

*На правах рукописи*



**Толстунов Михаил Игоревич**

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

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар – 2015

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
профессор Лупейко Тимофей Григорьевич

**Официальные оппоненты:** Кочкаров Жамал Ахматович  
доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры неорганической и физической химии  
химического факультета ФГБОУ ВПО  
«Кабардино-Балкарский государственный  
университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик

Пустовая Лариса Евгеньевна  
кандидат химических наук, доцент, доцент  
кафедры безопасности жизнедеятельности и  
защиты окружающей среды ФГБОУ ВПО  
"Донской государственный технический  
университет", г. Ростов-на-Дону

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»,  
г. Москва

Защита состоится «25» сентября 2015 года в 14-00 на заседании  
диссертационного совета Д 212.101.10 на базе ФГБОУ ВПО «Кубанский  
государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская,  
149, КубГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО  
«Кубанский государственный университет», <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» июля 2015 года .

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 212.101.10  
кандидат химических наук



Ф.А. Колоколов

## Введение

**Актуальность работы.** Цирконат свинца ( $\text{PbZrO}_3$ ) и керамические системы твердых растворов на его основе являются объектами пристального внимания исследователей в связи с тем, что они содержат фазы с различным размерным уровнем электрической упорядоченности. Среди них антисегнетоэлектрические (АСЭ) фазы с наноразмерной 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 воздействием 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 АСЭ-кая фаза (AFE(T)), которая в одних источниках называется тетрагональной, а по другим ей приписывается ромбическая сингония. В небольшом интервале температур ниже температуры Кюри обнаружена также промежуточная "мультиячеечная кубическая" фаза (*multicell cubic*, MCC), относительно структуры которой 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 несоизмерных структур, что представляется маловероятным, учитывая сложности гомогенизации таких систем и данные о том, что "мультиячеечную фазу" следует считать неупорядоченной. Еще одной 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 генераторов 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, что приводит к появлению фаз, имеющих признаки пространственной неоднородности ( $NpTsu$ ,  $AFE(O)_{su}$ ), позволяя тем самым направленно пополнять ресурс системы новыми фазами с необычными свойствами и новыми переходами между 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 ( $NpTsu$ ).

3. Доказано, что, антисегнетоэлектрическая фаза ( $AFE(T)$ ) имеет не тетрагональное, а, подобно низкотемпературной фазе цирконата свинца, моноклинное искажение перовскитной ячейки, с предположительно орторомбической кристаллографической пространственной группой.

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.

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

6. Доказано, что большое содержание ионов олова в твердых растворах системы ЦСТС приводит к формированию в области температуры Кюри неполярной пространственно-неоднородной фазы, которая характеризуется локальным псевдотетрагональным искажением перовскитной ячейки ( $NpTsu$ ) и в системе цирконат-магнониобат свинца путем гетеровалентного легирования ионами лантана ее кубооктаэдрической катионной подрешетки

### **Практическая значимость.**

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

### **Научные положения, выносимые на защиту.**

1. Новые сведения о влиянии катионного состава кислородно-октаэдрической подрешетки перовскитой 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  $MCC NpTsu$ , 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  $NpTsu$ , получающиеся при ее охлаждении фаза  $AFE(O)_{su}$ , или сегнетофаза  $FE(R)_{LT}$  формируются в неравновесном режиме, что влияет на условиях индуцирования  $АСЭ \rightarrow СЭ$ -переходов и затрудняет формирование доменной структуры.
5. Данные о том, что антисегнетоэлектрическая фаза  $AFE(O)_{su}$  может быть стабилизирована не только в системе ЦСТС, но и в системе цирконат-магнониобат свинца путем гетеровалентного легирования ионами лантана ее кубооктаэдрической катионной подрешетки.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на VIII Междунар. Научн. Конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (г. Пятигорск 2008), на IX Международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (г. Кисловодск 2009). На Всероссийской научной конференции "Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи" (г. Иркутск 2013). на всероссийской молодежной научной конференции "Инновации в материаловедении" (г. Москва 2013)

Результаты работы отражены в 6 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа выполнена на 103-х страницах машинописного текста, включающего 57 рисунков, 11 таблиц и библиографию из 87 наименования.

### Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и основные задачи, определены объекты исследования, представлена научная новизна и практическая значимость работы, обозначены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена литературному обзору и состоит из семи разделов.

**В разделах 1.1 и 1.2** кратко изложены сведения о пространственном строении соединений и твердых растворов со структурой перовскита. Приводятся кристаллохимические причины, способствующие возникновению ионных смещений, которые приводят к искажениям кубической элементарной ячейки. Приведена информация о важнейших сегнетоактивных перовскитах.

**В разделах 1.3 и 1.4** описаны особенности структуры  $\text{PbZrO}_3$  и дан обзор влияния легирования, стехиометрии, температуры, давления и электрических полей на относительную стабильность различных дипольно-упорядоченных фаз.

**В разделах 1.5 и 1.6** приводятся результаты анализа литературных данных о структурах СЭ и АСЭ твердых растворов в системах ЦСТС. Показано, что интерес к ним объясняется неоднозначной интерпретацией структур ряда их фаз, а также перспективой прикладного применения материалов на их основе. для разработки перспективных электромеханических преобразователей.

**В разделе 1.7** приведен обзор работ, посвященных структурным особенностям и процессам катионного упорядочения в магнониобате свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . Показано, что эти особенности строения предопределяют необычный характер температурных и полевых превращений. Обсуждается также влияние магнониобата свинца на структуру твердых растворов системы  $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .

**Вторая глава** состоит из трёх разделов. **В разделе 2.1** дана характеристика реагентов, описываются методы синтеза твердых растворов, получения керамики и подготовки образцов для исследования.

Твердые растворы синтезировали из индивидуальных оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .  $\text{MgO}$ , (марки "ос.ч.");  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , (марки "ч.д.а."). В качестве La-содержащего прекурсора использовали предварительно полученный  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Твердые растворы цирконат-магнониобат свинца синтезировали по колумбитной технологии для чего предварительно готовили  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . Керамику получали методом "горячего прессования" ( $p \approx 20$  МПа).

Микроструктура керамики изучалась на СЭМ JSM-6390LA методом скола.

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с помощью дифрактометра ARL X'TRA. Полные спектры снимались на  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении, профили структурно-чувствительных отражений - на монохроматическом  $\text{Cu-K}_\beta$ -излучении. Температурные переходы обычно регистрировались в процессе медленного ( $3-5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ) охлаждения образцов (режим

без приложения поля - ZFC) в кварцевом dilatометре с одновременным контролем относительной деформации -  $\Delta l/l_0(T)$  - (индуктивный датчик "Микрон 02"), а также диэлектрических характеристик (измеритель иммитанса E7-20). Для анализа *in situ* влияния электрического поля на фазовое состояние, а также для изучения роли полевой предыстории температурные переходы регистрировали или в присутствии смещающего напряжения процессе охлаждения (FC) - нагревания (FH), или в режиме ZFHaAF (нагрев после однократного приложения смещающего напряжения, вызывающего скачек поляризации).

Индукцированные полевые переходы регистрировались по скачкам поляризации (схема Сойера-Тауэра), электрострикционной деформации ( $u_{31}(T)_E$ ),  $u_{33}(E)_T$ ,  $u_{31}(E)_T$ , а также коэффициент температурного расширения. Электрокалорический эффект измерялся прямым методом в специальной ячейке с использованием дифференциальной термопары. 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.

