содержащих цирконат свинца [Текст] / Н.Н. Крайник. // *Ж.Т.Ф.* - 1958. - Т.28. - №3. - С.525-535.
42. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства твёрдых растворов  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{SnO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$  [Текст] / Г.А. Смоленский, Л.И. Аграновская, А.М. Калинина, Т.М. Федотова. // *Ж.Т.Ф.* - 1955. - Т.25. -№12. - С.2134-2142.
43. Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика [Текст] / Б. Яффе, У. Кук, Г.Яффе. - М.: Мир. - 1974. – 288 с.
44. Berlincourt, D. Release of electric energy in  $\text{PbNb}(\text{Zr},\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$  by temperature and by pressure-enforced phase transitions [Text] / D. Berlincourt, H. Jaffe, H. A. Krueger, B. Jaffe, // *App. Phys. Lett.* – 1963. –V.3. – P. 90–98.

45. Pan, W. Field-Forced Antiferroelectric-to-Ferroelectric Switching in Modified Lead Zirconate Titanate Stannate Ceramics [Text] / W. Pan, O. Zhang, A. Bhalla, L. E. Cross // J. Am. Ceram. Soc. - 1989. - V. 72. - №. 4. - P.571-578.
46. Zhang, L. Synthesis, sintering and characterization of PNZST ceramics from high-energy ball milling process [Text] / L. Zhang, Z. Xu, Y. Feng, Y. Hu, X. Yao // Ceram. Internat. – 2008. – V.34. – P.709–713.
47. Forst, D. Observation of multiple electrically induced phase transitions and a decoupling of the induced strain and polarization in Sn-modified lead zirconate titanate [Text] / D. Forst, J.F. Li, D. Viehland // Appl. Phys. Lett. - 1997. – V. 71. - №11. – P.1472-1474.
48. Brodeur, R.P. Ultra-high strain ceramics with multiple field-induced phase transitions [Text] / R.P. Brodeur, K. Gdchigi, P. M. Pruna, T. R. Shrout // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. - № 11. – P. 3042-3044.
49. Park, S.-E. Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics [Text] / S.-E. Park, M.-J. Pan, K. Markowski, S. Yoshikawa, L.E. Cross // J. Appl. Phys.- 1997. – V. 82. - №4. – P.1798-1803.
50. Forst, D. Incommensurately modulated polar structures in antiferroelectric tin-modified lead zirconate titanate: II, Dependence of structure–property relations on tin content [Text] / D. Forst, J.F. Li, Z. Xu // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V.81. - №9. – P.2225–2236.
51. Xu, Z Hot-stage transmission electron microscopy studies of phase transformations in tin-modified lead zirconate titanate [Text] / Z. Xu, D.Viehland, P.Yang, D.A. Payne.// J. Appl. Phys. – 1993. - V.74. - № 5. - P. 3406-3413.
52. Chan, W.H. Microstructural evolution and macroscopic property relationship in antiferroelectric lead lanthanum stannate zirconate titanate ceramics [Text] / W.H. Chan, Z. Xu, Y. Zhang, T. F. Hung, H. Chen // J. Appl. Phys. – 2003. - V.94. - № 7. – P.4563-4565.
53. Xu, Z. Transmission electron microscopy observation of an incommensurate-commensurate transformation in thin-modified lead zirconate titanate [Text] / Z.Xu, D. Viehland, P. Yang, D.A. Payne.// Department of materials science and engineering and materials research laboratory. – 1995. - P.589-590.
54. He, H. Electric-field-induced transformation of incommensurate modulations in antiferroelectric  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$  [Text] / H. He, X. Tan // Phys.Rev.B. – 2005. – V.72. – P.024102/1-10.
55. Старков, А.С. Электрокалорический отклик сегнетоэлектрика на воздействие периодического электрического поля [Текст] / А.С. Старков, С.Ф. Карманенко\*, О.В. Пахомов, А.В. Еськов\*, Д. Семикин\*, J. Hagberg // Физика твердого тела. – 2009. - том 51. - вып. 7. С. 1422-1426.

56. Флёрв, И.Н. Электрокалорический эффект и аномальная проводимость сегнетоэлектрика  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [Текст] / И.Н. Флёрв, Е.А. Михалева // Физика твердого тела. – 2008. - том 50. - вып. 3. - С.461-466.
