

На правах рукописи

СПИВАКОВ Александр Андреевич

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ
ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА
В РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2017

Работа выполнена в отделе аналитического приборостроения НИИ физики Южного федерального университета

*Научный
руководитель:*

кандидат технических наук
Сарычев Дмитрий Алексеевич
(Южный федеральный университет, НИИ физики, отдел аналитического приборостроения, заведующий)

*Официальные
оппоненты:*

доктор химических наук, профессор
Таланов Валерий Михайлович,
(Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, профессор кафедры общей химии и технологии силикатов)

кандидат физико-математических наук, ст. науч. сотр.
Головко Юрий Илларионович
(ИОНЦ РАН, отдел физики и астрономии, старший научный сотрудник лаборатории физики тонких сегнетоэлектрических плёнок)

*Ведущая
организация:*

Воронежский государственный технический университет

Защита диссертации состоится **22 марта 2017** года в **14.30** час на заседании диссертационного совета **Д212.208.05** (физико-математические науки, спец. **01.04.07**) в здании НИИ физики Южного федерального университета по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194 ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж, и на сайте ЮФУ: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/8b89fe96-8a23-4637-8914-afc5932db750/>

Автореферат разослан

« ____ » февраля 2017 года

Отзывы на автореферат диссертации (*укажите дату, **полностью** свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью и звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail и с нумерацией страниц*) с заверенной Вашей подписью и печатью организации, просим направлять в 2 экземплярах учёному секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по почте на адрес: 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате *.pdf* на e-mail: geguzina@sfedu.ru

Учёный секретарь диссертационного совета
Д212.208. 05 при ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Некоторые кристаллы, относящиеся к семейству перовскита, при изменении температуры или давления испытывают один фазовый переход или несколько фазовых переходов различной природы. Среди структурных превращений в перовскитах можно выделить три типа: 1) ян-теллеровские фазовые переходы, обусловленные коллективным «орбитальным» упорядочением; 2) фазовые переходы, при которых происходит смещение катионов A и B относительно кислородного каркаса, к которым относятся и сегнетоэлектрические переходы, вызывающие особый интерес к этому кристаллическому семейству, и 3) наиболее представительный класс переходов, связанный со смещением анионов, которые в первом приближении по отношению наблюдаемых смещений к межатомным расстояниям можно рассматривать как повороты (“*tilting*” – «тилтинг») октаэдров относительно кристаллографических осей кубического кристалла. В качестве примера «чистых» фазовых переходов указанных типов можно привести KCuF_3 , BaTiO_3 и SrTiO_3 , соответственно.

Во многих таких перовскитах проявляются, по меньшей мере, два из указанных типов неустойчивости кристаллической решётки, которые описываются различными параметрами порядка, и сосуществование различных фаз в этих кристаллах определяется их взаимодействием. Исследование взаимодействия параметров порядка, отличающихся по своей физической природе, является важным шагом на пути к пониманию структурных взаимодействий атомных подсистем, включающих в себя многоатомную кристаллическую решетку. Наиболее исследованными к настоящему времени являются фазовые состояния с наложением тилтинга и ян-теллеровских искажений решётки, систематизация которых выполнена в целом ряде работ, например в работах [1, 2]. Что касается сочетания тилтинга и «полярных атомных смещений», то наиболее яркими представителями являются BiFeO_3 и твёрдые растворы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Феррит висмута

исследован в огромном количестве работ, однако роль и взаимосвязь поляризации и «тилтинга» в этом соединении ещё предстоит описать как на кристаллографическом, так и на термодинамическом уровне. Такое описание достигнуто для системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ в серии теоретических работ [3, 4], в которых выполнен количественный анализ на основе модельного термодинамического потенциала. Особое место в этом ряду занимает система цирконат-титанат свинца, в которой на диаграмме ($x - T$) существует своеобразная фазовая граница между фазами с симметриями $R3m$ и $R3c$, на которой в сегнетоэлектрическом состоянии возникают повороты кислородных октаэдров. Поскольку твёрдые растворы системы цирконат-титанат свинца являются технологически значимыми материалами, которые находят широкое применение в различных отраслях электротехники, а также служат в качестве основы функциональных материалов, то важно определить условия возникновения и устойчивости его фазовых состояний, а также изучить фазовую диаграмму системы.

Цель работы: на основе кристаллографических оценок и термодинамического анализа с использованием полученных экспериментальных данных объяснить и количественно описать куполообразную границу между ромбоэдрическими фазами $R3m$ и $R3c$ на диаграмме ($x - T$) системы твёрдых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ и детализировать структуру фазовой диаграммы в области существования трёх фаз: $R3m$, $R3c$ и $Pbam$.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Выявить аномалии температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических и пирозлектрических характеристик твёрдых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в ромбоэдрической области и оценить взаимовлияние «поворота» кислородных октаэдров и полярных атомных смещений, ответственных за наблюдаемые структурные переходы.

2. Построить феноменологическую модель для цепочки фазовых переходов $O_h^1 \leftrightarrow R3m \leftrightarrow R3c$, описывающую особенности границ между фазами

$O_h^1 \leftrightarrow R3m$ и $R3m \leftrightarrow R3c$ на фазовой плоскости $x - T$, и провести количественное сравнение теоретических и экспериментальных результатов.

3. Установить особенности фазовых границ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в концентрационной области $x = 0,02 \dots 0,08$, содержащей фазы с симметриями $Pbam$, $R3m$ и $R3c$, на основе детальных исследований зависимостей пирозлектрических и диэлектрических характеристик от температуры и состава.

Научная новизна работы:

- показано, что при увеличении концентрации свинца в системе твёрдых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ на линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$ происходят изменения в характере температурных зависимостей пиротоков и диэлектрической проницаемости, свидетельствующие о наличии трикритической точки на этой линии.

- установлены факторы, которые определяют куполообразную форму фазовой границы $R3m \leftrightarrow R3c$: положительный вклад в термодинамический потенциал от взаимодействия между поляризацией и поворотом кислородных октаэдров; наличие трикритической точки на фазовой границе $O_h^1 \leftrightarrow R3m$ при $x \approx 0,1$ и уменьшение температуры, при которой происходит «поворот» октаэдров, с ростом концентрации титаната свинца;

- в рамках феноменологической модели построена теоретическая фазовая диаграмма системы твёрдых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в концентрационном интервале $x = 0,07 \dots 0,5$, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными ранее и в данной работе для интервала концентраций $x = 0,07 \dots 0,3$, а также с данными, полученными авторами других работ в интервале концентраций $x = 0,3 \dots 0,5$.

- на основе температурных зависимостей пирозлектрических и диэлектрических характеристик установлено, что на фазовой диаграмме системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в интервале концентраций $x = 0,07 \dots 0,08$ существует вертикальная граница между фазами $Pbam$ и $R3c$.

Практическая значимость определяется тем, что полученные результаты, объясняющие взаимодействия параметров порядка, описывающих сегнетоэлектрические фазовые переходы и переходы типа “*tilting*”, дают лучшее понимание структурных взаимодействий атомных подсистем в твёрдых растворах системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Выводы о взаимодействии этих параметров порядка могут послужить основой для анализа подобных взаимодействий в других активно исследуемых перовскитах и их твёрдых растворах, а уточнение границ устойчивости фаз в системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ имеет значение при создании новых практически значимых функциональных материалов.

