

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*на правах рукописи*

БОГДАНОВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ  
НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В ЦИРКОНАТЕ-ТИТАНАТЕ СВИНЦА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Андрей Сергеевич Мысовский

Иркутск-2017

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Обзор литературы.....</b>	<b>10</b>
1.1 Общие сведения. Применение.....	10
1.2 Структурные исследования $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .....	12
1.2.1 Макроскопическая структура цирконата-титаната свинца.. .....	14
1.2.2 Моноклинные фазы в цирконате-титанате свинца.....	18
1.2.3 Ближний и дальний порядок в структуре цирконата-титаната свинца.....	20
1.2.4 Многофазные модели структуры.....	26
1.2.5 Эффекты упорядочения в подрешетке В-катионов структуры цирконата-титаната свинца.....	32
1.2.6 Особенности доменной структуры цирконата-титаната свинца.....	35
Выводы.....	37
<b>Глава 2. Алгоритм анализа фазового состава пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца <math>\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3</math>.....</b>	<b>39</b>
2.1 Описание алгоритма.....	39
2.2 Поиск локальных структур.....	44

2.3	Тестирование алгоритма. Подгонка парной функции распределения цирконата-титаната свинца.....	49
	Выводы.....	53
<b>Глава 3. Анализ фазового состава и структуры пьезоэлектрической керамики <math>\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3</math>.....</b>		
	<b>3.1</b> Анализ структуры керамики $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ .....	<b>55</b>
	<b>3.2</b> Анализ структуры керамики $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ .....	<b>63</b>
	<b>3.3</b> Анализ структуры керамики $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .....	<b>69</b>
	Выводы.....	74
	<b>Заключение.....</b>	<b>76</b>
	<b>Список иллюстраций.....</b>	<b>78</b>
	<b>Список таблиц.....</b>	<b>80</b>
	<b>Литература.....</b>	<b>81</b>

## ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

PDF – pair distribution function, парная функция распределения

PT –  $\text{PbTiO}_3$ , титанат свинца

PZ –  $\text{PbZrO}_3$ , цирконат свинца

PZT –  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , цирконат-титанат свинца

МФГ – морфотропная фазовая граница. Область на фазовой диаграмме

$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  около  $x = 0.48$

## ВВЕДЕНИЕ

Цирконат-титанат свинца  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , PZT – твердый раствор цирконата ( $\text{PbZrO}_3$ , PZ) и титаната ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) свинца со структурой перовскита. 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 промышленности и других высокотехнологичных приложений. Богатая история использования этого материала началась примерно с 1950-х гг. [1, 2], однако энтузиазм ученых, исследующих этот материал, не угасает и по сей день. Основная причина этого – сложность атомного строения цирконата-титаната свинца: 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  $\text{PbTiO}_3$  подгоняется с помощью конкурирующих моделей [3, 4]; дифракционные эксперименты указывают на сильную структурную неоднородность цирконата-титаната свинца [5], говорят о сосуществовании в материале дальнего и ближнего упорядочения ферроэлектрических смещений [6, 7], эксперименты по определению доменной структуры поликристаллических образцов выявляют присутствие кристаллитов различных сингоний в том числе и в границах одного зерна [8]; наконец, сегодня в научной литературе практически отсутствуют данные о каком-либо упорядочении в расположении Zr и Ti в PZT. Между тем, роль особенностей распределения В-катионов является ключевым аспектом структуры цирконата-титаната свинца, их влияние на пьезоэлектрические характеристики материала должно быть определяющим.

Отсутствие однозначных данных о локальной структуре цирконата-титаната свинца затрудняет развитие единой теории его функциональных свойств. Поэтому, учитывая общепризнанные трудности в расшифровке атомной структуры и выявлении природы уникальных функциональных свойств цирконата-титаната свинца, была поставлена цель: установить локальную атомную структуру и фазовый состав PZT.

Задачи настоящей работы – с помощью методов квантовой химии рассчитать геометрические параметры возможных локальных структур цирконата-титаната свинца; реализовать алгоритм анализа локальной структуры и фазового состава керамики PZT, основанный на использовании информации, получаемой из первых принципов; 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  $x = 0.3, 0.4, 0.5$ .

Результаты решения поставленных задач формулируются в следующих защищаемых положениях.

1. Разработанный алгоритм анализа атомной 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 заключена 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 полученные модели структуры оказались многофазными. Во-вторых, было установлено, что подавляющее большинство структур в этих моделях являются низкосимметричными (триклинная и моноклинные группы), 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 цирконата свинца (см. таблицу 3.1, таблицу 3.3). 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 лишь умеренными пьезоэлектрическими характеристиками; 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 работы. В процессе работы был реализован алгоритм, позволяющий анализировать атомную структуру и фазовый состав ферроэлектрических керамических материалов из первых принципов. Разработанный метод с небольшими модификациями 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. 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); Международном конгрессе по потокам энергии и радиационным эффектам EFRE-2016»; Международной молодежной научно-практической конференции Россия-Монголия 2016; международном семинаре X-ray & Neutron Scattering in Multiferroic and Ferroelectric Materials Research Workshop III. Результаты исследований изложены в двух публикациях: A. Bogdanov. 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. Mysovsky, C. Pickard, A. Kimmel // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 28316; А.И. Богданов. 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. – V. 81. – P. 1193.

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

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 89 страницах, снабжена 24 рисунками, 8 таблицами, содержит введение, три главы, заключение и список литературы, включающий 74 наименования.

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

В первой главе дан обзор литературы, который обнаруживает практическую важность материала для современной высокотехнологичной индустрии, а также кратко касается основных этапов истории исследования его структуры. Из первой главы видна необходимость разработки нового инструмента для анализа структуры цирконата-титаната свинца и подобных материалов.

Вторая глава содержит описание алгоритма анализа структуры и фазового состава PZT и результаты его тестирования на примере материала с известной структурой (титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$ ). Здесь же описываются результаты поиска атомных конфигураций – кандидатов в локальные структуры цирконата-титаната свинца.

В третьей главе описываются результаты определения фазового состава и структуры пьезоэлектрических керамик цирконата-титаната свинца  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  с  $x = 0.3, 0.4, 0.5$ .

