

На правах рукописи

Bogdanov

Богданов Александр Иванович

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ
НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В ЦИРКОНАТЕ-ТИТАНАТЕ СВИНЦА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск-2017

**Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном
Учреждении Науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН**

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук, Мысовский Андрей Сергеевич

Официальные оппоненты: Втюрин Александр Николаевич, д.ф.-м.н., ст. науч. сотр.,
Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН (ИФ СО РАН), гл. науч. сотр.

Базаров Баир Гармаевич, д.ф.-м.н., доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН), вед. науч. сотр.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Защита состоится «07» февраля 2018 года в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» и на сайте: <http://isu.ru>.

Автореферат разослан _____ 201_ г. Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации) просьба высылать по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20; ученому секретарю диссертационного совета Д 212.074.04 Гаврилюку А.А., e-mail: zubr@api.isu.ru.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.074.04
д.ф.-м.н., доцент

Гаврилюк А.А.

Общая характеристика работы

Объект исследования – цирконат-титанат свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT – представляет собой твердый раствор цирконата (PbZrO_3 , PZ) и титаната (PbTiO_3 , PT) свинца со структурой перовскита. Прототип структуры перовскита дается кубической кристаллической решеткой, в которой А-катионы (Pb) занимают позиции в углах элементарного куба, В-катион (Zr либо Ti) находится в его центре, а анионы (O) располагаются на гранях куба и образуют октаэдры вокруг В-катионов. Отклонения положений ионов от высокосимметричных позиций при температуре ниже точки Кюри приводят к установлению в цирконате-титанате свинца спонтанной поляризации. PZT и сходные материалы $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) обладают исключительными пьезоэлектрическими характеристиками и имеют первостепенное значение для современной электронной индустрии и других высокотехнологичных приложений. Наибольший интерес в промышленности вызывает цирконат-титанат свинца так называемого *морфотропного* состава – на фазовой диаграмме это область с приблизительно равным содержанием PbZrO_3 и PbTiO_3 – здесь пьезоэлектрические показатели материала достигают своего пика [1].

Богатая история изучения и технологического применения цирконата-титаната свинца началась в 1950-х гг. [2, 3], однако энтузиазм ученых, исследующих этот материал, не угасает и по сей день. Основная причина этого – сложность атомного строения цирконата-титаната свинца: в этом материале ионы Zr, Ti случайным образом занимают позиции В-катионов перовскитной структуры, что ликвидирует трансляционную инвариантность кристалла и способствует осуществлению огромного разнообразия атомных конфигураций на локальном уровне. Как следствие, атомная структура цирконата-титаната свинца на протяженных участках фазовой диаграммы остается дискуссионной: фазовый состав PZT в широком интервале содержаний PbTiO_3 подгоняется с помощью конкурирующих моделей [4, 5]; дифракционные эксперименты указывают на сильную структурную неоднородность цирконата-титаната свинца [6], говорят о сосуществовании в материале дальнего и ближнего упорядочения ферроэлектрических смещений [7, 8], эксперименты по определению доменной структуры поликристаллических образцов выявляют присутствие кристаллитов различных сингоний в том числе и в границах одного зерна [9]; наконец, сегодня в научной литературе практически отсутствуют данные о каком-либо упорядочении в расположении Zr и Ti в PZT. Между тем, коль скоро

особенности распределения В-катионов являются ключевым аспектом структуры цирконата-титаната свинца, их влияние на пьезоэлектрические характеристики материала должно быть определяющим.

Актуальность данной работы связана с необходимостью расшифровки структуры цирконата-титаната свинца на локальном уровне. Всеобъемлющая, непротиворечивая информация о структуре материала позволила бы выяснить природу его удивительных функциональных свойств. Установление атомной структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца является целью настоящего исследования.

Задачи, поставленные в работе, формулируются следующим образом. Во-первых, с помощью теоретических методов (теория функционала плотности) рассчитать геометрические параметры возможных локальных структур цирконата-титаната свинца; во-вторых, реализовать алгоритм анализа локальной структуры и фазового состава керамики PZT, который использует информацию, получаемую из первых принципов; в-третьих, применить этот алгоритм к исследованию атомной структуры и фазового состава экспериментальных образцов цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с $x = 0.3, 0.4, 0.5$.

Основные результаты работы формулируются в следующих защищаемых положениях.