Достоверность и обоснованность обусловлена использованием современных экспериментальных методов, тщательным подбором образцов, воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов, согласованием экспериментальных данных с теоретически рассчитанными и их непротиворечивостью с известными литературными данными.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Уменьшение температурного гистерезиса при фазовом переходе $R3m \leftrightarrow R3c$ при увеличении концентрации титаната свинца в системе $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ свидетельствует о наличии трикритической точки на этой границе при $x \approx 0,17$ и $T \approx 150$ °С, о чём свидетельствует изменение характера зависимостей динамического и квазистатического пиротоков от температуры.

2. Уменьшение степени локальной устойчивости аниона в структуре перовскитов $A^{2+}B^{4+}O_3$, установленное на основе модели катион - анионных связей, демонстрирует надёжную количественную корреляцию с наблюдаемыми фазовыми переходами типа “*tilting*”.

3. Положительный вклад в термодинамический потенциал от взаимодействия между поляризацией и «поворотом» кислородных октаэдров, приводит к подавлению фазового перехода типа “*tilting*” в присутствии

электрической поляризации, что в сочетании с уменьшением температуры данного перехода в отсутствие поляризации с ростом концентрации, приводит к куполообразной форме линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$.

4. При нагреве образцов твёрдых растворов $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $x = 0,06$ и $0,07$ наблюдается следующая последовательность обратимых фазовых переходов $Pbam \rightarrow R3c \rightarrow R3m$, а при $x = 0,08$ антисегнетоэлектрическая фаза $Pbam$ обнаруживается, что свидетельствует о существовании вертикальной фазовой границы на x - T диаграмме системы ЦТС.

Личный вклад автора. Автор совместно с научным руководителем сформулировал цель и задачи исследования. Автор **лично** проводил и участвовал в комплексных экспериментальных исследованиях диэлектрических и теплофизических свойств ТР системы в области фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$ и при малых концентрациях цирконата свинца, которые выполнялись на стендах, разработанных Захаровым Ю. Н. и Лутохиным А. Г. в лаборатории пироэлектрических и теплофизических исследований НИИ физики ЮФУ, рентгеноструктурные исследования были проведены в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий. Учитывая новые полученные экспериментальные данные и литературные данные о структуре фазовой диаграммы системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, автор применил подход на основе теории Ландау к теоретической интерпретации линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$, выполнив расчёты на основе теоретически и экспериментально обоснованного термодинамического потенциала. Автор непосредственно участвовал в апробации основных теоретических и экспериментальных результатов и в подготовке публикаций.

Работа выполнена при поддержке проектной части гос. задания Министерства образования и науки РФ № 3.1137.2014К. Особо автор благодарит за помощь в эксперименте Захарова Юрия Николаевича и проф. Сахненко Владимира Павловича - за теоретические консультации.

Апробация результатов: Основные результаты диссертации были представлены на Международном междисциплинарном симпозиуме

«Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (пос. Южный, 2013); XII Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии» (Москва, 2013); Научно-практической конференции «Миссия молодёжи в науке» (Ростов-на-Дону, 2014), Международной научно-практической конференции молодых учёных «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015) и Международном молодёжном симпозиуме «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (пос. Южный, 2016).

Публикации автора

Основные результаты и выводы диссертации опубликованы в 7 научных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и 4 статьях в сборниках материалов международных конференций. Список публикаций, снабжённых литерой А, представлен в конце автореферата.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, списков цитируемой литературы из 124 источников и опубликованных автором работ, изложенных на 99 страницах, включая 44 рисунка и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность проводимых в диссертации исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, представлены научная новизна, практическая значимость и достоверность основных результатов и выводов, а также приведены научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе представлен обзор результатов ранее описанных в литературе исследований системы твёрдых растворов цирконат-титанат свинца, а также крайних её компонентов PbZrO_3 и PbTiO_3 . Проводится анализ структуры и особенностей фазовой диаграммы системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и

методов её изучения. Подробно рассматривается линия фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$, её характерные особенности и известные экспериментальные данные, описывается текущее состояние основного вопроса исследования.

Во **втором** разделе описываются методики проведённых экспериментов и исследуемые образцы. Поскольку наличие примесей оказывает значительное влияние на диэлектрические и пирозлектрические свойства образцов, важным было подобрать наиболее «чистые» образцы. Были проведены рентгеноструктурные и диэлектрические исследования партий образцов, которые синтезировали при разных температурах спекания $T_{\text{сп1}} = 1173$; $T_{\text{сп2}} = 1200$ и $T_{\text{сп3}} = 1270$ °С. В результате установлено, что образцы, синтезированные при 1270 °С, не содержат посторонних примесей, обладают оптимальными диэлектрическими характеристиками, поэтому измерения проводили именно на этих образцах.

Третий раздел посвящён описанию результатов пирозлектрических исследований линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$ образцов твёрдых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервале концентраций $x = 0,07 \dots 0,3$. Рентгеноструктурные исследования в работе [5] показали, что по мере увеличения концентрации PbTiO_3 в этой системе постепенно уменьшается скачок объёма элементарной ячейки, соответствующий фазовому переходу $R3m \leftrightarrow R3c$, а в образце с $x = 0,16$ этот скачок уже отсутствует. Там же предположили, что в образцах с $x > 0,15$ данный фазовый переход является переходом первого рода, близким к переходу второго рода. Однако такое поведение может свидетельствовать о наличии трикритической точки на линии переходов $R3m \leftrightarrow R3c$.

Выполненные нами в работе [А7] измерения пиротоков в динамическом и квазистатическом режимах показали, что по мере увеличения концентрации титаната свинца происходит постепенное уменьшение и сглаживание максимумов пиротока в обоих режимах измерения (рис. 1), что свидетельствует о постепенном изменении характера данного фазового

перехода. Увеличение концентрации титаната свинца до $x = 0,18$ и выше приводит к тому, что максимумы в области фазового перехода $R3m \leftrightarrow R3c$ исчезают, а сам переход сопровождается возникновением возвышенного плато (рис. 2) на температурных зависимостях пиротока. В то же время измерения пиротоков при нагреве и охлаждении образцов позволило определить изменение температурного гистерезиса (рис. 3) с ростом концентрации x .