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

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ

Материал, являющийся объектом исследования в данной работе, цирконат-титанат свинца – по своему применению охватывает многие сферы современного высокотехнологичного мира. Чтобы обозначить границы его использования, мы приведем лишь некоторые интересные примеры. PZT применяется в медицине: в малоинвазивной хирургии при проведении лапароскопических операций пьезоэлектрические устройства (биморфы) на основе цирконата-титаната свинца интегрируются в хирургические щипцы для захвата иглы или тканей пациента, когда хирург, лишенный непосредственного контакта с телом человека, вынужден оперировать его тканями и регулировать силу своего воздействия на них лишь посредством хирургических инструментов. Использование таких приспособлений повышает прецизионность и аккуратность таких операций [9]. Установленные на хирургические приборы пьезоэлектрические датчики позволяют более точно контролировать интенсивность воздействия таких инструментов на ткани человека. Интересные для медицинских приложений результаты получены в работе [10]: авторам удалось интегрировать в хирургические щипцы пьезоэлектрический вибратор, который, генерируя колебания определенной частоты, повышает тактильную чувствительность хирурга за счет явления стохастического резонанса. Другая сфера применения цирконата-титаната свинца – пьезоэлектрические датчики инфракрасного излучения. Такие датчики применяются в охранных и осветительных системах. Будучи пассивным элементом, к примеру, такой охранной системы, пьезоэлектрический датчик экономит энергию и дисковое пространство, запуская запись и подавая сигнал тревоги лишь тогда, когда улавливает инфракрасное излучение от нарушителя [11]. Наряду с другими ферроэлектрическими перовскитами,

цирконат-титанат свинца широко применяется в радиотехнической и электронной промышленности: экстремально высокие значения диэлектрической проницаемости делают такие материалы незаменимыми при производстве многослойных диэлектрических конденсаторов. Перспективным является также использование ферроэлектрических материалов для производства энергонезависимой памяти для компьютеров. Высокие емкостные характеристики ферроэлектриков позволяют снизить удельный размер элемента памяти и, таким образом, достичь более высокой плотности записи информации [12]. Цирконат-титанат свинца традиционно применяется в датчиках давления и ускорения, акустоэлектрических преобразователях, является компонентом сканирующего зондового микроскопа и используется во множестве других приложений. Более подробно с возможностями применения этого материала в технике можно ознакомиться в следующих источниках [13-19].

С позиций электронной структуры цирконат-титанат свинца является диэлектриком с запрещенной зоной примерно от 3.45 до 3.7 эВ [20]. Место PZT в системе диэлектрических материалов отражено на рисунке 1.1. Из существующих 32 классов кристаллической симметрии 21 класс не имеет центра инверсии, из них 20 классов продуцируют структуры материалов, которые проявляют пьезоэффект (при деформациях на поверхности таких материалов вырабатывается разность потенциалов). Элементарные ячейки некоторых материалов, которым присущ пьезоэффект, характеризуются несовпадением центров положительных и отрицательных зарядов, в таких материалах – пироэлектриках – устанавливается зависящий от температуры дипольный момент. У части пироэлектриков атомная структура устроена таким образом, что приложение внешнего электрического поля может обратить направление диполей в элементарных ячейках – такие материалы называются ферроэлектриками. Цирконат-титанат свинца представляет один из самых

распространенных типов ферроэлектриков – керамику со структурой перовскита  $ABO_3$  (рисунок 1.2). Помимо PZT, к данному классу принадлежат титанат бария  $BaTiO_3$  (BTO), титанат  $PbTiO_3$  и цирконат  $PbZrO_3$  свинца, а также системы  $(Pb,La)(Zr,Ti)O$ ,  $Pb(Mg,Nb)O_3$ ,  $Pb(Zn,Nb)O_3$  и  $(Na,K)NbO_3$  [15].

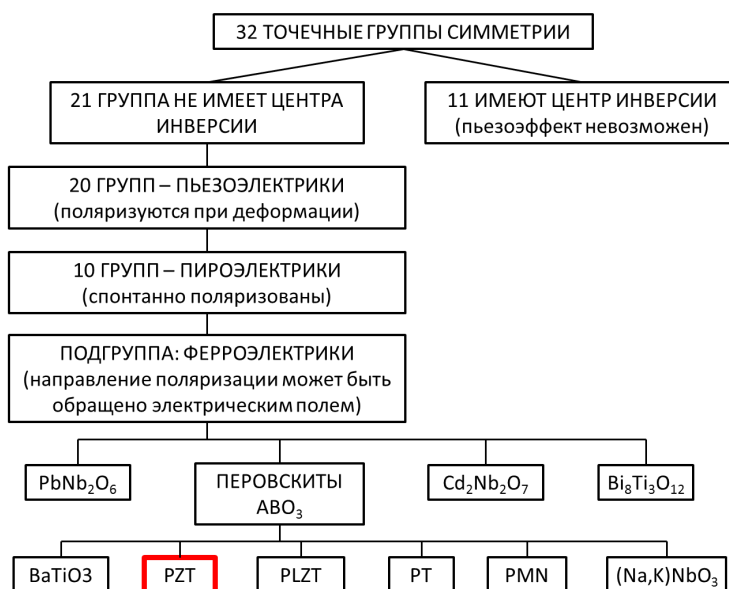


Рисунок 1.1. Положение цирконата-титаната свинца в системе диэлектрических материалов

Широкая популярность ферроэлектрических материалов, и цирконата-титаната свинца – в частности – обусловлена их особыми электрическими свойствами. Ферроэлектрики обладают большой диэлектрической проницаемостью (200 – 10 000), низкими диэлектрическими потерями (0.1 % – 7 %), высоким электрическим сопротивлением ( $>10^{13} \Omega \cdot \text{см}$ ) и нелинейными электрическими, электромеханическими и электрооптическими характеристиками [15].

## 1.2 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

Несмотря на высокую коммерческую ценность, которая свойственна цирконату-титанату свинца в современном мире, и вопреки продолжительным теоретическим и экспериментальным исследованиям, которым он был

подвержен на протяжении всего времени со своего создания, некоторые ключевые аспекты, касающиеся атомной структуры PZT, по-прежнему остаются неясными, и даже сама его фазовая диаграмма часто оказывается предметом дискуссий. Ниже мы приводим краткий экскурс в историю исследования структуры пьезокерамики PZT.