1. Разработанный алгоритм анализа структуры керамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ позволяет определять фазовый состав данного материала на основании набора структур, полученных из первых принципов.
2. Пьезоэлектрические керамики на основе неупорядоченного цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ демонстрируют частичное сохранение дальнего порядка в подрешетке В-катионов перовскитной структуры.
3. Структура цирконата-титаната свинца на локальном уровне обладает низкой симметрией. В керамиках $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ более половины модели структуры составлено фазами, обладающей триклинной симметрией $P1$. При этом значительные вклады принадлежат атомным конфигурациям, обладающим моноклинной симметрией (группы Pm , $C2$, Cm , $C2mm$).

Научная новизна работы находит выражение в следующих тезисах. Прежде всего, реализован новый метод расшифровки атомной структуры цирконата-титаната свинца. Данный метод не использует эмпирических

параметров, а обходится только информацией, извлекаемой из квантовохимических расчетов, что делает его полностью независимым от других методов определения структуры, например, метода Ритвельда. Применение данного метода к анализу керамик $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ дало интересные научные результаты. Во-первых, для всех исследованных образцов были получены модели структуры, являющиеся многофазными. Во-вторых, было установлено, что подавляющее большинство атомных конфигураций в этих моделях являются низкосимметричными (классифицируются в рамках триклинной и моноклинной групп), что, по-видимому, является результатом неоднородного распределения Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. В-третьих, было обнаружено, что для керамик $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, несмотря на различия в химическом составе, характерен высокий вклад одной и той же структуры с симметрией $P1$, которая представляет, по нашему мнению, прототип дальнего порядка в PZT с высоким содержанием PbZrO_3 (таблица 1). В области морфотропной фазовой границы (керамика $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$), напротив, тенденция к установлению дальнего порядка выражена слабее. Наконец, в-четвертых, для структур, дающих вклад в модели для керамик $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x = 0.3, 0.4, 0.5$ были рассчитаны компоненты пьезоэлектрического тензора. Установлено, что эти структуры обладают довольно умеренными пьезоэлектрическими показателями; мы полагаем, что основной вклад в пьезоэффект в PZT проистекает не из специфических свойств, присущих какой-либо структуре, а приходится на долю движения доменных стенок и межзеренные границы.

Практическая значимость проведенного исследования состоит в том, что в процессе работы был реализован алгоритм, позволяющий анализировать атомную структуру и фазовый состав ферроэлектрических керамических материалов из первых принципов. Разработанный метод может применяться как дополнительный (например, к методу Ритвельда) метод определения фазового состава цирконата-титаната свинца и материалов на его основе: PLZT, PMN, PZN, для которых вопрос структурных исследований на сегодняшний день также является актуальным.

Апробация работы и публикации. Результаты исследований изложены в (2) статьях, опубликованных в индексируемых SCOPUS и WoS российских и международных изданиях. Материалы работы докладывались на конференции Европейского общества исследования материалов EMRS-2014; Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике ЛЛФ-2016; Международном симпозиуме Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and International Workshop on Relaxor Ferroelectrics 2016

(RCBJSF-IWRF); Международной молодежной научно-практической конференции Россия-Монголия 2016; международном семинаре X-ray & Neutron Scattering in Multiferroic and Ferroelectric Materials Research Workshop III; Международном конгрессе по потокам энергии и радиационным эффектам EFRE-2016.

Личный вклад автора. Защищаемые положения основаны на теоретических результатах, полученных автором, и интерпретированных как лично им, так и вместе с соавторами.

Объем и структура работы.

Текст работы изложен на 89 страницах, подкреплён 24 рисунками и 8 таблицами, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 74 наименования.

Краткое содержание диссертации

Введение отражает актуальность, новизну и практическую значимость работы, ее основные цели и задачи.

В первой главе проанализирована история развития представлений об атомной структуре цирконата-титаната свинца. Показано, что несмотря на широкое практическое применение материала и более чем шестидесятилетний период интенсивных теоретических и экспериментальных исследований, атомная структура этого пьезоэлектрика, как и механизмы ее образования, по-прежнему детально не выяснены. Очевидно, что сложность этой проблемы кроется в самой природе вещества как твердого раствора: неупорядоченное расположение разных по размеру ферроэлектрически активных катионов Zr и Ti является ключевым фактором в установлении структуры и симметрии материала на локальном уровне. Тем не менее, и вопрос о характере распределения Zr и Ti по позициям В-катионов структуры PZT к настоящему моменту остается практически неисследованным.