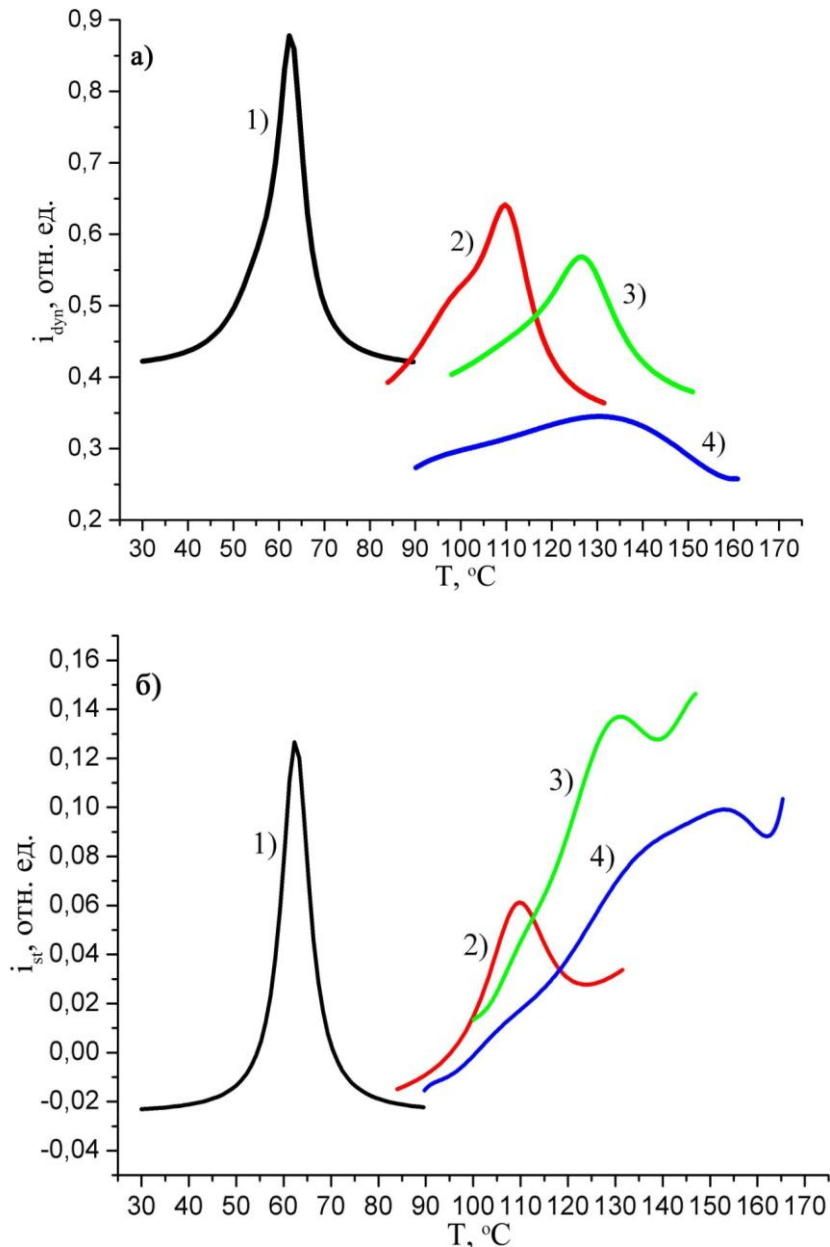


Рисунок 1 - Зависимости пиротоков, измеренных в динамическом (а) и квазистатическом (б) режимах: кривые 1 - 4 соответствуют концентрациям $x = 0,07$; $0,11$; $0,14$ и $0,16$

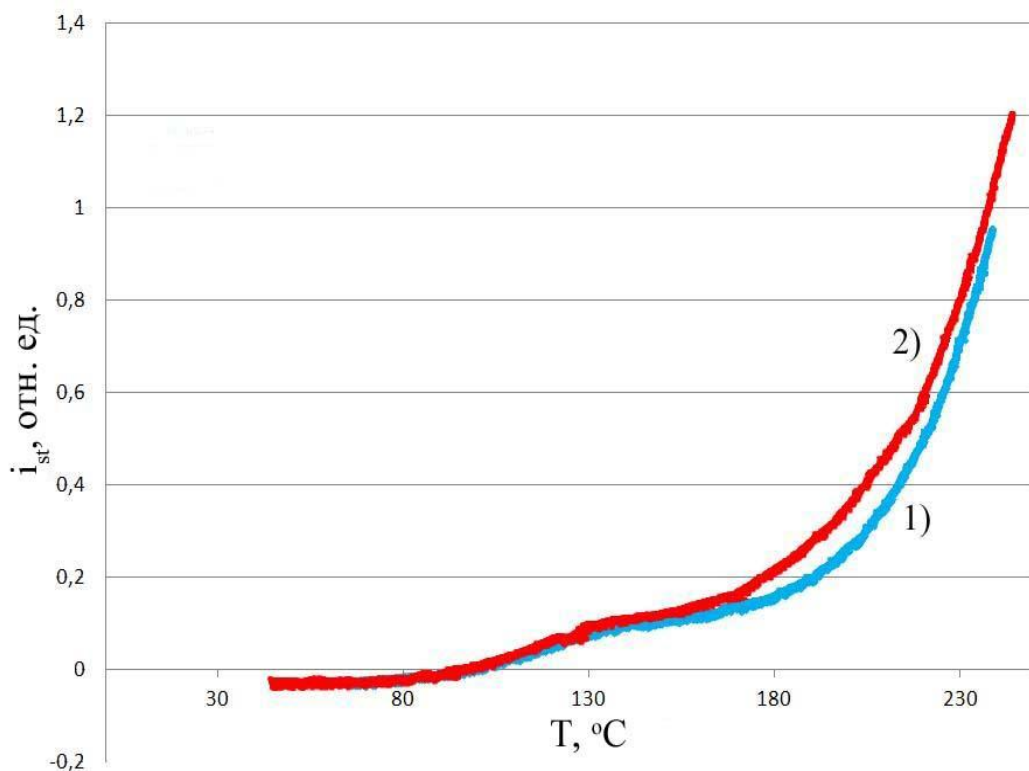


Рисунок 2 - Зависимости квазистатического пиротока в области фазового перехода $R3m \leftrightarrow R3c$ для образцов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $x=0,18$ (кривая 1) и $x=0,22$ (кривая 2)

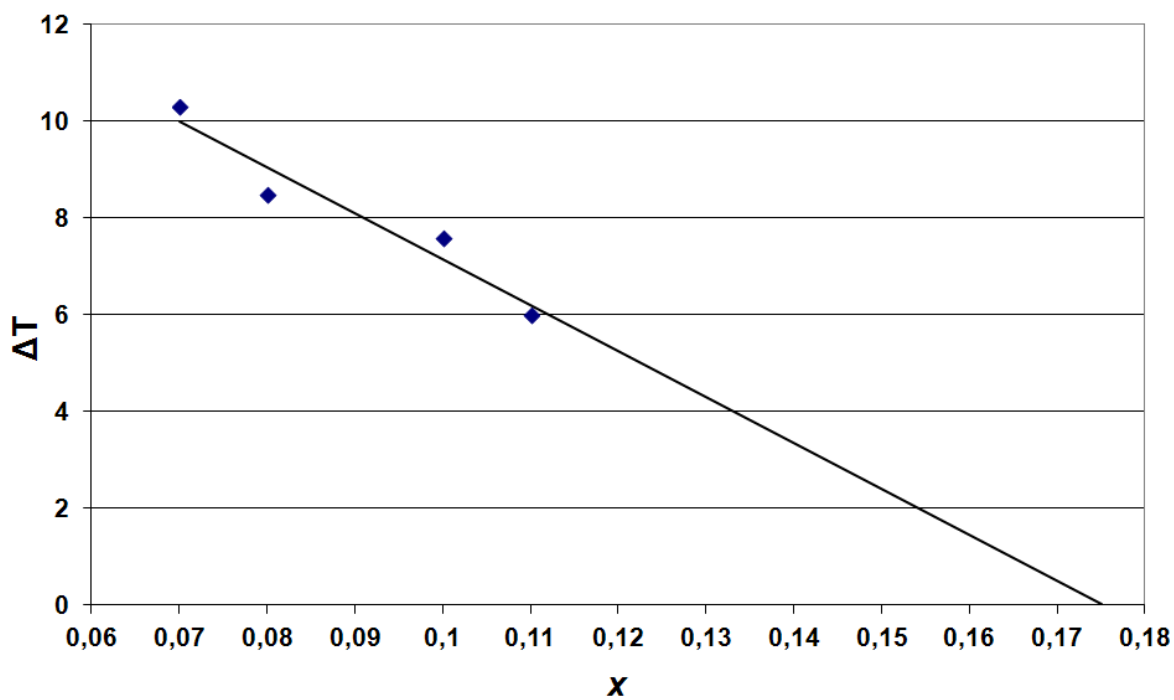


Рисунок 3 - Изменение температурного гистерезиса фазового перехода $R3m \leftrightarrow R3c$ по данным измерений квазистатического пиротока