**В разделе 2.2** обосновывается необходимость использования небольших количеств (0.5 ат.%) добавок ионов  $La^{3+}_{Pb^{2+}}$  или  $Nb^{5+}_{B^{4+}}$  для подавления дырочной проводимости цирконата свинца и твердых растворов на его основе, а, кроме того, обосновывается выбор методов регистрации температурных переходов и косвенные признаки для экспресс-обнаружения фазовых состояний в системе ЦСТС.

**В разделе 2.2.1** представлены результаты исследования квазитройной системы  $Pb[Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y]O_3:0.005La(Nb)$  в области малых концентраций ионов олова и титана ( $0 \leq x \leq 0.2(0.25)$ ;  $0 \leq y \leq 0.08$ ). Показано, что, несмотря на близость ионных радиусов  $Zr^{4+}$  и  $Sn^{4+}$  введение в состав твердых растворов даже небольших количеств ионов олова приводит к исчезновению высокотемпературной СЭ-кой фазы  $FE(R)_{HT}$ , характерной для чистого цирконата свинца. В небольшом интервале температур ниже  $T_C$  стабилизируется новая неполярная фаза. В качестве примера на рис.1 представлены фазовые диаграммы этих систем, содержащих в позициях **B** перовскитной структуры 10 ат.% ионов олова. Объяснить полученные результаты можно тем, что вакантные  $5d_\varepsilon$ -орбитали  $Sn^{4+}$  дают гораздо меньший вклад в связывание с оксидными лигандами, чем  $4d_\varepsilon$ -орбитали  $Zr^{4+}$ . Это затрудняет поддержание несимметричного кислородно-октаэдрического окружения и, соответственно, макроскопической поляризации. В то же время частичное замещение  $Zr^{4+}$  ионами титана, наоборот, этому способствует, как с позиций геометрических характеристик, так и с учетом больших валентных возможностей  $3d_\varepsilon$ -орбиталей и большей электроотрицательности титана.

Еще большие различия в свойствах твердых растворов данных рядов 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 (охлаждения под полем) не наблюдается практически никаких изменений положения межфазных границ, а в

ходе изотермических экспериментов образцы ведут себя как линейные диэлектрики (отсутствуют скачки поляризации).

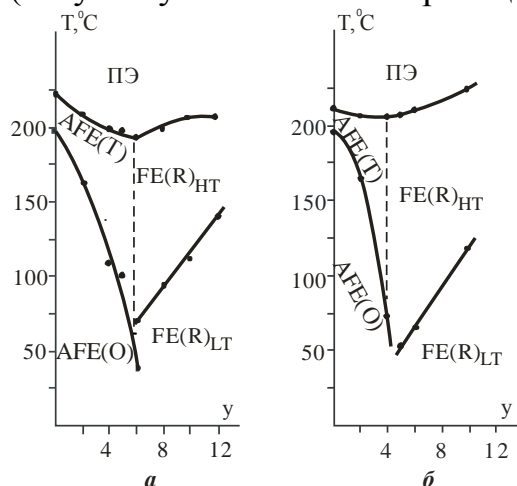


Рис.1 - Температурно-концентрационные фазовые диаграммы твердых растворов  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.9-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  (а) и  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.895-y}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  (б), где ПЭ- кубическая парафаза, AFE –антисегнетоэлектрическая фаза, FE – сегнетоэлектрическая фаза

Петлю диэлектрического гистерезиса удастся генерировать только в образцах, где содержание ионов титана соответствует формированию СЭ-кого состояния.

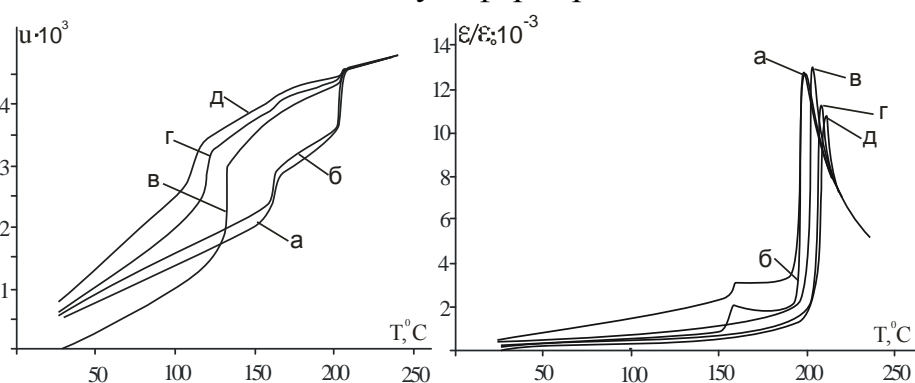


Рис.2 - Температурно-полевые зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) и поперечной относительной деформации ( $u(T)$ ): а -  $E = 0$  кВ/см (ZFQ), б -  $E = 2$  кВ/см, в -  $E = 10$  кВ/см, г -  $E = 15$  кВ/см, д -  $E = 18$  кВ/см для образца  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.875}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_{0.02}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

АСЭ-кие твердые растворы в Nb-содержащей системе гораздо легче переходят в СЭ-кое состояние, особенно при пересечении под полем линии температур Кюри.

Из рис.2 видно, что характер фазообразования принципиально изменяется при  $E \geq 4$  кВ/см: если в малых полях наблюдаются два АСЭ-ких перехода, то при больших смещающих напряжениях в точке Кюри возникает в той или иной степени поляризованная СЭ-кая фаза. На графиках  $u(T)$  слабо просматриваются даже признаки перехода между разными СЭ-кими состояниями:  $\text{FE}(\text{R})_{\text{HT}}$  и  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ . С учетом полученных результатов построена температурно-полевая фазовая диаграмма для образца данного состава (рис.3). Видно, что положение большинства межфазных границ от смещающего напряжения зависит слабо (кроме линии АСЭ→СЭ-перехода), при этом полярные фазы (СЭ-кие) относительно неполярных (АСЭ-ких и парафазы) под полем 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  $\text{AFE}(\text{O})/\text{FE}(\text{R})_{\text{HT}}$ . Как видно из рис.3,



температурно-концентрационный интервал существования  $FE(R)_{LT}$  состояния существенно расширяется. Это может быть связано с большей спонтанной поляризацией данной фазы и, соответственно, с более сильным взаимодействием с внешним электрическим полем. Полевые эксперименты, выполненные в изотермических условиях, позволяют выявить неэргодичность поведения данного материала в определенных температурно-полевых условиях.

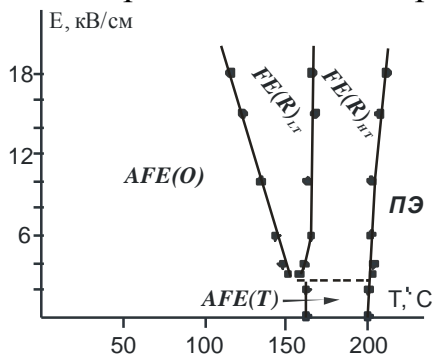


Рис.3 - Температурно-полевая фазовая диаграмма для твёрдого раствора  $Pb[Zr_{0.875}Sn_{0.1}Ti_{0.02}Nb_{0.005}]O_3$

Например, для того, чтобы сформировать СЭ-кое состояние при  $180^\circ C$  достаточно охладить керамический образец через линию температур Кюри под полем  $\sim 4$ кВ/см. В то же время для индуцирования скачка поляризации при температуре  $180^\circ C$  требуется напряженность электрического поля  $\sim 8$ кВ/см.