Суммируя опубликованные к настоящему времени результаты, можно сказать, что при анализе кристаллической структуры цирконата-титаната свинца лучшим образом зарекомендовали себя многофазные модели, включающие вклады низко- (моноклинные) и высокосимметричных (тетрагональная, ромбоэдрическая) фаз [4, 5]. Эти модели подразумевают сосуществование в материале как протяженных кристаллических фаз (т.н. дальний порядок), так и малых по размеру областей локального упорядочения (т.н. ближний порядок) [7, 10], вплоть до наноразмерных доменов [9, 11].

Природа пьезоэффекта в PZT на сегодняшний день также установлена не вполне. По этому вопросу существуют конкурирующие точки зрения, например, пьезоэффективность цирконата-титаната свинца может быть объяснена как через вращение поляризации [12], так и при рассмотрении вклада от движения доменных стенок [13, 14]. Вполне вероятно также, что природа уникальных характеристик PZT кроется в закономерностях специфического упорядочения ферроэлектрических смещений, обусловленных наличием в структуре двух различных по размеру В-катионов: за счет вариантов распределения ионов Zr/Ti в PZT образуется огромное многообразие локальных структур, и, соответственно, создается огромное число межфазных интерфейсов, что создает условия для относительно легкого изменения заселенности ферроэлектрических доменов, например, при деформации или наложении электрического поля.

Из первой главы явствует необходимость применения нового инструмента для анализа структуры цирконата-титаната свинца и подобных материалов.

Вторая глава содержит описание алгоритма анализа структуры и фазового состава цирконата-титаната свинца и результаты его тестирования на примере материала с известной структурой (титанат свинца PbTiO_3). В ней же описываются результаты поиска атомных конфигураций – вероятных локальных структур PZT.

Множество возможных локальных структур цирконата-титаната свинца моделируется с помощью перебора вероятных атомных конфигураций: в суперъячейке PZT варьируется расположение В-катионов, направление вектора поляризации и наклоны кислородных октаэдров. Мы используем следующие обозначения для структур: d_j^i , где дробное число d характеризует содержание Ti в суперъячейке и равно единице в случае PbTiO_3 и нулю в случае PbZrO_3 ; верхний индекс i нумерует возможные типы взаимного расположения В-катионов в суперъячейке, а нижний индекс j нумерует различные атомные конфигурации с данным (i -ым) расположением В-катионов. После оптимизации геометрии с помощью теории функционала плотности остается набор структур, которые, являясь механически стабильными, гипотетически, могут присутствовать в реальном веществе керамики.

Мы получили, что возможные локальные атомные конфигурации цирконата-титаната свинца являются приближенно изоэнергетическими – большинство структур имеют относительные полные энергии в пределах 0.1 эВ

(рисунок 1). Разнообразие атомных конфигураций является, по-видимому, естественным свойством материала, так как оно обусловлено большим количеством вариантов локального распределения разных по размеру В-катионов в каждой отдельной области керамического образца.