Линейная экстраполяция полученных данных показывает, что значение ΔT стремится к нулю при концентрациях титаната свинца $x \approx 0,17$ (по данным измерений пиротока в динамическом режиме это значение равно 0,168, а по данным измерений пиротока в квазистатическом режиме - 0,175). Таким образом, на основании изложенного выше и результатах нашей работы [А7] было сформулировано *первое* положение, выносимое на защиту.

В **четвёртом** разделе представлены результаты диэлектрических исследований линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3m$ и $R3m \leftrightarrow R3c$ в интервале $x = 0,07 \dots 0,3$, а также приводится кристаллографический анализ склонности кристаллической решётки перовскитов к неустойчивости типа “*tilting*” и в рамках феноменологической теории Ландау проводится анализ взаимовлияния поляризации и «поворота» кислородных октаэдров в твёрдых растворах системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$.

Результаты диэлектрических исследований показали, что в твёрдых растворах системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с низким содержанием титаната свинца $x = 0,07 \dots 0,12$ наблюдается явно выраженный скачок обратной диэлектрической проницаемости. Однако по мере увеличения концентрации x этот скачок постепенно сглаживается и в образце с $x = 0,18$ уже не наблюдается. Изменение характера фазового перехода и тот факт, что температурный гистерезис исчезает в интервале $x = 0,15 \dots 0,18$, подтверждают описанные выше данные пироэлектрических исследований о наличии трикритической точки на линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$.

Прежде чем перейти к непосредственному анализу взаимодействия «поворота» кислородных октаэдров и «полярных атомных смещений» в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ нами был выполнен кристаллографический анализ [А 5], позволяющий оценить склонность кристаллической решётки перовскитов к неустойчивости типа “*tilting*”. Оценки локальной стабильности иона кислорода в элементарной ячейке перовскита и степень её корреляции с «вращением» кислородных октаэдров были выполнены на основании

представления о квазиупругих катион - анионных связях, которые были введены в работах [6, 7]. Рассмотрим (рис. 4) квазиупругие взаимодействия аниона X с ближайшими катионами A и B . Возвращающая сила F , возникающая при смещении аниона на ΔS в плоскости $(0, 1, 0)$ может быть записана в виде суммы следующих трёх слагаемых:

$$F_1 = -2k_A \Delta S; F_2 = -2k_A \left(1 - \frac{l_A}{L}\right) \Delta S; F_3 = -2k_B \left(1 - \frac{l_B}{L'}\right) \Delta S \quad (1)$$

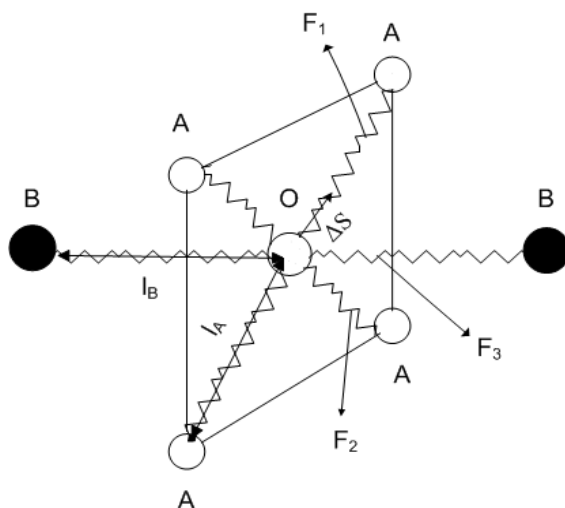


Рисунок 4 - Взаимодействие аниона с ближайшими катионами A и B в структуре типа перовскита

В выражениях (1) $L = a/\sqrt{2}$; $L' = a/2$, где a – параметр приведённой кубической ячейки, l_A и l_B – длины ненапряжённых катион - анионных связей, k_A и k_B - коэффициенты жёсткости, для которых в соответствии с [6, 7] принято $k_A = n_A \gamma / 4$; $k_B = n_B \gamma$, где n_A , n_B – валентности катионов A и B , соответственно, γ – константа, величина которой для перовскитов $\gamma \approx 70$ Н/м. Учитывая выражения для L , L' , k_A и k_B можно записать:

$$F = -k \Delta S = -\gamma \Delta S \left[\frac{n_A}{2} + \frac{n_A}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{2} l_A}{a}\right) + 2n_B \left(1 - \frac{2l_B}{a}\right) \right] \quad (2)$$

Тогда с учётом того, что параметр ячейки в такой модели может быть вычислен как $a = \frac{\sqrt{2} n_A l_A + 2 n_B l_B}{n_A + n_B}$, окончательно для величины k/γ получаем

$$\frac{k}{\gamma} = \frac{\sqrt{2}(n_A + 3n_B)l_A - 4n_B l_B}{2(\sqrt{2}n_A l_A + 2n_B l_B)} n_A, \quad (3)$$

В таблице 1 представлены отношения k/γ , полученные по выражению (3) для отдельных перовскитов $A^{2+}B^{4+}O_3$.

Таблица 1 - Значение величины k/γ для перовскитов $A^{2+}B^{4+}O_3$ и температура, T , фазового перехода типа “tilting” для них

Соединение	BaTiO ₃	PbTiO ₃	BaSnO ₃	BaZrO ₃	SrTiO ₃
k/γ	1,09	1,00	1,00	0,95	0,96
T, K	-	-	-	-	110
Соединение	SrMoO ₃	PbHfO ₃	PbZrO ₃	SrZrO ₃	CaTiO ₃
k/γ	0,92	0,89	0,87	0,82	0,83
T, K	266	484	506	1443	1634