Цирконат-титанат свинца был впервые синтезирован и изучен в Токийском технологическом институте на рубеже 1950-х гг [1, 2]. Его открытие было спровоцировано экспериментами по преодолению трудностей спекания чистого титаната свинца  $\text{PbTiO}_3$  – из-за высокой степени тетрагональности ферроэлектрической фазы  $P4mm$ , в которую РТ переходит при температуре ниже точки Кюри (соотношение модулей векторов решетки  $c/a$  при комнатной температуре достигает 1.06 [21]), охлаждение материала приводило к образованию трещин и ухудшению пьезоэлектрических характеристик образцов. Тем не менее, оказалось, что при добавлении некоторого количества антиферроэлектрического материала цирконата свинца  $\text{PbZrO}_3$  можно получать спекаемую пьезоэлектрическую керамику  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , которая будет обладать превосходными характеристиками: при  $x = 0.5$  продольный пьезоэлектрический коэффициент цирконата-титаната свинца  $e_{33}$  в 7 раз превосходит соответствующий коэффициент  $\text{PbTiO}_3$  [22, 23].

Кристаллическая структура цирконата-титаната свинца принадлежит к известному классу перовскитов с общей формулой  $\text{ABO}_3$ . В кубической фазе, в которую материал переходит при нагревании выше точки Кюри, ионы Zr, Ti занимают позиции В-катионов в центрах кислородных октаэдров, а ионы свинца (А-катионы) расположены между ними и стоят в узлах кубической решетки. Охлаждение PZT ниже температуры перехода параэлектрик-ферроэлектрик – в зависимости от состава материала,  $T_c$  варьируется от 230 °С (PZ) до 490 °С (РТ) [24] – приводит к стабилизации множества фаз, отличающихся, в зависимости от состава и условий синтеза, направлениями и

амплитудой ферроэлектрических смещений, характером наклона и деформациями кислородных октаэдров и другими структурными параметрами. При этом образующиеся фазы PZT обладают, соответственно кристаллической симметрии, различными функциональными характеристиками [25, 26].

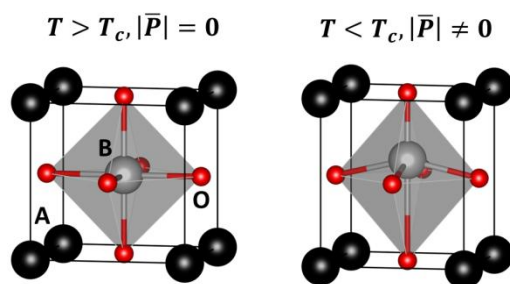


Рисунок 1.2. Элементарная ячейка ферроэлектрического перовскита выше (слева) и ниже (справа) точки Кюри

### 1.2.1 МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Фазовая диаграмма PZT, установленная во всем диапазоне составов, была впервые опубликована в 1971 г. [24] (рисунок 1.3) и остается во многом актуальной и по сей день. Согласно этой диаграмме, при высоких содержаниях  $\text{PbTiO}_3$  (более 48 %) цирконат-титанат свинца приобретает тетрагональную структуру с кристаллической симметрией  $P4mm$ . Вектор поляризации в этой фазе направлен вдоль псевдокубического направления  $[001]$ . По мере уменьшения содержания титаната свинца степень тетрагональности PZT снижается и при  $x < 0.48$  происходит стабилизация ферроэлектрических фаз ромбоэдрической сингонии. В зависимости от температуры, в этой области наблюдаются две ромбоэдрические фазы: с симметриями  $R3m$  и  $R3c$ . Фаза  $R3c$  имеет, по сравнению с  $R3m$ , удвоенную элементарную ячейку и отличается от последней наличием наклонов кислородных октаэдров типа  $a^-a^-a^-$  [27] (классификация кислородных октаэдров в перовскитах дана в работе [28]).

Направление вектора поляризации в обеих ромбоэдрических фазах лежит вдоль [111]. Граница, разделяющая тетрагональную и ромбоэдрические фазы, носит название морфотропной фазовой границы, в этой области составов наблюдается сосуществование фаз обеих сингоний. Положение МФГ на фазовой диаграмме PZT практически не зависит от значения температуры. В случае высоких содержаний  $\text{PbZrO}_3$  в цирконате-титанате свинца реализуется антиферроэлектрическая орторомбическая фаза. В узком интервале составов вблизи точки Кюри при  $0 < x < 0.01$  локализована область стабильности тетрагональной антиферроэлектрической фазы. При нагревании выше точки Кюри поляризация элементарных ячеек исчезает и все перечисленные фазы приобретают кубическую симметрию.

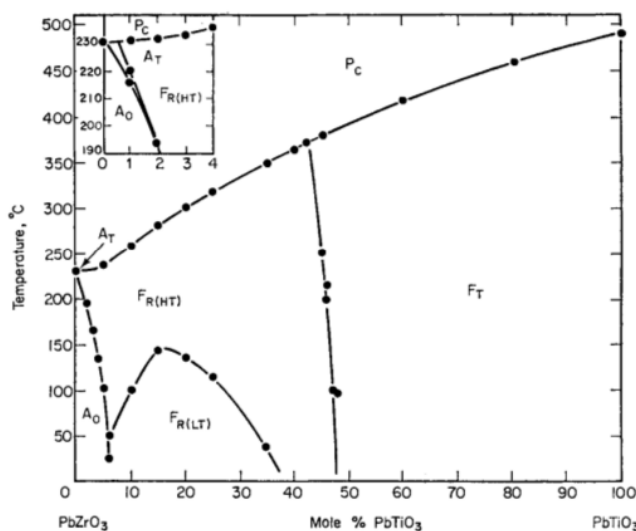


Рисунок 1.3. Традиционная (x, T)-фазовая диаграмма PZT [24]

Как уже было сказано выше, описанная фазовая диаграмма цирконата-титаната свинца просуществовала без изменений довольно продолжительный период и в некоторых ключевых положениях остается верной и по сей день. Дальнейшее же развитие представлений об атомной структуре PZT, и открытия, повлекшие за собой пересмотр некоторых участков на фазовой диаграмме материала, были связаны, в первую очередь, с исследованием структуры керамик, близких по составу к МФГ, поскольку

именно в этой области цирконат-титанат свинца проявляет максимальный пьезоэффект.