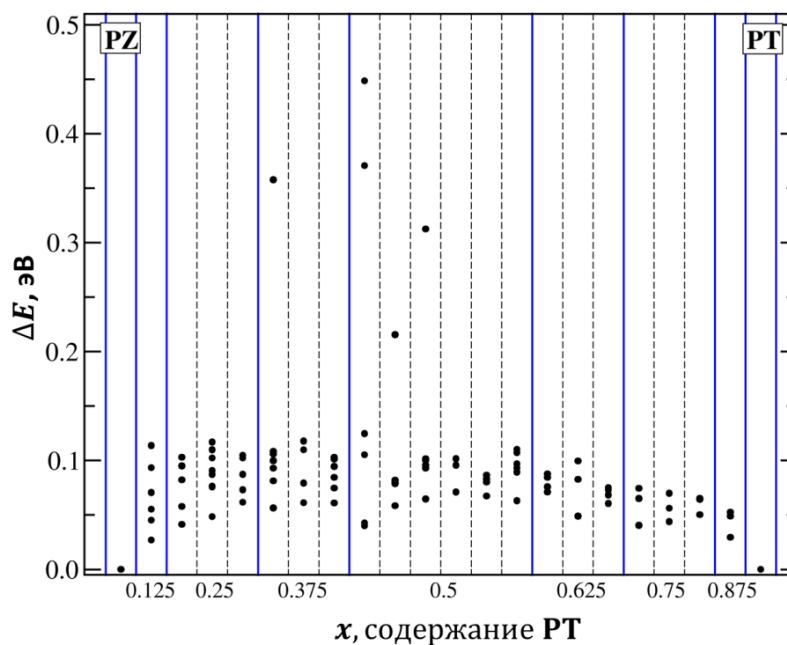


Рисунок 1. Относительные полные энергии структур $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Для того чтобы связать полученные атомные конфигурации со структурой PZT, был разработан алгоритм определения фазового состава пьезокерамики, комбинирующий поиск возможных локальных структур и подгонку с их помощью экспериментальной парной функции распределения материала. Для каждой из теоретических структур вычисляется функция парного распределения частиц по расстояниям (pair distribution function, PDF), затем из них составляется линейная комбинация, которая подгоняется под экспериментальную кривую. Переменными величинами являются коэффициенты в линейной комбинации C_j , модули векторов решетки L_j^k и магнитуда ферроэлектрических смещений σ_j . Параметры L_j^k и σ_j позволяют учесть изменения векторов решетки и модуля вектора поляризации с температурой. Результаты тестирования алгоритма показывают, что он способен корректно решать задачу определения фазового состава пьезоэлектрического материала при условии старта из положения, близкого к глобальному минимуму (рисунок 2).

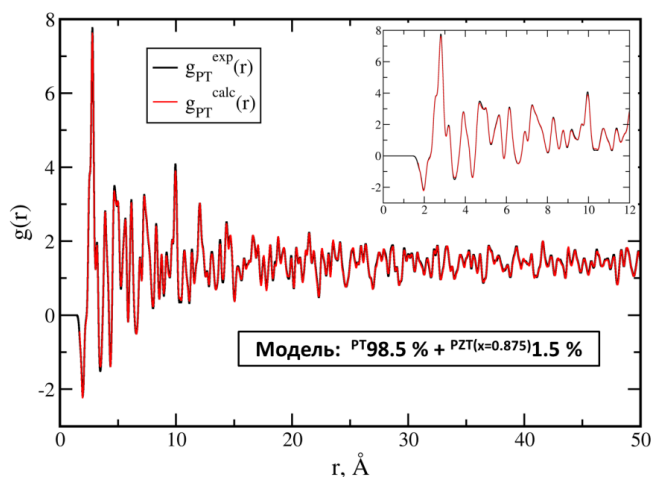


Рисунок 2. Подгонка парной функции распределения $g(r)$ титаната свинца. Показаны экспериментальная $g_{PT}^{exp}(r)$ и модельная $g_{PT}^{calc}(r)$ кривые

При старте из положения, далекого от глобального минимума, поведение алгоритма становится менее воспроизводимым: на рисунке 3 приведены результаты подгонки кривой PDF для параэлектрической фазы (вектор поляризации P тождественно равен нулю) титаната свинца.

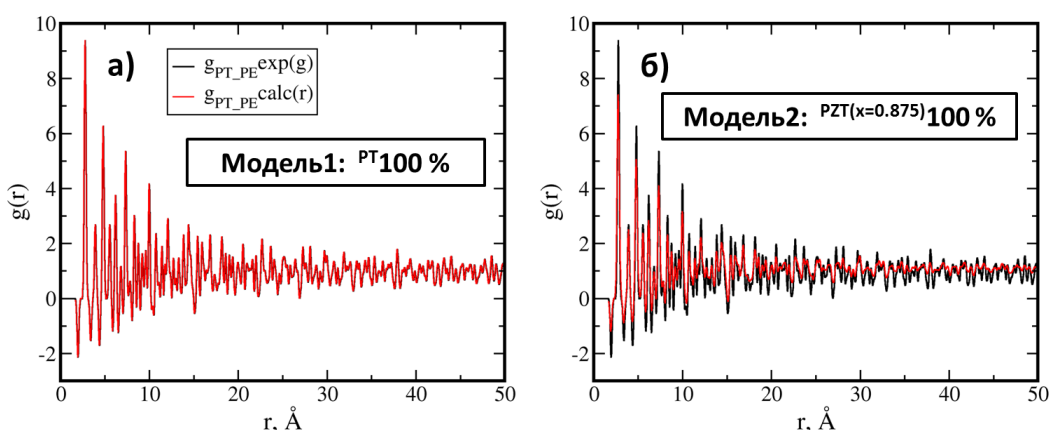


Рисунок 3. Результаты подгонки парной функции распределения параэлектрической фазы титаната свинца: а) верная модель с параметрами L_j^k и σ_j , соответствующими кубической фазе $PbTiO_3$; б) ложная модель

Результаты применения данного алгоритма к анализу атомной структуры цирконата-титаната свинца изложены в третьей главе.