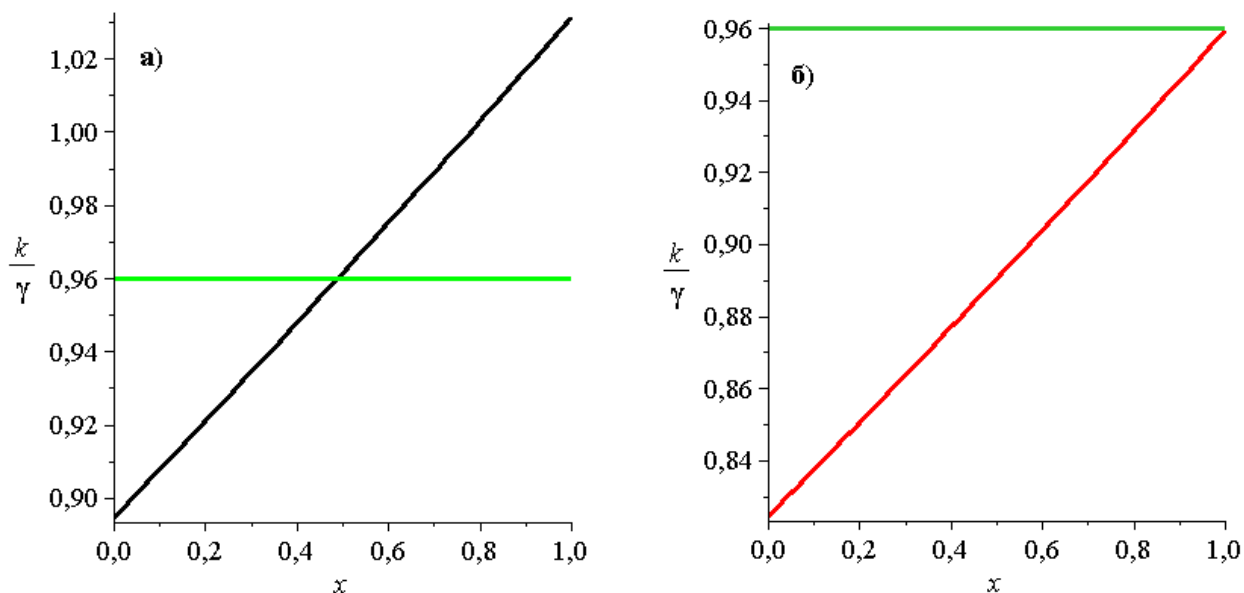


Рисунок 5 - Зависимость k/γ от концентрации для твёрдых растворов систем цирконата-титаната свинца (а) и цирконата-титаната стронция (б)

Положительные значения величины k/γ отражают локальную устойчивость аниона в структуре перовскита. Тем не менее, как отмечалось нами в работе [A5], выявляется чёткая зависимость между стабильностью иона кислорода в элементарной ячейке перовскита и наблюдаемыми фазовыми переходами типа “*tilting*”. Высокие значения k/γ соответствуют устойчивости решётки к «поворотам» октаэдров, в то время как при $k/\gamma \leq 0,96$ соответствующие соединения $A^{2+}B^{4+}O_3$ испытывают фазовый переход типа “*tilting*”.

Для примера нами был выполнен анализ появления «тилтинга» в системах твёрдых растворов цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ и цирконата-титаната стронция $SrZr_{1-x}Ti_xO_3$, который показал, что в этих системах твёрдых растворов фазовые переходы типа “*tilting*” должны наблюдаться до концентрации $x = 0,5$ для $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, а в $SrZr_{1-x}Ti_xO_3$ указанный тип переходов должен наблюдаться во всём интервале концентраций, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований в работах [8, 9] фазовых диаграмм этих систем. Этот анализ позволил сформулировать **второе** научное положение, выносимое на защиту.

Далее, на основании термодинамической теории, мы даём интерпретацию фазовой границы $R3m \leftrightarrow R3c$ на основе полученных экспериментальных и известных литературных данных. Термодинамический потенциал, позволяющий провести анализ взаимодействия поляризации с параметром порядка, описывающим «повороты» кислородных октаэдров, имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi(T, x, P, \eta) = & \frac{\alpha_1}{2} P^2 + \frac{\alpha_2}{4} P^4 + \frac{\alpha_3}{6} P^6 + \frac{A_1}{2} \eta^2 + \\ & + \frac{A_2}{4} \eta^4 + \frac{A_3}{6} \eta^6 + \frac{\delta}{2} \eta^2 P^2 + \frac{\gamma}{2} \eta^4 P^2 \end{aligned} \quad (4)$$

где α_i , A_i ($i = 1, 2, 3$), δ и γ феноменологические коэффициенты. То, что появляющиеся в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ фазы характеризуются отношениями

между компонентами параметров порядка $P_x = P_y = P_z = P$ и $\eta_x = \eta_y = \eta_z = \eta$ позволяет рассматривать оба параметра порядка как однокомпонентные.

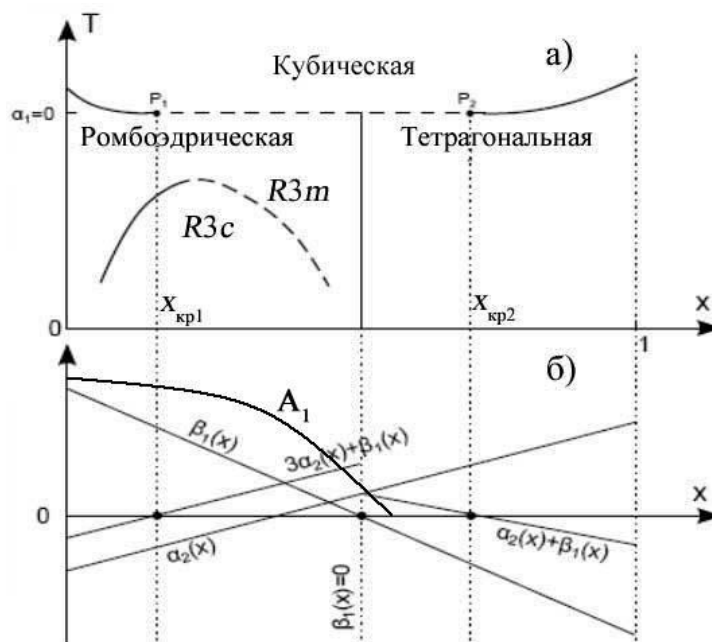


Рисунок 6 - Схематическая фазовая диаграмма системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (а), отражающая её основные особенности, где сплошные и пунктирные линии обозначают фазовые переходы первого и второго рода, соответственно, и схематические зависимости некоторых феноменологических коэффициентов термодинамического потенциала (4) от концентрации x (б)

Фазовые диаграммы, которые получаются из анализа потенциала (4) в плоскости (α_1, A_1) при определённых соотношениях между другими коэффициентами, которые были рассмотрены постоянными, изучались в работе [10]. В нашем случае для коэффициентов термодинамического потенциала использовались аппроксимации, полученные на основе наших экспериментальных и литературных данных, а также выполненных нами оценках. Так, экспериментальные данные [5, 11] свидетельствуют о существовании двух критических точек на линии, отделяющей ромбоэдрическую и тетрагональную фазы от кубической (рис. 6), что требует $3\alpha_2 + \beta_1 < 0$ и $\alpha_2 + \beta_1 < 0$ при $x < x_{кр1}$ и $x > x_{кр2}$ (см. рис. 6, б), соответственно.

Выполненный нами в работе [A1] анализ позволяет предположить монотонное уменьшение температуры фазового перехода типа “tilting” с

ростом концентрации титаната свинца. В то же время имеются надёжные экспериментальные данные [12] свидетельствующие о том, что в сегнетоэлектрическом состоянии при комнатной температуре угол поворота октаэдра монотонно уменьшается с ростом концентрации. Выше изложенное позволяет сделать правдоподобное заключение о том, что температура гипотетического фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}c$ в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ уменьшается с ростом x .