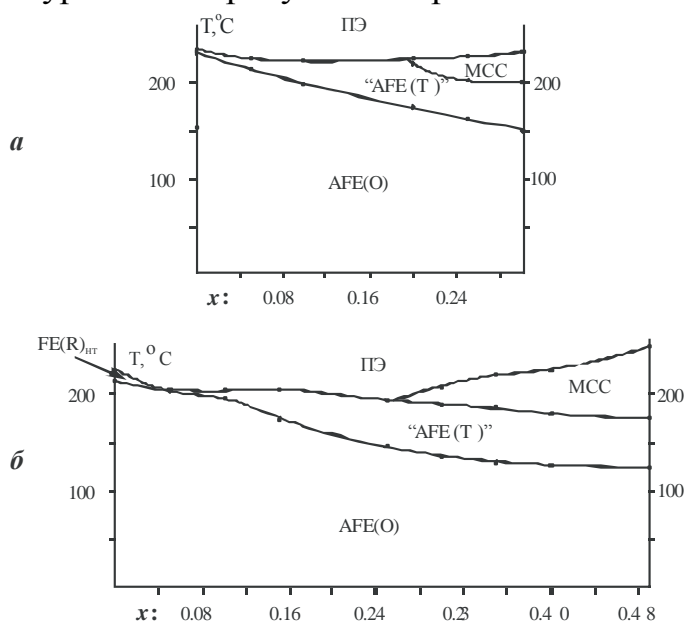


Рис.4 - Температурно-концентрационные фазовые диаграммы квазидвойных систем:  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{1-x}Sn_x]O_3 \cdot 0.005La(Nb)$  (а) и  $Pb[Zr_{0.995-x}Sn_xNb_{0.005}]O_3$  (б).

Аналогичные закономерности наблюдаются и в соседних разрезах квазитройной системы  $Pb[Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y]O_3 \cdot 0.005La(Nb)$  несмотря на то, что увеличение содержания ионов  $Sn^{4+}$  постепенно расширяет температурно-концентрационные интервалы существования фазы "AFE<sub>T</sub>", при комнатной температуре её удается стабилизировать только при  $[Sn^{4+}] \geq 20(25)$  ат.% в зависимости типа легирующей донорной добавки (рис.4). 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* ("МСС") - "многоячеечная кубическая фаза".

**В разделе 2.2.2** представлены результаты комплексных исследований фазовых состояний "МСС" и "AFE(T)" в твердых растворах ЦСТС с относительно большим содержанием ионов олова ( $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.30}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  и  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ ). При исследовании образцов системы  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.30}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  установлены типичные особенности, которые выявляются в процессе взаимодействия указанных фаз с внешними электрическими воздействиями: слабыми переменными зондирующими (в диэлектрических измерениях), или сверхкритическими (достаточными для формирования макроскопически полярного СЭ-кого состояния). На рис.5 показано типичное влияние частоты слабого переменного измерительного сигнала на температурные зависимости диэлектрической проницаемости этих материалов. Видно, что при малых  $y$  (в данном случае, как минимум, до  $y=0.08$ ) в широком интервале температур (в парафазе и "МСС") наблюдается слабая частотная дисперсия. По аналогии с релаксорными материалами она может рассматриваться как признак пространственной неоднородности, обусловленной нестатистическим заселением разноразных катионами кислородно-октаэдрических позиций.

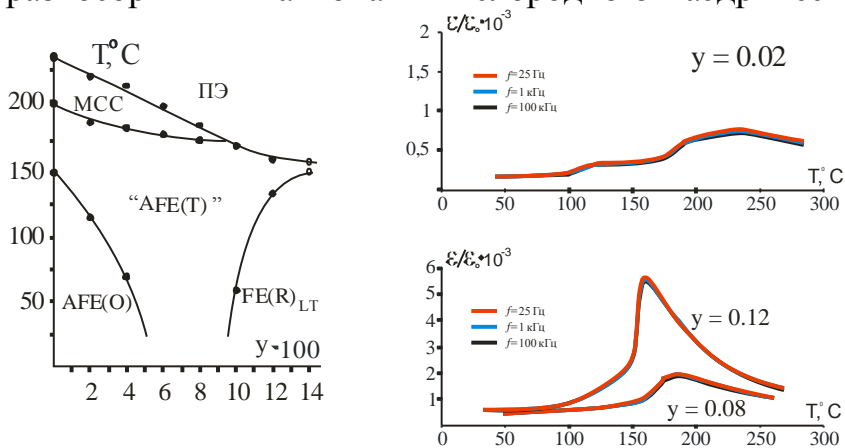


Рис.5 - Диэлектрические спектры некоторых керамических образцов системы  $\text{Pb}_{0.995}\text{La}_{0.005}[\text{Zr}_{0.7-y}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_y]\text{O}_3$  ( $y = 0.02; 0.08; 0.12$ ).

Уменьшение частотной зависимости и рост значений диэлектрической проницаемости с увеличением содержания ионов  $\text{Ti}^{4+}$  косвенно свидетельствует о формировании структур с менее выраженными признаками сегрегации и согласуется с постепенной стабилизацией СЭ-кого состояния в точке Кюри - слабое измерительное переменное поле тестирует растущую поляризуемость. Дополнительные необычные диэлектрические явления обнаруживаются в сильного смещающего напряжения (рис.6).

Тот факт, что диэлектрический максимум под полем смещается в сторону более низких температур, как и сравнительно небольшое значение  $(\epsilon/\epsilon_0)_{E=0}$  свидетельствует о том, что в области Кюри стабилизируются макроскопически неполярные фазы. Однако сильное возрастание диэлектрической проницаемости (особенно, на границе температурного перехода "МСС" → "AFE(T)") не может быть объяснен на основе известной двухподрешеточной модели Киттеля для АСЭ-ков. В фазе "AFE(T)" удастся наблюдать характерные для АСЭ-ков двойные петли поляризационного гистерезиса. Однако по мере понижения температуры все более заметной становится разница между критической величиной напряженности

электрического поля ( $E_{0\uparrow FE}$ ), необходимой для первого скачка поляризации и полями последующих АСЭ $\rightleftharpoons$ СЭ-переключений ( $E_{\uparrow FE}$ ).

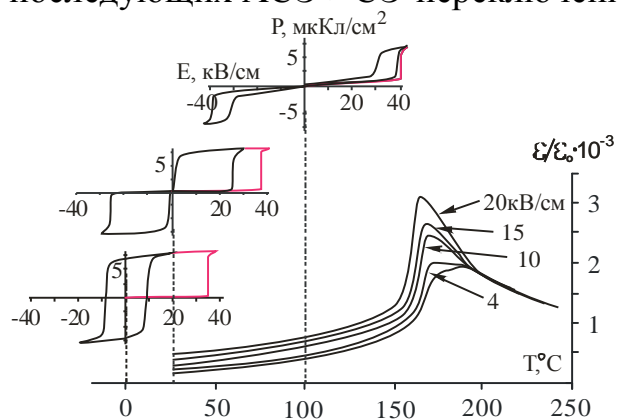


Рис.6 - Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамики состава  $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.62}Sn_{0.3}Ti_{0.08}]O_3$ , полученные в режиме FQ, а также, отвечающие (температурам) петли диэлектрического гистерезиса

Более подробно подобные явления описаны и проанализированы *в разделах 2.2.2.1-2.2.2.4* на примере твердых растворов  $Pb[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$ . Выбор объясняется тем, что в Nb-содержащей системе лучше проявляются признаки взаимодействия с внешним электрическим полем.

*В разделе 2.2.2.1* обсуждаются проблемы фазообразования в процессе обжига реакционных смесей. Показано, что необходимость введения в состав твердых растворов столь значительных количеств ( $\geq 30$  ат.%) ионов олова дополнительно затрудняет получение однофазной керамики. Если при синтезе предыдущих образцов систем  $Pb[Zr_{1-x-y}Sn_xTi_y]O_3:0.005La(Nb)$  главной проблемой синтеза являлась низкая реакционная способность оксида циркония, то для образцов с высоким содержанием олова решающее значение приобретает высокая термодинамическая стабильность станнатов свинца  $PbSnO_3$  и  $Pb_2SnO_4$ .