Третья глава содержит описание исследования структур пьезоэлектрических керамик цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с $x = 0.3, 0.4, 0.5$, т.е. керамик, либо богатых Zr, либо *морфотропного* состава (при $x = 0.5$). Во всех случаях полученные модельные кривые показали очень хорошее сходство с экспериментально определенными функциями (к примеру, рисунок 4 для $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$).

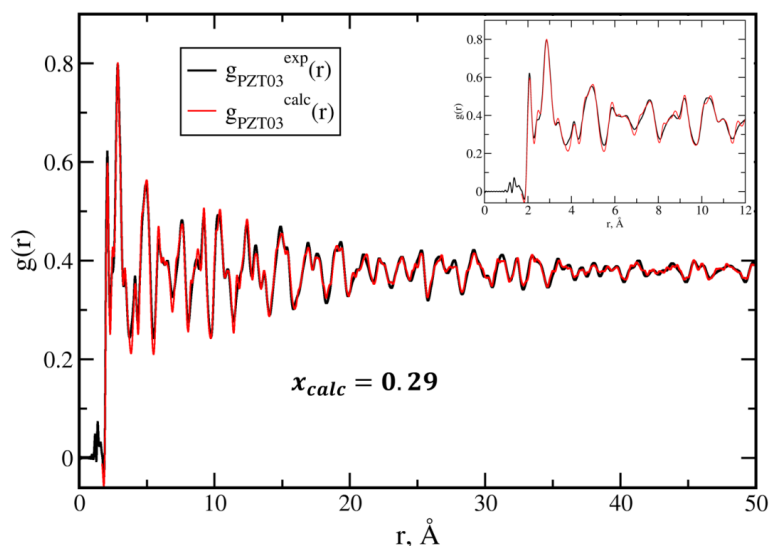


Рисунок 4. Результаты подгонки кривой парной функции распределения $g(r)$ для PZT с 30-процентным содержанием PbTiO_3 . Показаны экспериментальная $g_{\text{PZT}}^{\text{exp}}(r)$ и модельная $g_{\text{PZT}}^{\text{calc}}(r)$ кривые

Ключевым результатом оказалась многофазность исследованных керамик. В моделях для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ значительные содержания (около 10 % и более) показывают по меньшей мере 5 структур. При этом в подавляющем большинстве в моделях представлены атомные конфигурации низкой симметрии: моноклинной (Pm , $C2$, Cm , $C2mm$) либо триклинной ($P1$). Модели для керамик с высоким содержанием Zr – $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ – содержат большой вклад (более тридцати процентов) одной и той же триклинной структуры с симметрией $P1: 0.25^{\text{II}}_1$. Кроме того, для них найдено своеобразное подтверждение тенденции к упорядочению в подрешетке В-катионов PZT: если выделить в качестве некоторого *основного* расположения В-катионов тип, представленный структурой 0.25^{II}_1 , входящей с максимальным вкладом в модели PZT для $x = 0.3, 0.4$, то окажется, что при последовательном учете структур, характеризующихся расположением В-катионов, *минимально* отличающимся от данного типа расположения (здесь – 0.25^{II}_1) происходит очень быстрое заполнение всей модели (рисунок 5).