Так, вскоре оказалось, что фазовая диаграмма [24] справедлива лишь до некоторых пределов, а именно, только при рассмотрении макроскопической структуры цирконата-титаната свинца. Первые существенные отклонения от традиционной картины, касающиеся симметрии PZT на локальном уровне, явили себя свету в 1978 г. – при исследовании керамики  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  [29], и были развиты в 1998 г. [30] в результате детального анализа структуры цирконата-титаната свинца в широком диапазоне «ромбоэдрических» составов:  $0.12 < x < 0.4$ . В этих работах было установлено, что в фазах с высоким содержанием Zr ионы Pb на локальном уровне занимают положения, не вполне соответствующие средней симметрии кристалла. При обработке экспериментально определенного дифракционного профиля методом Ритвельда оказалось, что можно существенно улучшить результаты подгонки структуры, если для ионов Pb ввести дополнительные анизотропные смещения в плоскости, перпендикулярной направлению поляризации ромбоэдрической фазы [111]. В модели структуры PZT, которая была предложена в работе [30], на ферроэлектрические смещения ионов Pb вдоль [111] в каждой элементарной ячейке накладывается дополнительное смещение вдоль одной из трех кубических осей  $\langle 001 \rangle$ , так что смещения Pb, усредненные по всем элементарным ячейкам, образуют эллипсоид, сплюснутый вдоль оси [111].

Для структур по другую, «тетрагональную» сторону фазовой диаграммы (с большим количеством РТ) предполагалось, что макроскопическая фаза PZT аналогична хорошо известной структуре титаната свинца. В этой структуре при понижении температуры ниже точки Кюри ферроэлектрически активные ионы приобретают смещения вдоль [001]. Тем не менее, в 2000 г., при исследовании PZT с  $x = 0.52$  методом рентгеновской дифракции, было установлено, что атомы Pb приобретают на локальном уровне анизотропные смещения [31],

аналогичные тем, что наблюдались в ромбоэдрических фазах. Однако на сей раз смещения Рb, собранные по всем элементарным ячейкам, формируют сплюснутый эллипсоид, ориентированный перпендикулярно [001]. По аналогии с ромбоэдрической фазой, это может быть объяснено тем, что атомы Рb с равной вероятностью занимают одно из положений, смещенных от направления [001] к одному из  $\langle 110 \rangle$ , в среднем при этом по-прежнему сохраняя поляризацию вдоль [001]. К аналогичным выводам привели результаты эксперимента по дифракции нейтронов [32]. Нужно отметить, что в обоих случаях искажения, вносимые такими анизотропными смещениями в элементарную ячейку, понижают ее симметрию до моноклинной.

Здесь следует сказать, что обнаружение в материале структуры той или иной симметрии в немалой степени определяется спецификой используемого метода исследования. Так, при дифракции нейтронов или рентгеновского излучения длина когерентности лучей достигает 0.1-1 мкм, поэтому структурная информация, извлекаемая из брэгговских отражений, носит «усредненный», макроскопический характер. С другой стороны, эксперименты по наблюдению ядерного магнитного резонанса предоставляют информацию об устройстве структуры на масштабах порядка длины химической связи, а рамановское рассеяние чувствительно к нанометровым особенностям структуры. Всякая экспериментальная техника, следовательно, описывает структуру лишь такой, какой она является на определенном масштабе. Так, дифракционные методы нередко определяют усредненную симметрию цирконата-титаната свинца, например, высокосимметричную тетрагональную или ромбоэдрическую фазы, хотя на масштабах порядка размеров элементарной ячейки эти структуры являются моноклинными. Часто, однако, при дифракции электронов, нейтронов или рентгеновских лучей дифрактограмма содержит острые пики брэгговских отражений вместе со слабым фоном диффузного рассеяния. Четкие пики в этих случаях

соответствуют усредненной кристаллической структуре, а диффузный фон характеризует особый ближний порядок, т.е. упорядоченные регионы, размер которых не превышают длину когерентности дифрагирующего излучения. Эксперименты по диффузному рассеянию позволяют определить наличие в PZT малоразмерных включений фаз, симметрия которых не совпадает со средней симметрией матрицы.

### 1.2.2 МОНОКЛИННАЯ ФАЗА В ЦИРКОНАТЕ-ТИТАНАТЕ СВИНЦА

Рубеж тысячелетий ознаменовался фундаментальным открытием: в 1999 г. в результате эксперимента по рентгеновской дифракции для цирконата-титаната свинца была определена макроскопическая фаза с моноклинной симметрией  $Cm$  [33]. Область стабильности новой фазы PZT простиралась от  $x = 0.46$  до  $x = 0.51$  при 20 К [34] и сужалась с повышением температуры вплоть до 310 К, где при  $x = 0.47$  происходил фазовый переход из  $Cm$  в  $P4mm$ . Зеркальная плоскость отражения новой фазы совпадает с плоскостью (110) псевдокубической ячейки. Вектора решетки этой фазы и их отношение к векторам тетрагональной структуры PZT показаны на рисунке 1.4. Видно, что моноклинный характер новой фазы согласуется с фактом наличия анизотропных ферроэлектрических смещений Pb как в тетрагональной, так и в ромбоэдрической структурах. Данное открытие, таким образом, подтвердило правомерность введения аномальных ферроэлектрических смещений для А-катионов [30, 31]. Кроме того, оно позволило описать непрерывный фазовый переход второго рода от тетрагональной к ромбоэдрической структуре через моноклинную – поскольку группа  $Cm$  является подгруппой как  $P4mm$ , так и  $R3c$ .

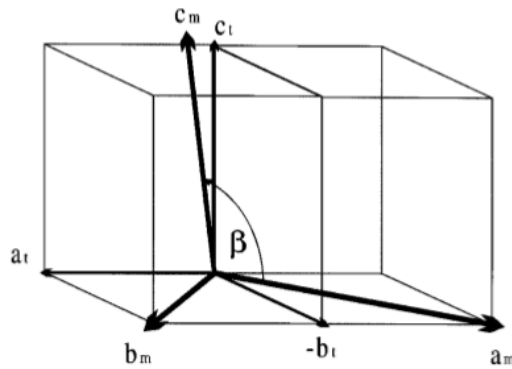


Рисунок 1.4. Соотношение между векторами решетки моноклинной и тетрагональной ферроэлектрической фаз PZT [33]

Важность открытия моноклинной фазы состоит в том, что оно привело к объяснению гигантского наблюдаемого пьезоэффекта в PZT через теорию вращения поляризации. В новой структуре вектор спонтанной поляризации не ограничен каким-либо высокосимметричным направлением, как в тетрагональной (вдоль  $\langle 001 \rangle$ ) или ромбоэдрической (вдоль  $\langle 111 \rangle$ ) фазах, а может принимать любое направление, лежащее в моноклинной плоскости отражения. Это приводит к тому, что под действием внешней деформации вектор  $P$  может поворачиваться в плоскости, что приводит к усиленному перераспределению электронной плотности внутри элементарной ячейки и, соответственно, большему пьезоэффекту [35, 36].