На рис.7 (вкладка *б*) видно, что  $ZrO_2$  после обжига при  $900^\circ C$  рентгенографически практически не обнаруживается. Но для устранения Sn-содержащей примеси потребовался дополнительный обжиг. При этом значительно усилилась интенсивность (*Int.*) рефлексов перовскитной фазы (вкладка *в*), что стало результатом не только увеличения её содержания, но и следствием роста степени окристаллизованности. Выявленные проблемы формирования твердых растворов сказываются на структурных особенностях получаемых фаз. Это, в первую очередь, относится к тем из них, где отсутствуют эффективные дальнедействующие силы, способные нивелировать локальные структурные неоднородности, обусловленные отклонениями от статистического распределения катионов  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и, особенно,  $Sn^{4+}$ .

*В разделе 2.2.2.2* приводятся результаты исследования температурных переходов в системе  $Pb[Zr_{0.595-y}Sn_{0.40}Ti_yNb_{0.005}]O_3$ .

Установлено, что при охлаждении образцов в зависимости от их содержания ионов титана последовательно протекают следующие фазовые превращения (рис.8) В итоге при комнатной температуре в изученной части системы стабилизируются либо АСЭ-кая (AFE(O) и "AFE(T)"), либо СЭ-кая (FE(R)<sub>LT</sub> - пр.гр. *R3m*) схема упорядочения дипольных моментов. Орторомбическая фаза изоструктурна цирконату свинца (пр.гр. *Pbam*). Макроскопическая структура более перспективной

с точки зрения возможности индуцирования полевых АСЭ→СЭ-переходов "тетрагональной" фазы не описана.

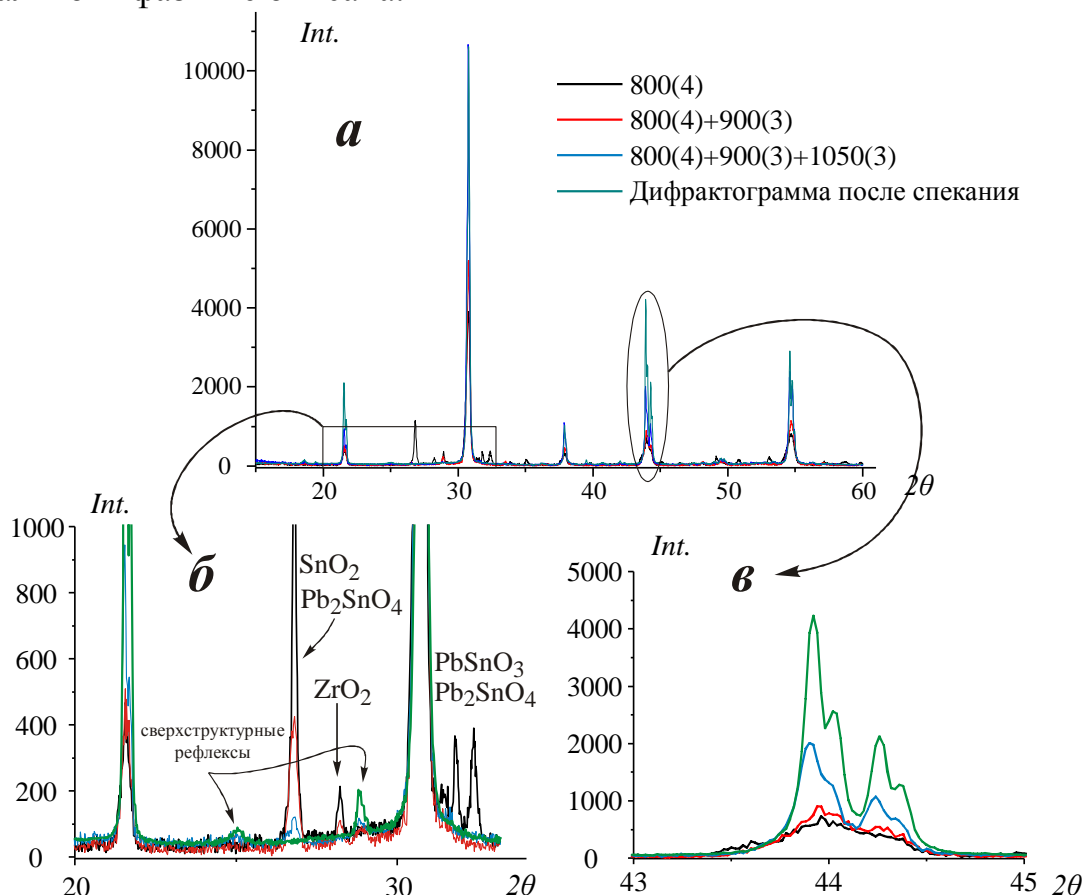
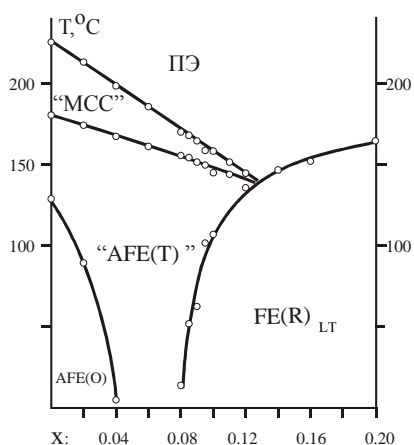


Рис.7 - Дифрактограммы продуктов обжига реакционной смеси в процессе синтеза (спекания) твердого раствора  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.545}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  (a). Отдельно представлены фрагменты, выделенные на полной дифрактограмме прямоугольником (б) и овалом (в).



- при  $0.0 \leq y < 0.05$ : ПЭ → "MCC" → "AFE(T)" → AFE(O);
- при  $0.05 \leq y < 0.08$ : ПЭ → "MCC" → "AFE(T)";
- при  $0.08 \leq y < 0.125$ : ПЭ → "MCC" → "AFE(T)" →  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ ;
- при  $y \geq 0.125$ : ПЭ →  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ .

Рис.8 - Фазовая диаграмма системы "AFE(T)", уширены и имеют заниженную пиковую интенсивность по сравнению с ромбической фазой. По-видимому, это может быть связано с тем, что сверхструктурное упорядочение в фазе "AFE(T)" не является закономерно повторяющимся. Причиной этого может быть или появление несоответствующей

модуляции длины волны сверхструктурного упорядочения, или локальные флуктуации сверхструктурного порядка. Второе выглядит более вероятным, учитывая сложный катионный состав и, особенно, описанные ранее проблемы "твердофазного растворения" катионов  $\text{Sn}^{4+}$  в процессе синтеза.