57. Лутохин, А.Г. Комплексное исследование фазовых превращений в керамике  $\text{Pb}_{0.9975}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  [Текст] / А.Г. Лутохин, Э.А. Бикяшев, Ю.Н. Захаров, Е.А. Решетникова, И.П. Раевский, Н.А. Корчагина // Физика твердого тела. – 2012. - том 54. - вып. 5. – С. 959-962.
58. M. Valant, M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies [Текст] / M. Valant // Progress in Materials Science. - 2012. - V. 57. – I. 6. – P. 980–1009.
59. Hamad, M. Investigations on electrocaloric properties of ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.067}\text{Nb}_{0.133}\text{Zr}_{0.8})\text{O}_3$  [Текст] / Mahmoud A. Hamad // Appl. Phys. Lett. – 2013. - V. 102. - I. 14.
60. Tuttle, B.A. The effects of microstructure on the electro caloric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$  ceramics [Text] / B.A.Tuttle, D.A.Payne // Ferroelectr. -1981. - V.37. - P.603-606.
61. Mischenko, A. S. Giant electrocaloric effect in thin-film  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  [Text] / A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, N. D. Mathur // Science www.sciencemag.org. - 2006. - V.311.
62. Mischenko. A.S. Giant electrocaloric effect in the thin film relaxor ferroelectric  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  near room temperature [Текст] / A.S. Mischenko, Q. Zhang, R.W. Whatmore N.D. Mathur // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – I. 24.
63. Hao Chen. Giant electrocaloric effect in lead-free thin film of strontium bismuth tantalite [Текст] / Hao Chen, Tian-Ling Ren, Xiao-Ming Wu, Yang Yi, Li-Tian Liu // Applied Physics Letters. – 2009. - V. 94. – I. 18
64. Hamad. M. Room temperature giant electrocaloric properties of relaxor ferroelectric  $0.93\text{PMN}-0.07\text{PT}$  thin film [Текст] / Mahmoud A. Hamad // AIP Advances 3. - 2013. – V. 3. – N. 3. - P 1-6.
65. Yang Bai. The giant electrocaloric effect and high effective cooling power near room temperature for  $\text{BaTiO}_3$  thick film [Текст] / Yang Bai, Guang-Ping Zheng, Kai Ding, Lijie Qiao, San-Qiang Shi, Dong Guo // J. Appl. Phys. – 2011. - V 110. - I. 9.
66. Guarany, C.A. Electrocaloric effect of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ferroelectric ceramic [Текст] / C.A. Guarany, E.B. Araújo, J.D. Guerra // European International Journal of Science and Technology. – 2012. - Vol. 1. - № 3. - P. 23-30.
67. Ohwa. H. Pressure Effect of Dielectric Property in Solid Solutions  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3$  [Текст] / H. Ohwa, N. Yasuda // Journal of the Korean Physical Society. – 2003. - Vol. 42. - pp. S1270-S1274
68. Hua Jiang, Transparent electrooptic ceramics and devices [Текст] / Hua Jiang, Y. K. Zou, Q. Chen, K. K. Li, R. Zhang, Y. Wang // Optoelectronic Devices and Integration. – 2005. - № 380

69. Tiwari, V.S. Modelling of Relaxor-Ferroelectric Behaviour of P.M.N.-P.T. and P.M.N.-P.Z. Ceramics // V. S. Tiwari, Gurvinderjit Singh, V.K. Wadhawan // Ceramics. Ferroelectrics. – 2002. - V.281. - № 1. - P. 87-95.
70. I-Wei Chen, A Domain wall model for relaxor ferroelectrics [Текст] / I-Wei Chen, Ying Wang // Ferroelectrics. – 1998. - Vols. 206-207. - pp. 245-263.
- 71 Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [Текст] / Л.И. Миркин – М. Гос. из-во физ.-мат лит.-ры. 1961, -864 с.
72. Юрасов, Ю. И. Получение, электрофизические и термочастотные свойства сегнетопъезоэлектрических твердых растворов многокомпонентных систем [Текст] диссертация ... кандидата технических наук : 05.27.06 / Юрасов Юрий Игоревич; [Место защиты: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркас. политехн. ин-т)].- Новочеркасск, 2009.- 200 с.