Основываясь на этом факте для коэффициента термодинамического потенциала A_1 мы можем предположить зависимость от температуры и концентрации (см. рис. 6, б) в следующем виде: $A_1 = A_{1T}T + A_{1x}x^4 + A_{10}$ с условиями $A_{1T} > 0, A_{1x} > 0, A_{10} < 0$. Коэффициент α_1 , зависящий от температуры и концентрации, имеет вид: $\alpha_1 = \alpha_{10}(T - T_p(1 + k_p x))$. Коэффициент α_2 зависит только от концентрации и с ростом x изменяется от отрицательных к положительным значениям при $x = x_{kp1}$, то есть $\alpha_2 = \alpha_{20}(x - x_{kp1})$, что обеспечивает изменение рода фазового перехода $Pm\bar{3}m \leftrightarrow R\bar{3}m$ с первого на второй в трикритической точке x_{kp1} .

Равновесные значения параметров порядка определяются из уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial P} = P(\alpha_1 + \alpha_2 P^2 + \alpha_3 P^4 + \delta \eta^2 + \gamma \eta^4) = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = \eta(A_1 + A_2 \eta^2 + A_3 \eta^4 + \delta P^2 + 2\gamma P^2 \eta^2) = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Поскольку уравнение, определяющие линию фазового перехода в фазу $R\bar{3}c$ с $P \neq 0, \eta \neq 0$, полученное на основе системы (5), слишком громоздко, мы используем численные расчёты, опирающиеся на экспериментальные данные. Нижеперечисленные коэффициенты приводят к фазовой диаграмме (рис. 7): $T_p = 460,2; k_p = 0,8; A_{10} = -487; A_{1T} = 1; A_{1x} = 4972,8; \alpha_{10} = 31,7; \alpha_{20} = 822; \alpha_3 = 1; A_2 = 6,17; A_3 = 1; \delta = 2$ и $\gamma = -0,06$.

Выполненный анализ и результаты работ [A1, A2 и A6] показывают, что факторами, которые определяют куполообразную форму фазовой границы

$R3m \leftrightarrow R3c$ являются: положительный вклад в термодинамический потенциал от взаимодействия между поляризацией с поворотом кислородных октаэдров; наличие трикритической точки на фазовой границе $O_h^1 \leftrightarrow R3m$ при $x \approx 0,1$ и уменьшение температуры, при которой происходит «поворот» октаэдров, с ростом концентрации титаната свинца.

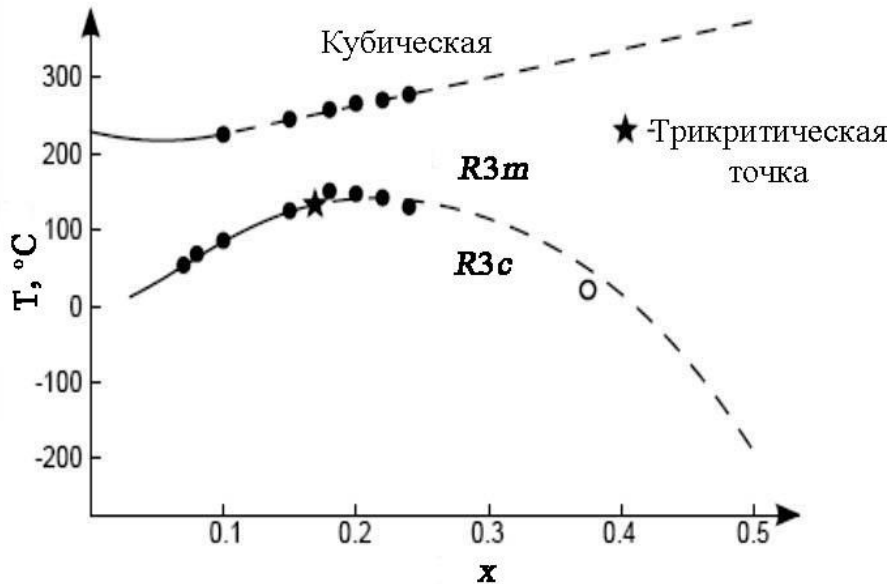


Рисунок 7 - Фазовая диаграмма твёрдых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в интервале концентраций $x = 0,07 \dots 0,5$, полученная на основе анализа потенциала (4), где чёрные точки соответствуют экспериментальным данным, полученным нами; сплошные и пунктирные линии обозначают фазовые переходы первого и второго рода, соответственно, и построены в соответствии с феноменологической моделью; знак звезды означает трикритическую точку на линии фазовых переходов $R3m \leftrightarrow R3c$, а незакрашенная точка – экспериментальные данные из работы [12]

Таким образом, на основании выполненных в работе оценок относительно особенностей возникновения неустойчивости типа «tilting» в системе $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ и ранее установленных экспериментальных данных удалось получить теоретическую фазовую диаграмму, обеспечивающую хорошее согласование с экспериментальными данными и правильно воспроизводящую критические точки на линиях фазовых переходов

$Pm\bar{3}m \leftrightarrow R3m$ и $R3m \leftrightarrow R3c$. На основании сделанных выводов и полученных результатов сформулировано **третье** положение, выносимое на защиту.

В пятом разделе приведены результаты пирозлектрических и диэлектрических исследований твёрдых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в концентрационном интервале $x = 0,02 \dots 0,08$. Эти исследования показали, что в интервале концентраций $x = 0,02 \dots 0,05$ в системе ЦТС наблюдается два фазовых перехода $Pbam \leftrightarrow R3m$ и $R3m \leftrightarrow Pm\bar{3}m$, что согласуется и с ранее выполненными экспериментальными исследованиями.

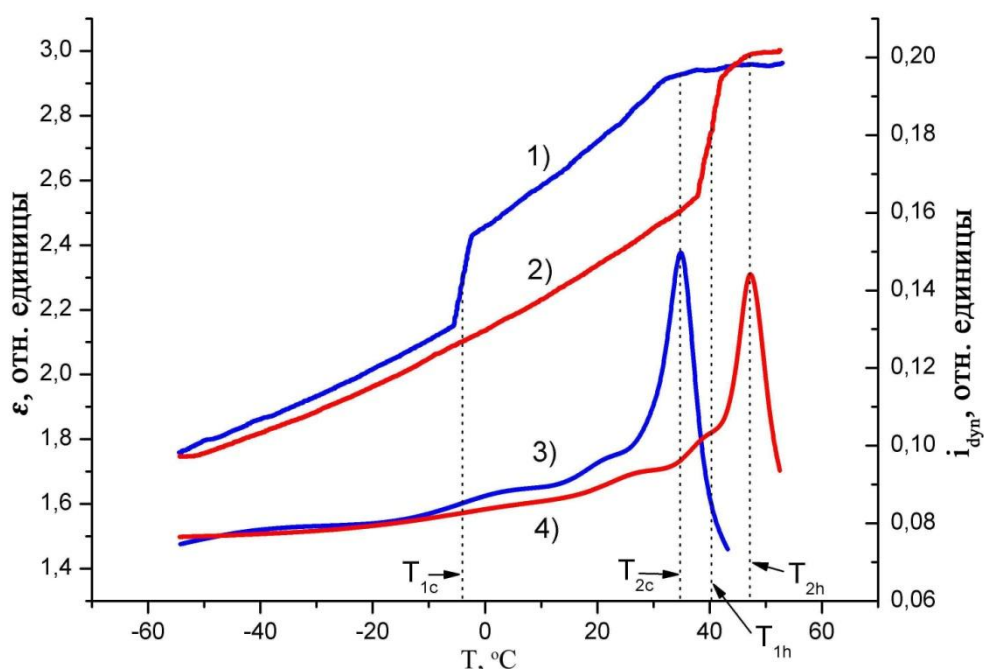


Рисунок 8 - Температурные зависимости для состава с $x = 0,06$ диэлектрической проницаемости при охлаждении (кривая 1), нагреве (кривая 2) и динамического пиротока $i_{dyn}(T)$ при охлаждении (кривая 3) и нагреве (кривая 4)