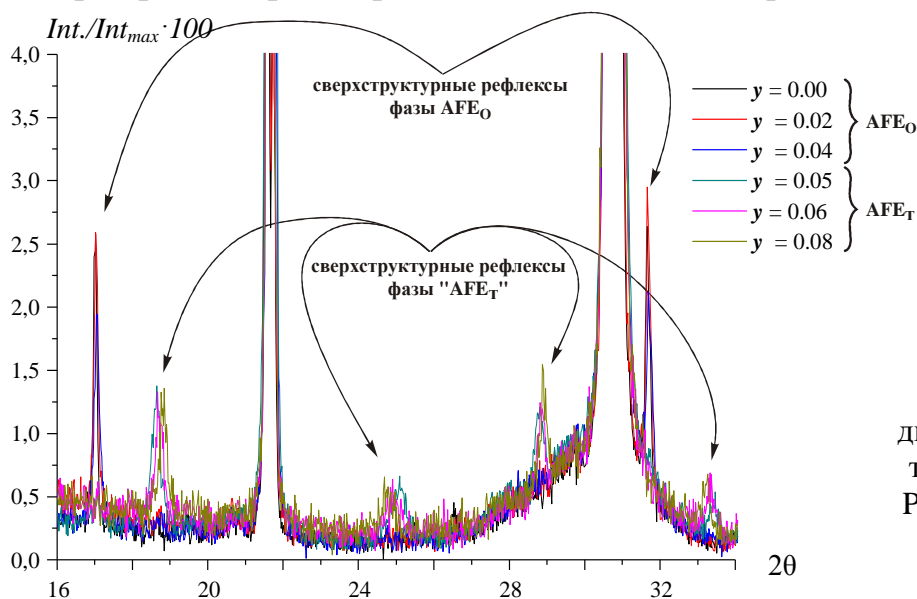


Рис.9 - Фрагмент дифрактограммы некоторых твердых растворов состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при  $T = 25^\circ\text{C}$

Для уточнения характера искажения перовскитной ячейки в фазе "AFE(T)" с использованием монохроматического  $K_\beta$ -излучения были исследованы структурно-чувствительные рефлексы  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$ ,  $(220)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$ . Показано, что профили пиков  $(220)_{\text{cub}}$  и  $(222)_{\text{cub}}$  более качественно описываются в предположении триплетной и дублетной структуры, соответственно. Об этом свидетельствуют не только завышенные отклонения от экспериментального профиля на рис.10б, но и неоправданно завышенная полуширина первого компонента.

Полученные результаты позволяют предположить, что перовскитная ячейка в фазе "AFE(T)" имеет не "тетрагональное", а, подобно AFE(O), моноклинное искажение. Соответственно, в дальнейшем эту фазу будем называть *АСЭ-кой орторомбической пространственно нерегулярной* (кратко AFE(O)<sub>SU</sub>).

**В разделе 2.2.2.3** обсуждаются результаты температурных исследований рентгеновской дифракции. Главным объектом этих исследований была так называемая "многоячеечная кубическая" "МСС"-фаза. Анализ полных профилей дифрактограмм в интервале брегговских углов  $2\theta = 5-105^\circ$  (скорость сканирования  $0.5^\circ/\text{мин}$ ) показал отсутствие сверхструктурных отражений, как в высокотемпературной кубической параэлектрической фазе, так и в температурном интервале существования фазы "МСС". В то же время температурные зависимости различных характеристик ( $2\theta$ , пиковая и интегральная интенсивность и др.) отдельных перовскитных пиков меняют свое поведение при пересечении фазовой границы ПЭ→"МСС". Самые сильные изменения наблюдаются в структуре рефлекса (200). В частности, тот факт, что при  $T \lesssim 220^\circ\text{C}$  начинает уменьшаться его пиковая интенсивность, с одновременным аномальным ростом уширения (рис.11) дает основание предполагать появление и постепенное усиление тетрагонального

искажения прототипной кубической ячейки. Четкую дублетную структуру рефлекс приобретает уже в фазе AFE(O)<sub>SU</sub> (рис.10, T=175°C).

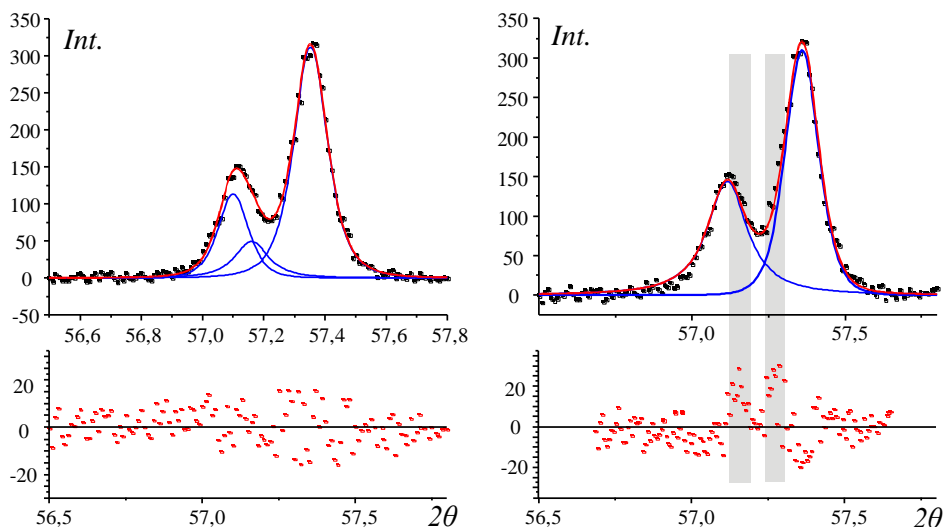


Рис.10 - Результаты аппроксимации рефлекса  $(220)_{\text{cub}}$  в предположении его триплетной (а) и дублетной (б) структуры

Таблица 1

"Полуширины" компонентов мультиплета (w) и стандартная ошибка ( $\Delta$ )					
	w	$\Delta$		w	$\Delta$
Peak1(Pearson VII)	<b>0,12685</b>	0,00681	Peak1(Pearson VII)	<b>0,15578</b>	0,00873
Peak2(Pearson VII)	<b>0,13013</b>	0,00176	Peak2(Pearson VII)	<b>0,12935</b>	0,00333
Peak3(Pearson VII)	<b>0,12979</b>	0,00245			

Таким образом, представленные результаты позволяют сделать вывод, что термин "МСС" ни в какой степени не отражает природу соответствующей фазы. Мы полагаем, что наличие слабой деформации рефлекса (200), а также обнаруженная ранее слабая, но заметная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости дают основание предполагать, что структурные изменения в данном случае происходят в локальных областях. Связано такое поведение, по-видимому, с композиционной неоднородностью, частичной сегрегацией ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в кислородно-октаэдрических позициях перовскитной структуры. Низкие значения диэлектрической восприимчивости в нулевом поле говорят в пользу отсутствия сегнетоактивной поляризации, т.е. обсуждаемая фаза является неполярной. Будем называть ее в дальнейшем *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. 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 и доменной

структуры нивелирует последствия композиционной неоднородности и разрушает сформированные в нулевом поле неравновесные состояния.

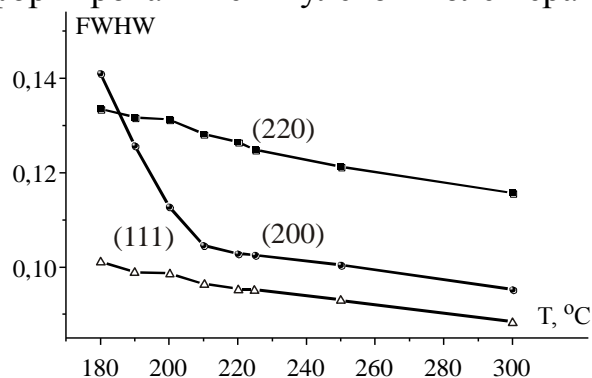


Рис.11 - Температурные зависимости рефлексов  $(111)_{\text{cub}}$ ,  $(200)_{\text{cub}}$  и  $(220)_{\text{cub}}$  для твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$ . (Получены с использованием  $\text{Cu-K}\beta$ -излучения)

В данном случае 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  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  (рис.12)

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  $\text{ПЭ} \rightarrow \text{NpT}_{\text{SU}}$  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.