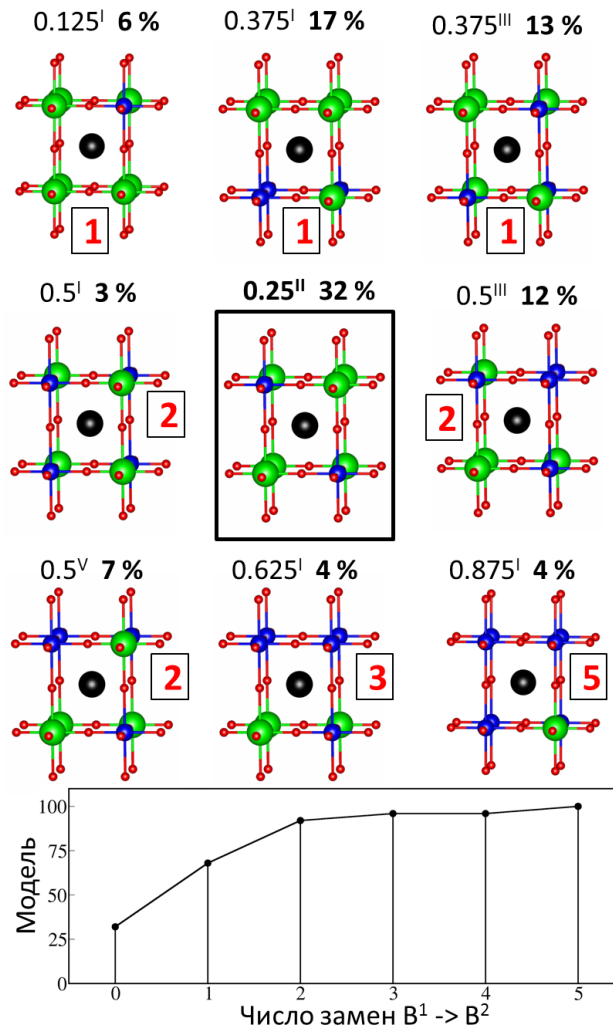


Рисунок 5. Шаблоны расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$. Рядом с каждым шаблоном указан его вклад в линейную комбинацию, а также число операций, необходимых для его конверсии в 0.25^{II} . График внизу показывает, как быстро модель заполняется с ростом числа учитываемых замен В-катионов

Мы полагаем, что в процессе синтеза В-катионы «предпочитают» встраиваться в решетку перовскита в соответствии с определенным типом расположения, задаваемым, как в данном случае, типом 0.25^{II} . Однако в результате действия некоторых причин (например, колебания термодинамических параметров или концентраций исходных элементов в процессе синтеза) происходит нарушение этого «предпочитаемого» порядка и идет конденсация фаз с расположениями В-катионов, отличными от 0.25^{II} . Для керамики $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ подобной тенденции к упорядочению В-катионов не было обнаружено.

Для того чтобы проверить надежность наших предсказаний, мы смоделировали для керамик PZT спектры ядерного магнитного резонанса на ^{17}O и сравнили их с экспериментальными спектрами (рисунок 6). Ключевой

особенностью экспериментальной серии спектров является сохранение пика, соответствующего кислороду в т.н. *экваториальной* позиции в PbTiO_3 (находящемуся в плоскости, перпендикулярной направлению оси *c*) вплоть до высоких содержаний Zr [15]. Напротив, пик, соответствующий кислороду в *аксиальной* позиции, быстро исчезает с увеличением содержания Zr. По мнению авторов, это говорит о том, что в плоскости *ab* для атомов кислорода сохраняется химическое окружение, характерное для титаната свинца, т.е. в при высоких содержаниях Zr в PZT сохраняются цепочки Ti-O-Ti в *экваториальной* плоскости. Как видно из рисунка 6, наши результаты качественно совпадают с экспериментальными.

Таблица 1. Состав моделей для структур керамик $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.

структура	симметрия	$C_j^{x=0.3}, \%$	$C_j^{x=0.4}, \%$	$C_j^{x=0.5}, \%$
PZ	<i>Pbam</i>	2	-	-
0.125^I_1	<i>P1</i>	13	-	-
0.125^I_2	<i>Cm2m</i>	4	-	-
0.125^I_3	<i>Cm2m</i>	-	6	-
0.125^I_4	<i>P1</i>	-	-	6
0.125^I_5	<i>R3m</i>	-	-	4
0.25^I_1	<i>Pm</i>	9	2	-
0.25^{II}_1	<i>P1</i>	33	32	6
0.25^{II}_2	<i>P1</i>	9	-	3
0.25^{III}_1	<i>P1</i>	-	-	9
0.25^{III}_2	<i>Fm2m</i>	-	-	2
0.375^I_1	<i>P1</i>	5	12	-
0.375^I_2	<i>P4/mmm</i>	4	3	-
0.375^I_3	<i>P4mm</i>	-	2	-
0.375^I_4	<i>P1</i>	-	-	6
0.375^{III}_1	<i>C2</i>	10	9	-
0.375^{III}_2	<i>P1</i>	-	4	-
0.375^{III}_3	<i>C2mm</i>	-	-	5
0.5^I_1	<i>P1</i>	2	3	2
0.5^I_2	<i>C2mm</i>	-	-	4
0.5^{III}_1	<i>Cm</i>	6	4	13
0.5^{III}_2	<i>C2mm</i>	-	8	-
0.5^{III}_3	<i>P1</i>	-	-	6
0.5^{IV}_1	<i>Cc</i>	-	-	8
0.5^V_1	<i>Pm</i>	-	7	-