Чуть позже, в 2002 г., также для составов, близких к МФГ, в области низких температур была открыта еще одна моноклинная фаза симметрии  $Cs$  [37, 38]. Помимо этого, в 2001 г. на основании теории Девоншира было теоретически предсказано существование в PZT трех моноклинных структур:  $M_a$ ,  $M_b$  и  $M_c$  (группы симметрии  $Cm$ ,  $Cm$  и  $Pm$ , соответственно) и триклинной (группа  $P1$ ) [39]. Отметим, что фазы симметрий  $Pm$  и  $P1$  никогда не наблюдались в дифракционных экспериментах.

Относительно проблем, связанных с установлением атомной структуры PZT, нужно сказать, что они во многом были обусловлены сложностью

получения монокристаллов цирконата-титаната свинца (впервые монокристалл PZT с составом, близким к МФГ, был синтезирован лишь в 2010 г. [40]). К тому же, многие модели структуры, будучи качественно различными, тем не менее, дают схожие R-факторы и теоретические дифракционные профили.

Неоднократно были попытки «избавиться» от той или иной фазы, и трактовать экспериментальные данные исходя из ограниченного набора фаз и параметров. К примеру, скажем о работе [41], в которой было сделано предположение о том, что ромбоэдрической фазы в PZT не существует вовсе, а в действительности она является моноклинной с симметрией  $C_s$ . Это была весьма привлекательная идея, т.к. объясняла отсутствие фазовой границы между R- и M-фазами (ромбоэдрической и моноклинной). Кроме того, наблюдаемые эллипсоиды анизотропных смещений свинца [30, 31] в такой модели оказывались лишь следствием «округления» симметрии структуры в методе Ритвельда. Единственным подтверждением этой теории было бы обнаружение дифракционного пика, соответствующего межплоскостному расстоянию  $d \sim 4.7 \text{ \AA}$ , который должен наблюдаться в структуре с симметрией  $C_s$ . К сожалению, его существование не было подтверждено в эксперименте [42]. С другой стороны, обсуждался и вопрос о существовании моноклинных фаз. В работах [43-45] предлагались модели, содержащие т.н. адаптивные фазы. Суть концепции адаптивных фаз состоит в том, что некоторые особенности дифракционного профиля, которые принимают за пики, соответствующие моноклинным фазам, в действительности могут возникать из-за отражения излучения доменными стенками. Предложенные в этих работах модели объясняли высокие пьезоэлектрические характеристики PZT через теорию движения доменных стенок.

### 1.2.3 БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В СТРУКТУРЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Особого внимания заслуживает вклад в исследование структуры цирконата-титаната свинца, сделанный исследовательской группой профессора Оксфордского университета А.М. Глэйзера [4, 6, 46, 47]. В 2004 г. ими была предложена, а в 2014 г. – развита теоретическая модель, показывающая, что симметрия структуры PZT определяется масштабом, на котором проводится исследование: согласно этой модели, структура элементарной ячейки PZT в широком диапазоне составов, фактически вне зависимости от значения  $x$ , является моноклинной, а определение макроскопической тетрагональной, моноклинной либо ромбоэдрической сингонии в эксперименте зависит лишь от того, распространилась ли область, содержащая коррелированные моноклинные смещения, до объема, способного дать четкую дифракционную картину. Рассмотрим результаты этой группы подробнее. В работе [6] авторы провели эксперимент по дифракции электронов в PZT с составами по обе стороны от МФГ ( $0.3 < x < 0.7$ ) и сделали вывод о том, что в структуре цирконата-титаната свинца существует т.н. ближний порядок, простирающийся на локальных масштабах, и макроскопический дальний порядок, обнаруживающийся в дифракционных экспериментах. Данная теория полагает, что каждой элементарной ячейке материала присущи моноклинные смещения, как в «тетрагональной», так и в «ромбоэдрической» фазах. Эти смещения могут быть коррелированы, скажем, на масштабах от нескольких элементарных ячеек. Если размер таких коррелированных областей оказывается меньше длины когерентности дифрагированного излучения, то они дают диффузный вклад в интерференционную картину. По мере приближения к морфотропной фазовой границе со стороны, к примеру, цирконата свинца, малые упорядоченные регионы разрастаются, и их размер начинает превосходить длину когерентности излучения. Диффузное рассеяние в этом случае уменьшается. Вблизи МФГ кристалл состоит из трех типов структур с размером больше дифракционного предела, в каждой из которых смещения атомов свинца, будучи уже направленными вдоль [111], упорядочены также и вдоль одного из

$\langle 001 \rangle$ . Дифракционная картина, полученная от такой структуры, совпадает с дифракционной картиной, характерной для структуры с тройным двойникованием. Однако в действительности данный сорт двойникования есть лишь ближний порядок, выросший до размеров дальнего порядка, и лишь длиной когерентности излучения определяется, какая структура будет обнаружена в эксперименте: соответствующая либо дальнему порядку, либо – ближнему. При анализе традиционных дифракционных данных в этом случае будет установлено, что структура материала – двойниковая с группой симметрии *Sm*. Далее, при последующем увеличении содержания  $Ti$  и отдалении от МФГ, смещения  $Pb$  все более выравниваются вдоль  $[001]$ , при этом масштаб распространения боковых смещений уменьшается. Когда средний размер областей с коррелированными смещениями окажется меньше длины когерентности излучения, дифракционная картина от кристалла станет соответствовать «усредненной» тетрагональной структуре с анизотропными смещениями  $Pb$ , размытыми вокруг  $[001]$ , и вновь возрастет интенсивность диффузного рассеяния. Отметим, что на масштабах меньше длины когерентности излучения структура по-прежнему остается моноклинной, хотя на макроуровне и будет усреднена до тетрагональной. При дальнейшем увеличении  $x$ , эллипсоид смещений  $Pb$  будет постепенно стягиваться в точку, и в пределе при  $x = 1$  эксперимент определит строго тетрагональную структуру титаната свинца. Таким образом, принимая во внимание последовательное увеличение и сокращение размеров ближнеупорядоченных регионов, можно непрерывно проследовать от ромбоэдрической к тетрагональной фазе через моноклинную *Sm* и, значит, область составов, для которых дифракционными методами определяется макроскопическая моноклинная структура - это лишь тот интервал, в котором моноклинные области разрослись до размера, достаточного для того чтобы дать четкую дифракционную картину. Данная модель трактует фазовую диаграмму PZT, исключая вопросы о фазовых переходах (от ромбоэдрической фазы к тетрагональной R->T, который не