73. Юрасов, Ю.И. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006611527 "Расчёт диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в заданном интервале температур и частот (Лабораторный стенд ЮКОМП 3.0)". / Ю.И. Юрасов, О.Ю. Кравченко. // Дата поступления: 10.03.2006. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 6.05.2006.
74. Schmidt, G. Electromechanical properties of ferroelectrics with diffuse phase transition [Text] / G.Schmidt, G.Borchhardt, J.Von Cieminski, D.Grutzmann, E.Purinson, V.A.Isupov // Ferroelectr. - 1982. - V.42. - №1/2. - P.3-9.
- 75 Бикяшев Э.А. Влияние  $Nb^{5+}$  на дипольное упорядочение в керамике  $Pb_{(1-x)/2}Zr_{(1-x)}Nb_xO_3$ . / Э. А. Бикяшев И. В. Лисневская // Тез. докл. "Химия твердого тела и функциональные материалы". 2004. С.243.
76. Бикяшев, Э.А. Особенности структурных переходов в керамических твёрдых растворах системы цирконат–станнат свинца [Текст] / Э.А.Бикяшев, Е.А. Решетникова //IX Международная научная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии»: тез.докл. Кисловодск.- 2009. - с. 244-246.
77. Dai, Y. Shape memory effect of antiferroelectrics [Text] / Y. Dai, Y.Cheng, H. Shen, Z. Zhang, Y. Wang // Ferroelectr. – 2001. – V.251. – P.77-83.
78. Okada, K. Phenomenological theory of antiferroelectric transition. I. second-order transition [Text] / K. Okada // J. Phys. Soc. Jpn. -1969. -V.27. –P.420-428.
79. Viehland, D. Compositional heterogeneity and origins of the multicell cubic state in Sn-doped lead zirconate titanate ceramics [Text] / D. Viehland, D. Forst, J.-F. Li // J.Appl. Phys. -1994. –V.75. -№8. –P.4137-4143.
80. Гриднев С. А. Сюрпризы несоизмерной фазы в сегнетоэлектриках [Текст] / С.А. Гриднев // ПРИРОДА. - 2003. - № 8 - с. 52-58.

81. Вагнер, Д. Магнитные свойства неоднородных ферромагнетиков [Текст] / Д.Вагнер, А.Ю.Романов, В.П.Силин // Журн. exper. и теор. физики. - 1996. - Т.109. - №5. - С.1753-1764.
82. Glinchuk, M.D. A random field theory based model for ferroelectric relaxors [Text] / M.D.Glinchuk, R.Farhi // Jour. Phys.: Condens. Matter. - 1996. - V.8. -P.6985-6996.
83. Logacheva, V. A. Preparation of Thin Lead Stannate Layers on Single-Crystal Silicon [Text] / E. A. Turenko, A. M. Khoviv, Yu. Yu. Yakimova, O. B. Yatsenko.// Inorganic Materials.- 2003.- V. 39.- No. 10.- P. 1079–1087.
84. Xianran Xing, X. Synthesis and Stability of Nanocrystalline Lead Stannate [Text] / Xianran Xing, Jun Chen, Guozhu Wei, Jinxia Deng, Guirong Liu. // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2004.- V. 87.- P. 1371–1373.
85. Толстунов М.И. «Влияние нестехиометрического количества ионов свинца на свойства твердого раствора состава  $Pb_{0.9975}[Zr_{0.495}Sn_{0.4}Ti_{0.1}Nb_{0.005}]O_3$ » [текст] / Толстунов М.И. // «Инновации в материаловедении»: материалы конференции г. Москва -2013г,- с. 287.
86. Бикяшев, Э.А. Фазовые Превращения в Твердых Растворах  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.95-y}Sn_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_y]O_3$  [Текст] / Э.А. Бикяшев, Е.А. Решетникова, И.В. Лисневская, Т.Г. Лупейко // Неорганические материалы. - 2008. - Т. 44. - № 6. - С. 706-713.
- 87 Бикяшев, Э.А. Влияние ионов  $La^{3+}$  на дипольное упорядочение в твердых растворах  $Pb_{1-x}La_x[Zr_{0.7}Sn_{0.2}Ti_{0.1}]_{1-x/4}O_3$  [Текст] / Э.А.Бикяшев, Е.А.Решетникова, М.И. Толстунов // Неорг. мат. - 2009. -т. 45. - № 8. - с. 990-995.