Анализ полных дифрактограмм (на  $\text{K}\alpha_{1/2}$ -излучении) и профилей отдельных рефлексов (на  $\text{K}\beta$ -излучении) для твердого раствора состава  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.40}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  при его дальнейшем охлаждении (ниже  $180^\circ\text{C}$ ) подтвердил закономерности, выявленные при комнатных температурах:

- в фазе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  появляются слабые сверхструктурные отражения, но они более размыты, чем в фазе  $\text{AFE}(\text{O})$ ;
- структура мультиплетов при температурном пересечении границы  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}} \rightarrow \text{AFE}(\text{O})$  принципиально не изменяется.

Это, в частности, подтверждает сделанное ранее предположение о сохранении признаков пространственной неоднородности в фазе  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ . Дополнительное сильное смятие структуры за счет поворотов кислородных октаэдров в ромбической фазе  $\text{AFE}(\text{O})$ , по-видимому, уменьшает структурные флуктуации в результате формирования АСЭ-кой доменной структуры.

С учетом интерпретации полученной структурной информации фазовая диаграмма системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  может быть представлена следующим образом (рис.12). Затемнена область, в пределах которой (ориентировочно) в полевых экспериментах выявляется "замороженность" неравновесных состояний.

**В разделе 2.2.2.4** представлены результаты исследования фазы  $\text{NpT}_{\text{SU}}$  в присутствии сильных электрических полей, которые позволяют выявить ее дополнительные структурные особенности. (рис. 13 и 14)

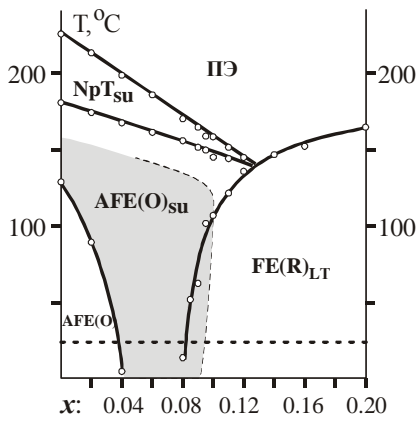


Рис.12 - Фазовая диаграмма системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.595-y}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_y\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$

Кроме того, приводятся примеры метастабильного замораживания АСЭ-ких и СЭ-ких состояний, сформированных охлаждением в нулевом поле. В частности при комплексном исследовании фазовых превращений в керамике  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.495}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.10}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  было установлено, что диэлектрические аномалии, по которым обычно удобно фиксировать фазовые переходы, сопровождающиеся возникновением и перестройкой полярной (дипольной) структуры, коррелируют с видом температурной зависимости коэффициента термического

расширения - Ктр,  $\alpha$  (рис.13).

Из рисунка 13 видно, что макроскопически неполярные фазы  $\text{NpTsu}$ ,  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$  формируются за счет сравнительно плавного уменьшения относительной деформации (молярного объема). Появление АСЭ-кой фазы сопровождается более резким скачком Ктр. Этот результат коррелирует с тем фактом, что методом дифференциальной сканирующей калориметрии тепловой эффект (*экзо*) регистрируется именно для этого перехода. Появление спонтанной поляризации ( $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ ) 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: появлении фазы  $\text{NpTsu}$  сопровождается уширением рефлекса  $(200)_{\text{cub}}$  с последующим его расщеплением при переходе в АСЭ-кую фазу  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}}$ , которое удается наблюдать до  $\sim 100^\circ\text{C}$ . При комнатной температуре по дублетному характеру рефлексов (111) и (222) регистрируется только ромбоэдрическое искажение перовскитной структуры. 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  $\text{AFE}(\text{O})_{\text{SU}} \rightarrow \text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$  (рис.14а) и сформировать более совершенную доменную структуру. На рис.14а видно, что в присутствии смещающего напряжения (FC) наблюдается сильный рост диэлектрической восприимчивости в области Кюри, признаки образования псевдотетрагональной фазы  $\text{NpTsu}$  на фоне диэлектрического максимума утрачиваются. Но по дилатометрическим измерениям ( $\alpha_{31}$  на рис. 14б) она регистрируется во всём изученном интервале полей. При напряженности электрического поля  $E \geq 10 \text{ кВ/см}$  температурные зависимости  $\epsilon/\epsilon_0$  и  $\alpha_{31}$  претерпевают качественные изменения: теряются признаки АСЭ  $\rightarrow$  СЭ-перехода. Но при этом поведение  $\alpha_{31}(T)$ , а, стало быть, и температурная зависимость относительной деформации в области фазы псевдотетрагональной фазы практически не меняются. Это говорит о том, что даже при  $E \approx 15 \text{ кВ/см}$  в фазе  $\text{NpTsu}$  не наблюдается сколько-нибудь существенных ионных смещений, структурных



изменений. Дополнительное подтверждение этому дают полевые эксперименты в изотермических условиях (Рис.15).

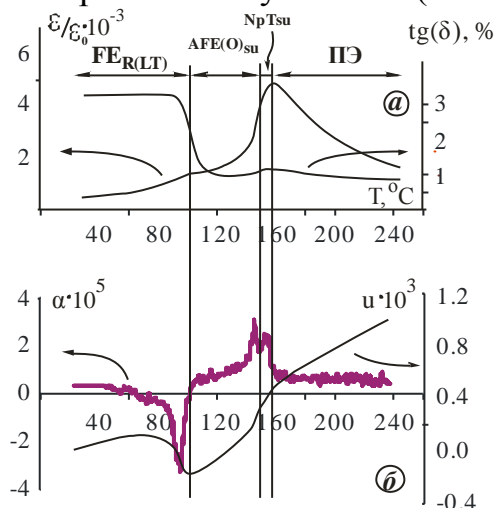


Рис.13 - Температурные зависимости:

**a)** диэлектрической проницаемости -  $\epsilon/\epsilon_0$

и тангенса диэлектрических потерь  $tg(\delta)$ ; **б)** относительной деформации ( $u$ ) и коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ).

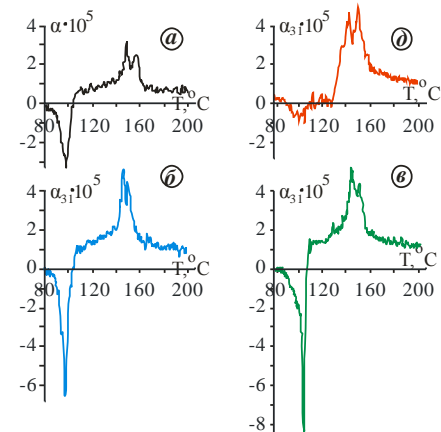
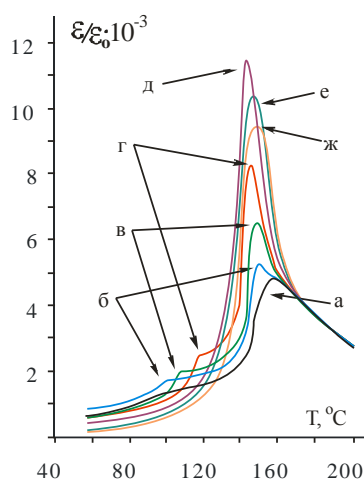


Рис.14 - Температурные зависимости диэлектрической проницаемости -  $\epsilon/\epsilon_0$  (слева) и поперечного  $K_{TP}$  -  $\alpha_{31}$  (справа), полученные в режимах ZFC (**a**) и FC:

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

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.