согласуется с соображениями симметрии, и от моноклинной фазы к тетрагональной  $M \rightarrow T$ , который, хоть и согласуется с ними, тем не менее, никогда не наблюдался экспериментально). Она находится в согласии и с экспериментом: в работе [48] не было обнаружено указаний на существование границы R-M. Кроме того, наблюдаемое сосуществование фаз R и T и зависимость интервала составов, в котором это происходит, от метода синтеза образца, согласуется с теорией о разрастающихся ближнеупорядоченных областях, т.к. масштаб распространения порядка в этом случае должен сильно зависеть от метода синтеза. Очевидно, что если использовать технику, предоставляющую информацию о структуре элементарной ячейки, то эта структура окажется моноклинной, причем этот факт будет мало зависеть от содержания  $PbTiO_3$  в твердом растворе.

Причина стабилизации моноклинных искажений, по мнению авторов работы [6] – кроется в необходимости установить более выгодное валентное состояние для атомов Pb в структуре. В области, далекой от МФГ, в ромбоэдрической фазе свинец приобретает боковой сдвиг, в результате чего его валентность возрастает с 1.72 до 1.83 (работа [30] для  $x = 0.35$ ). В R-фазе это провоцирует установление ближнего порядка, соответствующего моноклинной симметрии. Интересно, что в области МФГ, где одновременно наблюдаются моноклинная и ромбоэдрическая фазы, напротив, в ромбоэдрической фазе нет боковых смещений свинца (причина заключается в том, что в области МФГ объем ячейки, за счет возросшего содержания Ti, уменьшается на 2.5 %, в сравнении с «ромбоэдрической» областью фазовой диаграммы). В результате R-фаза оказывается полностью упорядоченной и вблизи МФГ (при  $x = 0.46$ ) материал состоит из двух «чистых» макроскопических фаз. Таким образом, нужно делать различие между двумя ромбоэдрическими фазами: той, что существует в области МФГ, и той, что локализована в левой части фазовой диаграммы при больших содержаниях Zr (первая является полностью

упорядоченной, вторая – оказывается моноклинной на локальном уровне). В правой части фазовой диаграммы (при больших содержаниях Ti) моноклинные искажения также повышают валентность атомов Pb с 1.93 до 1.97.

Природа диффузного рассеяния в PZT была установлена в работе [6] в эксперименте по дифракции электронов в керамических образцах, синтезированных твердофазным методом. Было обнаружено, что диффузное рассеяние появляется из-за наличия цепочек коррелированных смещений свинца в  $\langle 111 \rangle$  вдоль одного из направлений  $\langle 110 \rangle$ . В ромбоэдрической области составов наблюдаемое диффузное рассеяние носит четкий характер и является двумерным, что указывает на наличие ближнего порядка, установившегося в плоскости. По мере приближения к МФГ интенсивность диффузного рассеяния спадает – возникает дальний порядок. В тетрагональной фазе диффузное рассеяние возвращается, но оно становится менее структурированным, что говорит об установлении ближнего порядка на меньших масштабах и ослаблении корреляций. Результаты позволили авторам предположить, что ближний порядок в структуре PZT возникает скорее на базе коррелированных смещений катионов, чем из-за наличия областей, построенных по принципу специфического химического замещения: т.е. областей, содержащих сегрегированные кластеры Zr или Ti.

Отметим, однако, что данное обсуждение природы диффузного рассеяния концентрировалось лишь на роли коррелированных смещений Pb в установлении ближнего порядка в структуре PZT. Тем не менее, очевидно, что в подобном ключе, т.е. как фактор, определяющий ближний порядок материала, нужно рассматривать и характерное распределение Zr/Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. Образуют ли эти ионы кластеры или распределяются случайно? Этот вопрос практически полностью игнорировался в литературе.

Данные темнопольной микроскопии также говорят о наличии ближнего порядка в структуре PZT, показывая, что локальная симметрия PZT вблизи МФГ оказывается ниже, чем  $Cm$  [7]. В этой работе были исследованы фотографии PZT, собранные вдоль псевдокубических направлений [001], [110], [111]. Выводы о наличии ближнего порядка основываются на различиях между фотографиями реальной структуры и идеальной фазы  $Cm$ . Полученные данные говорят об отсутствии идеального дальнего порядка в В-катионной подрешетке PZT. Тем не менее, эти результаты не исключают упорядоченности В-катионов как таковой, напротив, авторы предполагают химическую неэквивалентность соседних столбцов В-катионов и подчеркивают, что эта локальная нестехиометричность может определять направление ферроэлектрических смещений отдельных ионов в PZT.

Другое подтверждение модели постепенного роста-уменьшения упорядоченных областей было получено в работе [49]: измеренная диэлектрическая проницаемость цирконата-титаната свинца росла в ромбоэдрической фазе от 200 до 1300, а затем уменьшалась при прохождении через МФГ. Вывод: в PZT нет тенденций к отдельным фазам, разделенным резкими границами. Напротив, есть лишь расширяющийся либо уменьшающийся ближний порядок низкосимметричной (моноклинной) фазы.

Вообще, метод диффузного рассеяния, использованный в работе [6], является мощным аналитическим инструментом, позволяющим выявлять сосуществование в кристалле фаз разных симметрий. Эксперименты по диффузному рассеянию в PZT морфотропного состава проводились в работах [5, 50]. В работе [5] исследовалось рассеяние рентгеновских лучей в образцах PZT с  $x = 0.475$ . Специфическая картина диффузного рассеяния позволила предположить, что его происхождение связано с включениями тетрагональной фазы в ромбоэдрическую или моноклинную матрицу структуры: топология диффузного рассеяния указывает на наличие упругих

деформаций, обусловленных дефектами тетрагональной симметрии, что согласуется с концепцией «выживания» малых кластеров тетрагональной фазы ниже температуры  $T_{\text{МФГ}}$  [40].