В то же время диэлектрические и пирозлектрические исследования образцов с $x = 0,06$ и $0,07$ показали, что при нагреве и охлаждении образцов осуществляется следующая последовательность обратимых фазовых переходов (рис. 8): сначала происходит фазовый переход из антисегнетоэлектрической фазы $Pbam$ в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу с симметрией $R3c$, который проявляется в ярко выраженном скачке диэлектрической проницаемости при температуре

$T_{1h} \approx 40$ °С для состава с $x = 0,06$ и $T_{1h} \approx 50$ °С - для состава с $x = 0,07$. Затем наблюдается фазовый переход между двумя ромбоэдрическими фазами $R3c \rightarrow R3m$, который сопровождается пиком на зависимости пиротока в динамическом режиме измерения, при этом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости аномалия при данном переходе не наблюдается. Отсутствие данного фазового перехода в образце с $x = 0,08$ свидетельствует о наличии вертикальной границе между фазами $Pbam$ и $R3c$, которая должна находиться в интервале $x = 0,07 \dots 0,08$.

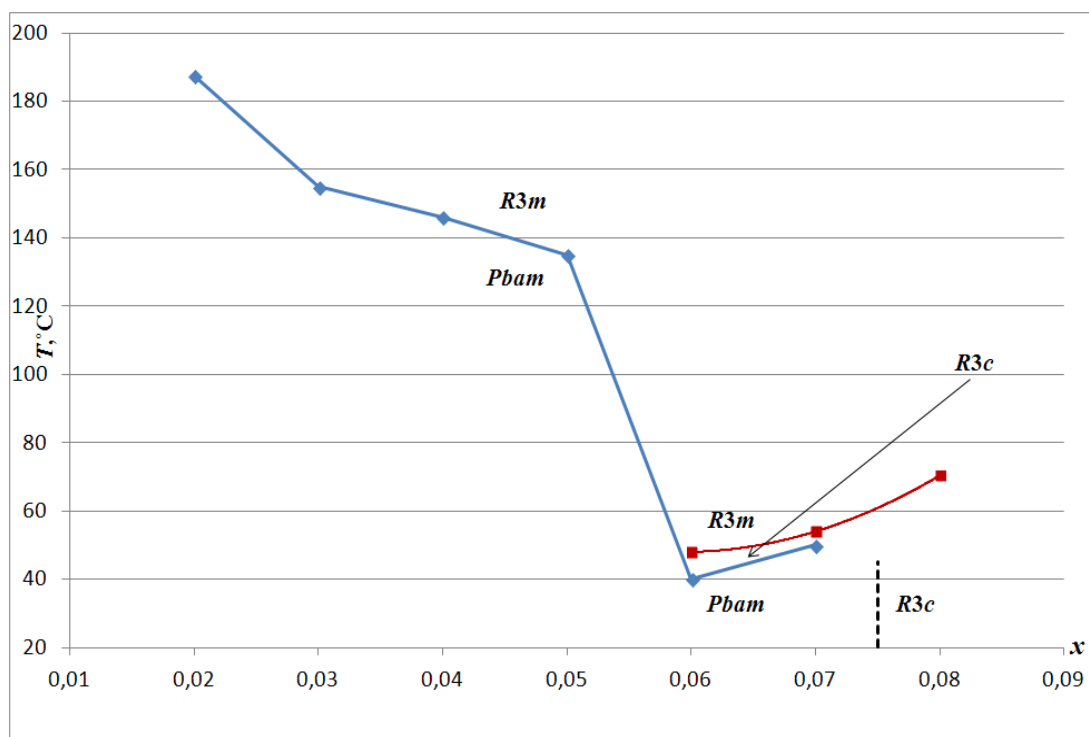


Рисунок 9 - Фазовая диаграмма твёрдых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в интервале $x = 0,02 \dots 0,08$, полученная при нагреве образцов

Выполненные исследования позволили построить в работе [A3] фазовую диаграмму (рис. 9) твёрдых растворов системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ в интервале концентраций $x = 0,02 \dots 0,08$. При этом область концентраций $0,06 \leq x \leq 0,07$ является областью, в которой проявляются три характерные для всего семейства перовскита неустойчивости исходной кубической решётки, существующие в чистом $PbZrO_3$ [13] в виде сложного конденсата. Описанные результаты и выводы позволили сформулировать *четвёртое* научное положение, выносимое на защиту.

Заключение содержит в себе список основных результатов и выводов, полученных в ходе выполнения работы, которые можно сформулировать следующим образом:

1. Установлено, что в образцах твёрдых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с $x = 0,06$ и $0,07$ происходит фазовый переход из антисегнетоэлектрической фазы с симметрией $Pbam$ в сегнетоэлектрическую с симметрией $R3c$, который фиксируется как при нагреве, так и при охлаждении образцов.

2. На основании пирозлектрических и диэлектрических измерений установлено, что в керамике твёрдых растворов системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ существует область концентраций $x = 0,06 \dots 0,07$, в которой проявляются три характерные для всего семейства перовскита неустойчивости исходной кубической решётки: возникновение антисегнетоэлектрических смещений катионов, приводящее к фазе $Pbam$ в чистом PbZrO_3 и твёрдых растворах с $x < 0,06$; «поворот» кислородных октаэдров, приводящий к ромбоэдрическим искажениям решётки, приобретающей симметрию $R3c$ и появление собственно сегнетоэлектрических фаз, в частности, ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы с симметрией $R3m$.

3. Показано, что факторами, определяющими куполообразную форму фазовой границы между фазами $R3m$ и $R3c$, являются положительный вклад в термодинамический потенциал от взаимодействия между поляризацией с поворотом кислородных октаэдров; наличие трикритической точки на фазовой границе $O_h^1 \rightarrow R3m$ при $x \approx 0,1$ и уменьшение температуры, при которой происходит «поворот» октаэдров, с ростом концентрации титаната свинца.

4. В рамках феноменологической модели построена теоретическая фазовая диаграмма системы твёрдых растворов $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в концентрационном интервале $x = 0,07 \dots 0,5$, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в диссертации для интервала концентраций $0,07 < x < 0,3$, а также с литературными данными.

5. Показано, что антисегнетоэлектрическая фаза в ЦТС присутствует вплоть до $x = 0,07$, но в составе с содержанием титаната свинца $x = 0,08$ антисегнетоэлектрическая фаза отсутствует, что свидетельствует о существовании вертикальной границы между фазами $Pbam$ и $R3c$, расположенной в интервале концентраций $x = 0,07 \dots 0,08$.