0.5^V_2	<i>P1</i>	-	-	5
0.5^V_3	<i>C2</i>	-	-	11
0.625^I_1	<i>P1</i>	-	4	-
0.625^I_2	<i>C2mm</i>	-	-	6
0.875^I_1	<i>R3m</i>	3	-	4
0.875^I_2	<i>P1</i>	-	4	-

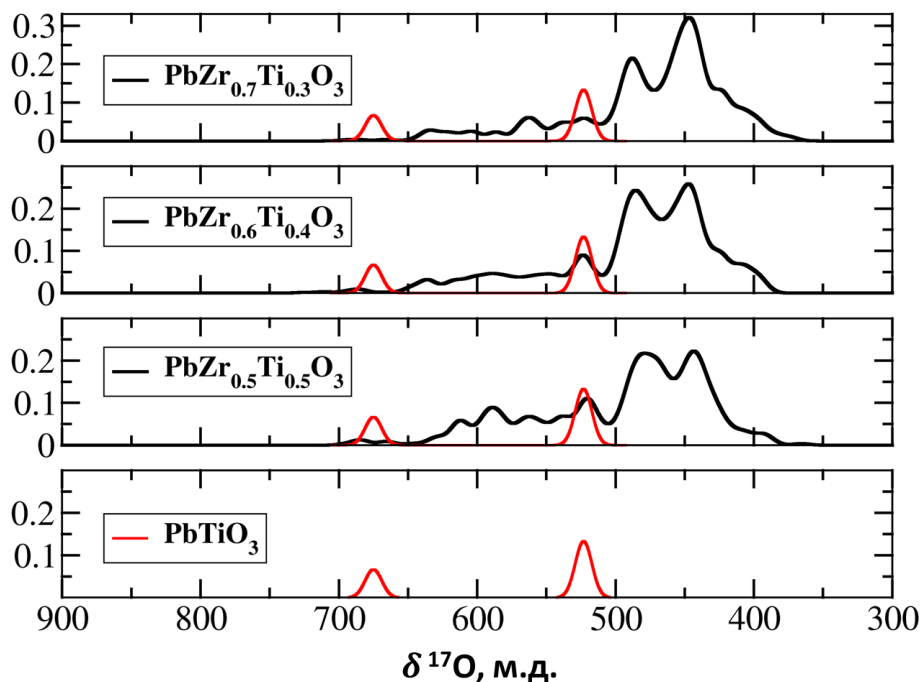


Рисунок 6. Рассчитанные параметры ядерного магнитного резонанса (химический сдвиг) ^{17}O для моделей структуры PZT с $x = 0.3, 0.4, 0.5$. На нижнем графике показан химический сдвиг ^{17}O в структуре PbTiO_3

В заключении представлены основные научные и практические выводы, полученные в данной работе.

Основные результаты работы

1. В ходе работы был реализован алгоритм анализа атомной структуры и фазового состава пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, основанный на использовании набора атомных конфигураций, получаемых из квантовохимических расчетов. Данный метод может быть использован при исследовании других пьезоэлектрических материалов с перовскитной структурой, например, керамик PLZT, PMN и PZN, $((\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$), которые также представляют большой интерес для пьезоэлектрической промышленности.

2. Для цирконата-титаната свинца получены модели атомной структуры. Модели всех исследованных керамик с высоким содержанием Zr ($\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$) оказались многофазными, что в целом согласуется с экспериментальными результатами. Такое обилие фаз указывает на то, что основным фактором, определяющим локальную структуру PZT, является характер распределения катионов Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. Основной вклад в модели керамик $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ приходится на долю структур низкой симметрии: моноклинных (Pm , $C2$, Cm , $C2mm$) и триклинных ($P1$).
3. В керамиках $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ были обнаружены указания на существование определенной упорядоченности в расположении В-катионов. Однако данный порядок является не идеальным, а частично нарушенным, что, по нашему мнению, определяется условиями синтеза: конечное время отжига (диффузионные процессы не успевают выровнять концентрации элементов), локальные отклонения термодинамических параметров от средних значений и другие факторы. В керамике морфотропного состава $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ выраженной тенденции к упорядоченности в подрешетке В-катионов не обнаружено.
4. Атомные конфигурации, входящие в модели для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, сами по себе не являются исключительно хорошими пьезоэлектриками: к примеру, коэффициент e_{33} в найденных структурах редко превышает значения в 7 Кл/м^2 , при экспериментальном значении 11.6 Кл/м^2 , полученном при 4 К [1]. При этом у структуры 0.25^{II}_1 , которая, согласно нашим результатам, составляет около трети модели для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$, коэффициент e_{33} составляет лишь 6 Кл/м^2 . Мы полагаем, следовательно, что природа пьезоэффекта в цирконате-титанате свинца кроется не в особенностях структуры отдельных доменов, а заключена главным образом во взаимодействии между ними. Основной вклад здесь может приходиться на долю движения доменных стенок и на пьезоактивность межзеренных границ. В таком случае многофазность моделей может объяснять высокие значения пьезоэлектрических характеристик материала через большое количество междоменных интерфейсов.