Другой эксперимент – диффузное рассеяние электронов – проводился для образцов с составами  $x = 0.3, 0.48, 0.7$  [50]. Результаты показывают, что ионы Рb в образцах цирконата-титаната свинца смещены вдоль псевдокубических направлений  $\langle 111 \rangle$ , причем их аномальные смещения коррелированы вдоль этих направлений. Также со смещениями Рb согласованы и смещения Zr и Ti. Моделирование методом Монте-Карло позволило выявить, что подобные цепочки вдоль  $\langle 111 \rangle$  коррелированы только одномерно, и не согласованы между собой в боковых направлениях. Хотя, безусловно, внешние эффекты и могут возбудить такую корреляцию – к примеру, наличие внешнего поля, либо поля от соседних доменов может привести к тому, что одномерные цепочки сольются в крупные однородные области.

#### 1.2.4 МНОГОФАЗНЫЕ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ

На сегодняшний день развитие моделей структуры цирконата-титаната свинца достигло той точки, когда дифракционные данные PZT лучшим образом моделируются многофазными приближениями, содержащими, как правило, вклады от высоко - и низкосимметричных фаз. В разное время для описания структуры PZT предлагались и отвергались различные модели, которые включали как одиночные фазы симметрий  $Cm$ ,  $Cc$ ,  $Pc$ ,  $F1$ , так и их комбинации [41, 48, 51, 52].

Модели же, которые, по-видимому, успешно проходят испытание временем, включают комбинации ромбоэдрической, тетрагональной и моноклинной фаз. Так, в 2009 г. с помощью дифракции нейтронов высокого разрешения, проведенной на образцах с  $0.08 < x < 0.40$  было показано, что при

комнатной температуре структура PZT в правой части фазовой диаграммы состоит из двух макроскопических фаз: ромбоэдрической  $R3c$  и моноклинной  $Cm$ , причем доля фракции  $Cm$  растет при приближении к морфотропной фазовой границе [3]. Интересно, что этой работе авторы использовали два различных метода синтеза материала PZT: твердофазный синтез из оксидов  $PbO$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  и золь-гель процесс. Небольшие различия в дифракционных данных между керамиками, приготовленными по разным технологиям – преимущественно в ширине пиков – говорят о том, что точная атомная структура (упорядочение  $Zr/Ti$ ) цирконата-титаната свинца зависит от способа синтеза. Тем не менее, для всех образцов модель структуры оказалась двухфазной. Наличие двух фаз в модели  $R3c + Cm$  также объясняет, почему до сих пор не была обнаружена граница между этими фазами.

Кроме того, данные ЯМР по  $^{207}Pb$  [D.M. Stobbs, Ph.D. thesis, University of Warwick, UK, 2008., D. M. Stobbs, R. Dupree, P. A. Thomas, не опубликовано] говорят о существовании двух различных локальных окружений атомов  $Pb$  в керамиках с составами с  $0.1 < x < 0.3$  – такие образцы не могут быть полностью упорядоченными в ромбоэдрическую или моноклинную структуру, по крайней мере, на локальном уровне.

Данные рентгеновской дифракции высокого разрешения, полученные для PZT [53], указывают на 5-кратное расщепление пика от семейства плоскостей  $\{222\}$  в  $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ . Такое расщепление недостижимо ни в ромбоэдрической, ни в моноклинной фазах по отдельности и однозначно указывает на двухфазность структуры. Интересно, что обнаруженное в данной работе специфическое уширение некоторых других пиков, например,  $\{002\}$  – не может быть объяснено в рамках двухфазной модели. Тем не менее, авторы не делают однозначного вывода о наличии третьей фазы в PZT вблизи МФГ при комнатной температуре. Интересно, что вдали от МФГ, при  $x = 0.31$ , керамика PZT также показывает расщепление дифракционных пиков, которое

может быть объяснено при рассмотрении структуры как комбинации ромбоэдрической и моноклинной фаз. К примеру, пик от семейства  $\{111\}$  расщепляется в эксперименте на 4 пика, а пик от  $\{114\}$  – распадается более чем на пять – все эти наблюдения не могут быть объяснены в рамках однофазной модели. Интересно отметить, что вычисленные геометрические отклонения моноклинной фазы от ромбоэдрической в PZT с  $x = 0.31$  гораздо меньше, чем в керамике с  $x = 0.46$ . Это означает, что моноклинные искажения структуры усиливаются по мере приближения к МФГ. Аналогично, процентный вклад в модель от фазы *St* растет при приближении к МФГ.

Также следует остановиться на работе [4], в которой методом нейтронной дифракции была детально исследована керамика PZT с составами вблизи морфотропной фазовой границы, полученная твердофазным синтезом. Лучшие результаты в подгонке экспериментальных данных в этой работе вновь были достигнуты для многофазных моделей. Дифракция нейтронов проводилась для PZT с  $0.3 < x < 0.6$  при различных температурах от 8 до 623 К. Оказалось, что моноклинная фаза существует в керамике во всем исследованном диапазоне составов всюду ниже точки Кюри. Вблизи МФГ дифракционный профиль оказывается экстремально сложным, авторы связывают это с большим числом интерфейсов между фазами. Здесь нужно отметить, что большое количество интерфейсов может быть источником т.н. «стороннего» вклада в пьезоэффект, т.е. вклада от движения доменных стенок. С другой стороны, авторами [54-56] было предположено существование в этой области составов нанодоменов PZT, что также может усложнять дифракционный профиль.

В работе [4] для керамик PZT с  $0.3 < x < 0.6$  было протестировано большое количество современных на тот момент структурных моделей. Рассмотрим эти результаты. Начнем с области с повышенным содержанием Ti. Здесь граница между тетрагональной и моноклинной фазами PZT долгое время считалась четко определенной, и ее существование не подвергалось сомнению.

Поэтому стартовая модель для этой области содержала только фазу симметрии  $P4mm$ . Тем не менее, это предположение не оказалось особенно удачным: было обнаружено, что лишь при температуре 573 К структура керамики  $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$  успешно подгоняется этой моделью. В других областях «тетрагональной» области фазовой диаграммы наиболее успешным выбором оказалась модель  $P4mm + Cm$ . Процентная доля фазы  $P4mm$  для «тетрагональных» составов составляет около 50-60 %. При повышении температуры доля тетрагональной фазы растет, однако полностью тетрагональным PZT становится лишь в непосредственной близости к точке Кюри. Отметим, что и в 2002 г. с помощью дифракции электронов было установлено, что область с  $0.515 < x < 0.530$  при комнатной температуре также является областью сосуществования фаз  $P4mm$  и  $Cm$  [48].