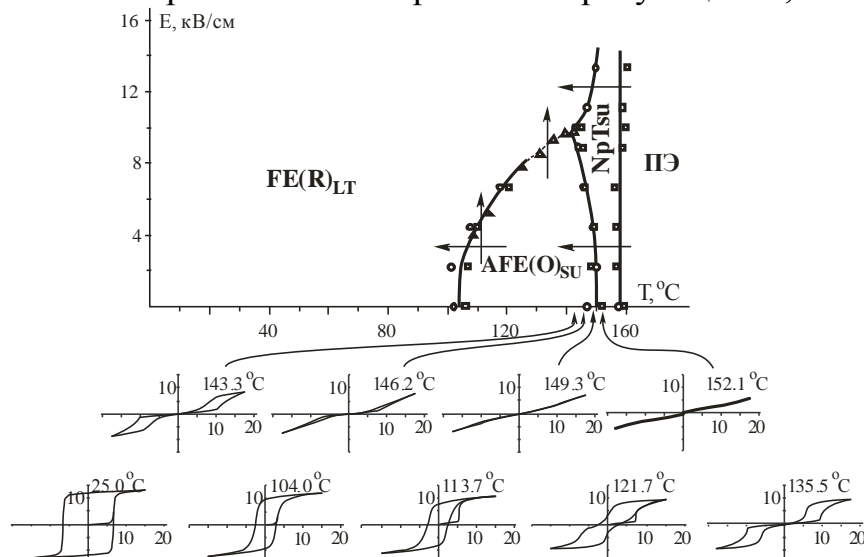


Рис.15 – Температурно-полевая фазовая диаграмма керамики  $Pb[Zr_{0.495}Sn_{0.4}Ti_{0.10}Nb_{0.005}]O_3$ , построенная по аномалиям на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ), коэффициента термического расширения ( $\alpha_{31}$ ). Приведены петли диэлектрического гистерезиса при разных температурах.

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. 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  $\text{PrTsu}$  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  $\sim 114^\circ\text{C}$  (Рис.15). Видно, что при первом приложении поля система испытывает скачек поляризации, не повторяющийся 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  $100-105^\circ\text{C}$  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 соответствие 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 (рис.16) 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.

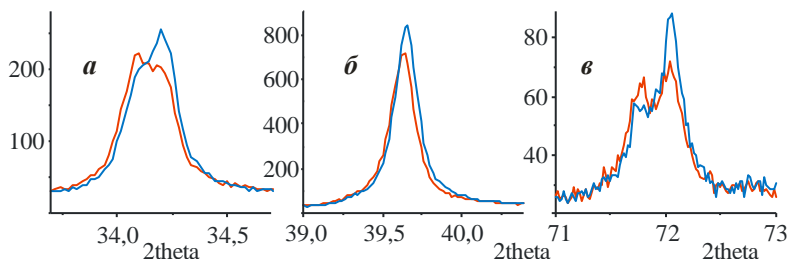


Рис.16 - Рефлексы  $(111)_{cub}$  (а),  $(200)_{cub}$  - (б) и  $(222)_{cub}$  - (в) керамики  $Pb[Zr_{0.505}Sn_{0.40}Ti_{0.09}Nb_{0.005}]O_3$  до (синий) и после (красный) приложения поля ( $T = 25^\circ C$ )

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 (рис.17).

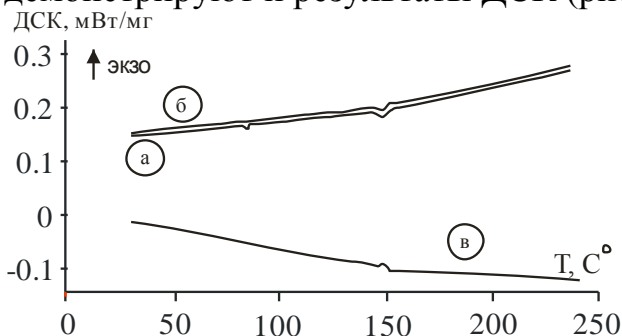


Рис.17 - Дифференциальная сканирующая калориметрия керамики  $Pb[Zr_{0.505}Sn_{0.40}Ti_{0.09}Nb_{0.005}]O_3$  а - нагрев поляризованного образца (ZFHaFA), б- деполяризованного (ZFH), в - охлаждение в нулевом поле (ZFC).

Наиболее сильно различаются структуры и свойства в зависимости от температурно-полевой предыстории для твердых растворов, составы которых прилегают к морфотропной границе  $AFE(O)_{SU}/FE(R)_{LT}$  со стороны АСЭ-кого состояния. Здесь четко наблюдается неравновесность сформированной в процессе охлаждения АСЭ-кой фазы к полевому воздействию. Керамика состава  $Pb[Zr_{0.515}Sn_{0.40}Ti_{0.08}Nb_{0.005}]O_3$  при  $E_{0\uparrow FE} \approx 13 \text{ кВ/см}$  испытывает критический переход, сопровождающийся скачками поляризации и молярного объема (рис 18).

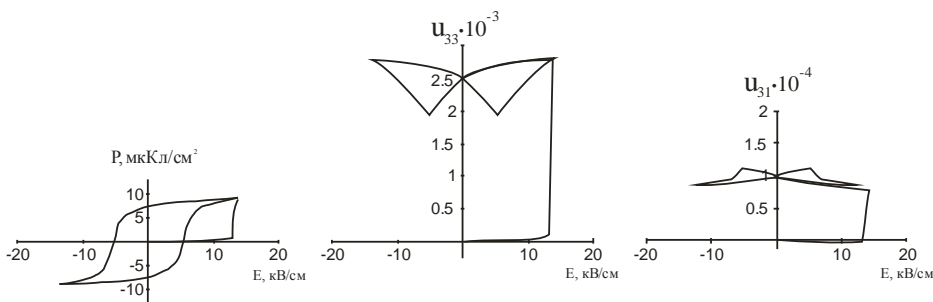


Рис.18 - Полевые зависимости поляризации (P), продольной и поперечной деформации ( $u_{33}$ ,  $u_{31}$ , соответственно) для керамики состава  $Pb[Zr_{0.515}Sn_{0.40}Ti_{0.08}Nb_{0.005}]O_3$  при  $T = 25^\circ C$

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 (рис. 19).

Видно, что до полевого воздействия в образце отсутствовала ромбоэдрическая фаза  $FE(R)_{LT}$ . Уширенность рефлексов  $(111)_{cub}$  и  $(222)_{cub}$ , прописанных с использованием монохроматического  $K_\beta$ -излучения, объясняется моноклинным

искажением перовскитной субъединицы 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. %  $\text{Ti}^{4+}$  (рис.16) и соответствует поляризованной сегнето-фазе  $\text{FE}(\text{R})_{\text{LT}}$ . Таким образом, в нулевом поле при  $25^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  в полевых экспериментах обнаруживаются признаки метастабильной "замороженности" неполярного состояния даже относительно той АСЭ-кой фазы, которая формируется в образце после устранения полевого воздействия. Двойной характер пиков на рисунке 20 означает обратимость индуцируемых полем АСЭ  $\rightleftharpoons$  СЭ-переходов. Об этом свидетельствует практически полный спад поляризации при уменьшении напряженности электрического поля до  $\sim 16$  кВ/см.