Благодарности

Автор выражает благодарность сотруднику Университетского колледжа Лондона Анне Вячеславовне Киммель за помощь в преодолении научных трудностей и обсуждении результатов, а также за неугасимый оптимизм, веру в

своих учеников и иную поддержку. Автор также выражает признательность профессору Оксфордского университета А.М. Глэйзеру за предоставленные дифракционные данные по цирконату-титанату свинца.

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. Bogdanov A. Modelling the structure of Zr-rich $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, $x = 0.4$ with a multiphase approach / A. Bogdanov, A. Mysovsky, C. Pickard, A. Kimmel //, Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 28316.
2. Богданов А.И. Теоретическое исследование структуры цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ / А.И. Богданов, А.С. Мысовский, А.В. Киммель // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – С. 1193.
3. Bogdanov A. The effect of mutual order of B-cations on electronic and optical properties of strained $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ / A. Bogdanov, A. Kimmel // Материалы конференции E-MRS 2014 Spring Meeting. – 2014. – P. H-12.
4. Bogdanov A. Theoretical Modelling of the Structure of Zr-rich Lead Zirconate Titanate / A. Bogdanov, A. Mysovsky, A. Kimmel // Материалы конференции EFRE-2016, 17th RPC Tomsk. – 2016. – P. 452.

Список литературы

- [1] Berlincourt D.A. Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions / D. A. Berlincourt, C. Smolik, H. Jaffe // Proceedings of the IRE. – 1960. – V. 48. – P. 220.
- [2] Shirane G. Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ / G. Shirane, K. Suzuki // Journal of the Physical Society of Japan. – 1952. – V. 7. – P. 333.
- [3] Shirane G. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study / G. Shirane, K. Suzuki и A. Takeda // Journal of the Physical Society of Japan. – 1952. – V. 7. – P. 12.
- [4] Yokota H. Crystal structure of the rhombohedral phase of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics at room temperature / H. Yokota, N. Zhang, A.E. Taylor et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P. 104109.
- [5] Zhang N. Neutron powder diffraction refinement of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / N. Zhang, H. Yokota, A.M. Glazer et al. // Acta Crystallographica Section B. – 2011. – V. 67. – P. 386.

- [6] Burkovsky R.G. Structural Heterogeneity and Diffuse Scattering in Morphotropic Lead Zirconate-Titanate Single Crystals / R.G. Burkovsky, Y.A. Bronwald, A.V. Filimonov et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 097603.
- [7] Glazer A.M. Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / A.M. Glazer, P.A. Thomas, K.Z. Baba-Kishi et al. // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 184123.
- [8] Baba-Kishi K.Z. Local structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ / K.Z. Baba-Kishi, A.M. Glazer // *Journal of Applied Crystallography.* – 2014. – V. 47. – P. 1688.
- [9] Schierholz R. Symmetry of domains in morphotropic $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics / Schierholz R // *PHYSICAL REVIEW B.* – 2011. V. 84. – P. 064122.
- [10] Zhang N. The missing boundary in the phase diagram of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / N. Zhang, H. Yokota, A.M. Glazer et al. // *Nat Commun.* – 2014. V. 5. – P. 5231.
- [11] Bokov A.A. Optically isotropic and monoclinic ferroelectric phases in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) single crystals near morphotropic phase boundary / A.A. Bokov, X. Long, Z.-G. Ye // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – P. 172103.
- [12] Bellaiche L. Finite-Temperature Properties of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Alloys from First Principles / L. Bellaiche, A. Garcia, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 5427.
- [13] Wang Y.U. Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase: Application to rhombohedral nanotwins and monoclinic M_A and M_B phases / Y. U. Wang // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 024108.
- [14] Wang Y.U. Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic M_C and tetragonal phases in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ and $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ near morphotropic phase boundaries / Y. U. Wang // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 014133.
- [15] Baldwin A. A multi-nuclear NMR study of the local structure of lead zirconate titanate, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ / A. Baldwin, P.A. Thomas, R. Dupree // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2005. – V. 17. – P. 7159.