6. Анализ модельного термодинамического потенциала показал, что при фазовых переходах второго рода должно наблюдаться скачкообразное изменение диэлектрической восприимчивости в направлении спонтанной поляризации при любых структурных и магнитных фазовых переходах в сегнетоэлектрическом состоянии.

7. На основании пироэлектрических исследований установлено, что в керамических образцах твёрдых растворов системы ЦТС по мере увеличения концентрации $PbTiO_3$ происходит изменение характера фазового перехода на линии $R3c \leftrightarrow R3m$: в интервале $0,07 < x < 0,12$ наблюдается явно выраженный максимум пиротоков, то при более высоких концентрациях этот максимум постепенно сглаживается, а при концентрациях $x > 0,16$ он исчезает, а в области фазового перехода $R3m \leftrightarrow R3c$ вместо него появляется возвышенное плато, а о мере увеличения концентрации титаната свинца постепенно исчезает температурный гистерезис. Всё это свидетельствует о том, что на линии фазовых переходов $R3c \leftrightarrow R3m$ имеется трикритическая точка.

8. На основе модели катион - анионных связей установлена количественная корреляция между уменьшением степени локальной устойчивости аниона в структуре перовскитов $A^{2+}B^{4+}O_3$ и наблюдаемыми в данных соединениях фазовыми переходами типа “*tilting*”.

Список цитируемой литературы

1. Carpenter, M. A. Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn-Teller transitions in ABX_3 perovskites. I. Theory / M. A. Carpenter and C. J. Howard // Acta Cryst. B – V.65 – P. 134-146.

2. Carpenter, M. A. Symmetry rules and strain/order-parameter relationships for coupling between octahedral tilting and cooperative Jahn-Teller transitions in ABX_3 perovskites. II. Application / M. A. Carpenter and C. J. Howard // *Acta Cryst. B* – V.65 – P. 147-159.

3. Shirokov, V.B. Concentration phase diagram of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ solid solutions / V.B. Shirokov, V.I. Torgashev, A.A. Bakirov, V.V. Lemanov // *Phys. Rev. B* -2006 - V. 73 – P. 104116 (1 - 7).

4. Shirokov, V.B. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films / V.B. Shirokov, Y.I. Yuzyuk, B. Dkhil, V.V. Lemanov // *Phys. Rev. B* – 2009 – V. 79 – P. 144118 (1-9).

5. Ерёмкин, В. В. Фазовые переходы в системе твёрдых растворов цирконата-титаната свинца / В. В. Ерёмкин, В. Г. Смотряков, Е.Г. Фесенко // *ФТТ* – 1989 - Т. 31 - С. 156-161.

6. Сахненко, В. П. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита / В. П. Сахненко, Е. Г. Фесенко, А. Т. Шуваев, Е. Т. Шуваева, Г. А. Гегузина // *Кристаллография*. – 1972 - Т. 17 - С. 316 - 322.

7. Гегузина, Г. А. Расчёт системы длин ненапряжённых межатомных связей для перовскитоподобных структур / Г. А. Гегузина, Н. В. Дергунова, В. П. Сахненко, Е. Г. Фесенко // *Научная мысль Кавказа* – 2002 – Приложение, Спецвыпуск – С. 13 - 23.

8. Cordero, F. Elastic Properties and Enhanced Piezoelectric Response at Morphotropic Phase Boundaries / F. Cordero // *Materials*–2015- V.8–P. 8195-8245.

9. McKnight, R. E. A. Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: II. The strontium zirconate–titanate $Sr(Zr,Ti)O_3$ solid solution series / McKnight R. E. A., B. J. Kennedy, Q. Zhouand, M. A. Carpenter // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2009 - V. 21 - P. 015902-1 - 015902-12.

10. Гуфан, Ю. М. К теории фазовых переходов, описываемых двумя параметрами порядка / Ю. М. Гуфан, Е. С. Ларин // *Физика твёрдого тела*. – 1980 - Т 22 - С. 463-471.

11. Rossetti Jr., G. A. Calorimetric Investigation of Tricritical Behavior in Tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ / G. A. Rossetti Jr. and A. Navrotsky // J. Solid State Chem. – 1999. – V. 144 – P. 188 - 196.

12. Corkery, D. L. A neutron diffraction investigation into the rhombohedral phases of the perovskite series $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / D. L. Corkery, A. M. Glazer, R. W. Whatmore, A. Stallard and F. Fauth // J. Phys.: Condens. Matter – 1998. - V. 10 - P. 6251–6269.

13. Cochran, W. Structure and dynamics of perovskite-type crystals / W. Cochran, A. Zia // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V. 25 - P. 273 - 283.

Список публикаций автора

A1. **Spivakov, A. A.** Interrelation of ferroelectricity and tilting in perovskites using the phase transitions in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ as an example / A.A. Spivakov, Yu.N. Zakharov, N.V. Ter-Oganessian, A.G. Lutokhin, E.M. Panchenko, V.P. Sakhnenko. // Solid State Sciences – 2015 - V. 40. - P. 105-110.

A2. **Спиваков, А. А.** Фазовые переходы $R3m - R3m - R3c$ в твёрдом растворе $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ / А.А. Спиваков, Е.М. Панченко, Д.А.Сарычев, Ю.Н. Захаров // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки – 2013 - №5 - С. 49-52.

A3. **Спиваков, А.А.** Особенности структурных превращений в сегнетоэлектрической керамике $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС) при $x \leq 0,08$ / А.А. Спиваков, Ю.Н. Захаров, Е.М. Панченко, А.Г. Лутохин // Письма о материалах – 2013 - Т. 3 - №4 - С. 312-314.

A4. **Спиваков, А. А.** Особенности диэлектрических свойств при фазовых переходах второго рода между сегнетоэлектрическими фазами, описываемых разными параметрами порядка / А.А. Спиваков // Труды пятого международного молодёжного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)», с 12 по 15 сентября 2016 г., Т. 2 - С. 181-183.

А5. Спиваков, А. А. Взаимосвязь между локальной устойчивостью кислорода в элементарной ячейки перовскита и фазовых переходов типа «tilting» / А.А. Спиваков // Материалы международной научно-практической конференции молодых ученых стран БРИКС «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития», Т. 2, секция «Современные технологии: наноматериалы, энергоэффективность, IT – важнейший вектор развития стран БРИКС», Ростов-на-Дону, 24-26 сентября 2015 г. - С. 168 - 171.

А6. Спиваков, А. А. Особенности фазовой границы $R3m-R3c$ твёрдого раствора $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ по данным диэлектрических измерений / А. А. Спиваков, Ю.Н. Захаров, Е.М. Панченко // Труды междунар. симп. «Порядок, беспорядок и свойства оксидов 16», 7 по 12 сентября 2013 г., Ч. 2 - С. 121-125.

А7. Захаров, Ю. Н. Особенности фазовой границы $R3m \leftrightarrow R3c$ в системе ЦТС по данным пирозлектрических измерений / Захаров Ю. Н., Лутохин А. Г., **Спиваков А. А.** // Труды XII Междунар. заочной научно-практической конф. «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии», Москва, 24 декабря 2013 г. - С. 41 - 45.