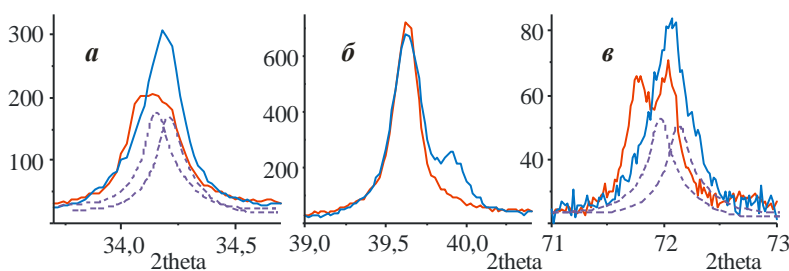


Рис.19 - Рефлексы  $(111)_{\text{cub}}$  (а),  $(200)_{\text{cub}}$  - (б) и  $(222)_{\text{cub}}$  - (в) керамики  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.515}\text{Sn}_{0.40}\text{Ti}_{0.08}\text{Nb}_{0.005}]\text{O}_3$  до (синие линии) и после (красные линии) приложения поля ( $T = 25^\circ\text{C}$ )

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 ( $E_{0\uparrow\text{FE}} \approx 50\text{кВ/см}$ ,  $E_{\uparrow\text{FE}} \approx 38\text{кВ/см}$ ) 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.

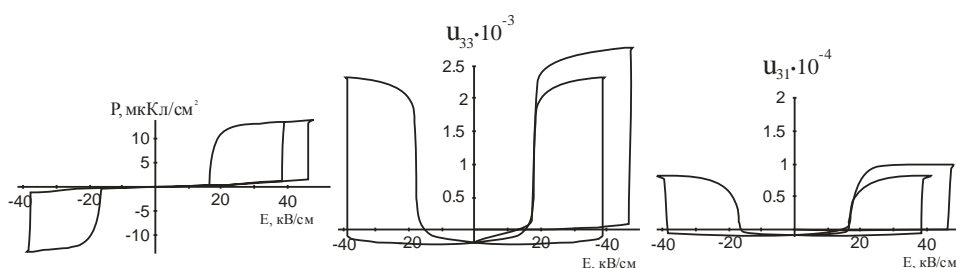


Рис.20 - Полевые зависимости поляризации (P), продольной и поперечной деформации ( $u_{33}$ ,  $u_{31}$ , соответственно) для керамики  $Pb[Zr_{0.54}Sn_{0.40}Ti_{0.055}Nb_{0.005}]O_3$

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. Структурные состояния системы все более "запаздывают" от состояния, отвечающего текущему значению температуры. Облегчить переход системы в равновесное состояние, можно устраняя пространственные неоднородности, путем формирования макроскопически однородной СЭ-кой доменной структуры.

В разделе 2.2.3 представлены результаты исследования макроскопических свойств в процессе индуцирования СЭ-кой фазы при комнатной температуре. Обсуждается также принципиальная возможность использования соответствующих материалов при разработке электромеханических преобразователей, а также устройств накопления и хранения энергии и электрокалорических твердотельных систем охлаждения.

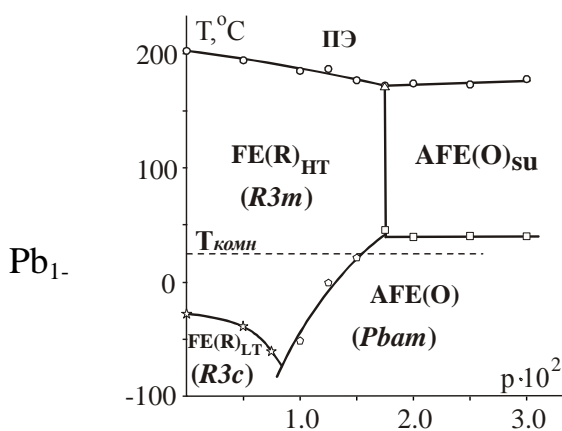


Рис.21 - Фазовая диаграмма системы  $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0.9}Mg_{(0.1+p)/3}Nb_{(0.2-p)/3}]O_3$

В разделе 2.3 описаны закономерности стабилизации АСЭ-ких и СЭ-ких фаз в системе цирконат-магнониобат свинца-лантана. В результате комплексных исследований структур, температурных и полевых переходов установлено, что в твердых растворах состава  $pLa_p[Zr_{0.9}Mg_{(0.1+p)/3}Nb_{(0.2-p)/3}]O_3$  при комнатных температурах с увеличением добавки  $La^{3+}$  (при одновременном изменении состава катионной кислородно-октаэдрической подрешетки)

стабилизируются высокотемпературная ромбоэдрическая СЭ-кая фаза  $FE(R)_{HT}$  (пр. гр.  $R3m$ ) и орторомбическая АСЭ-кая фаза

цирконата свинца  $AFE(O)_{su}$  (пр. гр.  $Pbam$ ) (рис.21). При  $T \leq -30^\circ C$  ( $0 \leq p \leq 0.008$ ) может быть получена фаза  $FE(R)_{LT}$ , а в интервале  $\sim 40^\circ C \leq T \leq T_C$  - фаза  $AFE(O)_{SU}$ , в которой удастся индуцировать полевые АСЭ  $\rightleftharpoons$  СЭ-переключения. Показано, что и в этой системе структурные особенности фазы  $AFE(O)_{SU}$  зависят от температурно-полевой предыстории её формирования. Причиной, провоцирующей появление такой фазы при слабом легировании цирконата свинца, по-нашему мнению, является пространственная неоднородность, свойственная магнониобату свинца. Показана возможность расширения температурного интервала существования фазы  $AFE(O)_{SU}$  при введении ионов лантана, что согласуется с литературными данными о его роли в таких системах.

### 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 имеет слабое тетрагональное искажение перовскитной ячейки и не является «*multicell*», так как не обнаруживает признаков сверхструктурного упорядочения.
3. Исходя из анализа мультиплетной структуры рефлексов  $(200)_{cub}$ ,  $(220)_{cub}$  и  $(222)_{cub}$  впервые установлено, что, так называемая *тетрагональная антисегнетоэлектрическая фаза* ( $AFE(T)$ ) системы ЦСТС имеет не тетрагональное, а, подобно низкотемпературной фазе цирконата свинца ( $AFE(O)_{LT}$ ), моноклинное искажение перовскитной ячейки. В этой же фазе впервые обнаружены сверхструктурные отражения, которые, предположительно, соответствуют орторомбической кристаллографической пространственной группе ( $AFE(O)_{SU}$ ).
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  $AFE(O)_{SU}$  впервые получена в легированной ионами лантана системе цирконат-магнониобат свинца, что расширяет возможности разработки эффективных материалов, способных к индуцированию полевых АСЭ  $\rightleftharpoons$  СЭ-переходов.

**Основные положения диссертационной работы опубликованы в  
следующих работах:**

1. Бикяшев, Э.А. Влияние электрического поля на фазовые переходы в твёрдых растворах  $Pb_{0,995}La_{0,005}[Zr_{0,9-y}Sn_{0,1}Ti_y]_{0,99875}O_3$  и  $Pb_{0,9975}[Zr_{0,895-y}Sn_{0,1}Ti_yNb_{0,005}]O_3$  [Текст] / Э.А.Бикяшев, Е.А.Решетникова, И.В.Лисневская, Т.Г.Лупейко., М.И.Толстунов // Неорг. мат. - 2009. - №5.- с.606-611.
2. 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. - №8. - с.990-995.
3. Решетникова, Е.А. Влияние донорной примеси  $La^{3+}$  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
- 4.Бикяшев Э.А. Влияние добавок  $La^{3+}$  на фазовые состояния 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. // 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  $Pb[Zr_{0,9}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,1}]O_3$  [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  $Pb_{1-p}La_p[Zr_{0,9}Mg_{(0,1+p)/3}Nb_{(0,2-p)/3}]O_3$  [текст] / Э.А. Бикяшев, М.И. Толстунов, И.О. Рюш, Е.А. Решетникова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2014. - V.78. - №8. - р.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] / М.И. Толстунов, Э.А. Бикяшев, Т.Г. Лупейко // Материалы конференции «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи». ИГУ г.Иркутск 23-26 мая 2013г, с.42- 43.