В «ромбоэдрической» части фазовой диаграммы структура долгое время подгонялась с помощью фаз единственной сингонии (R), и лишь в 2009 г. было показано, что двухфазная модель  $R3m/R3c + Cm$  [3] позволяет существенно улучшить параметры подгонки. Авторы [4] использовали для «ромбоэдрической» области две модели:  $R3c$  и  $R3c + Cm$ . Лучшие результаты снова показала двухфазная модель. Было обнаружено, что с увеличением температуры доля фазы  $R3c$  уменьшается, а доля  $Cm$  – увеличивается. Для PZT с  $x = 0.4$  при 10 К доля  $R3c$  составляет 70 %, а при 593 К – лишь 31 %. В PZT с  $x = 0.3$  при 8 К доля  $R3c$  увеличивается и составляет 80.9 %, а при 300 К – 60.8 %. При этом около 573 К PZT с  $x = 0.4$  одинаково хорошо подгоняется моделями  $Cm + P4mm$  и  $Cm + R3c$ , однако при этой температуре уже практически невозможно различить фазы  $P4mm$  и  $R3c$  – их структурные параметры очень схожи.

Для области морфотропной фазовой границы при температурах 473 и 503 К было обнаружено, что трехфазная модель  $R3c + Cm + P4mm$  обеспечивает более точное совпадение с экспериментом, в сравнении с моделью  $R3c + P4mm$ .

При более низких температурах структура становится преимущественно ромбоэдрической, а при высоких – тетрагональной, хотя по-прежнему подгоняется двухфазными моделями:  $R3c + Cm$  для 200 и 300 К, и  $P4mm + Cm$  для 543 и 623 К. Интересно, однако, что при 10 К пик от {200} оказывается существенно шире, чем при более высоких температурах (200–300 К) и не может быть смоделирован в рамках модели  $R3c + Cm$ . Таким образом, при низких температурах снова лучше работает модель  $R3c + Cm + P4mm$ . Такое поведение проявляется в PZT с  $x = 0.45, 0.48, 0.5$ .

Итак, для керамик с  $x = 0.45, 0.48, 0.5$  при 10 К структура подгоняется трехфазной моделью. При этом доля  $R3c$  быстро падает при приближении к МФГ: для  $x = 0.45$  она составляет 72 % при 10 К, для  $x = 0.48$  эта доля уменьшается до 30 % при 13 К, для  $x = 0.5$  – составляет 19 %. Содержание фазы  $Cm$  повышается по мере приближения к МФГ и достигает максимума (около 66 %) при  $x = 0.5, 10$  К. При дальнейшем увеличении содержания Ti растет доля тетрагональной фазы  $P4mm$ . При более высоких температурах (около 473 К) те же составы устроены более просто, чем при низких, хотя у многих дифракционных пиков по-прежнему наблюдаются длинные хвосты. Тем не менее, модель  $P4mm + Cm$  дает прекрасное совпадение с экспериментом при  $T = 473$  К. Стоит отметить, что выведенные параметры решетки  $Cm$  при данной температуре фактически позволяют отнести ее к тетрагональной системе, поскольку при 473 К эти структуры оказываются едва отличимы друг от друга. В целом, можно сказать, что модель структуры в этой области диаграммы – тетрагональная фаза с небольшой примесью моноклинной. Для PZT с  $x = 0.50$  при 473 К соотношение  $P4mm:Cm$  составляет приблизительно 4:1, и доля  $P4mm$  растет с температурой.

В связи с этим вновь встал вопрос: а действительно ли в этой области составов существует моноклинная фаза? Дело в том, что полуширина пика от {222} сильно коррелирует с изменением фракции  $Cm$ , что наводит на мысль о

том, что появление фазы  $Sm$  в методе Ритвельда есть лишь результат подгонки специфического уширения этого пика. Тем не менее, может оказаться, что причиной подобного уширения являются деформации, рассеяние от доменных стенок и пр. эффекты. Все эти эффекты были исследованы. Введение специальных параметров, отвечающих за деформацию фаз, использовалось в работе [4], однако оказалось, что мультифазные модели по-прежнему дают лучший результат. В работах [44, 45] исследовались т.н. адаптивные фазы, однако было обнаружено, что рассеяние от доменных стенок не согласуется с результатами рентгеновской дифракции на монокристаллах  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  [53]. Таким образом, не существует прямого подтверждения наличия специфического рассеяния от доменных стенок, обусловленного адаптивными фазами, и поэтому многофазные модели, содержащие  $Sm$ , кажутся более предпочтительными. Тем не менее, нужно учитывать, что любая многофазная модель подводит используемый для ее построения метод Ритвельда к границам его применимости – с ростом числа независимо подгоняемых параметров надежность такой подгонки падает. Всегда может быть, что рассмотрение других источников рассеяния, таких как доменные стенки, поможет воспроизвести формы пиков на дифрактограмме, по крайней мере, в порошках.

С другой стороны, правомерность существования многофазных моделей обеспечивается наблюдаемым изменением фазовых фракций с температурой или составом. С правой стороны фазовой диаграммы, особенно при низких температурах, основу материала составляют фазы  $R3c$  и  $R3m$ . При движении по диаграмме вправо или вверх они постепенно трансформируются в  $Sm$ . В левой части диаграммы, при  $x = 0.6$  – фазы  $Sm$  и  $P4mm$  содержатся приблизительно в равных составах, особенно при низкой температуре. При ее повышении фаза  $Sm$  постепенно исчезает. Предложенная в работе [4] фазовая диаграмма PZT для составов с  $0.3 < x < 0.6$  изображена на рисунке 1.5. В отличие от предыдущих моделей [24, 33], положение морфотропной фазовой границы

зависит от значения параметра  $x$ . Керамика PZT является существенно многофазной, особенно вблизи МФГ. Это значит, что в ней должно существовать много межфазных границ и доменных стенок, движение которых может давать существенный вклад в пьезоэффект. Кроме того, немалую роль должно играть и переключение доменов между тетрагональной, моноклинной и ромбоэдрической сингониями (идея таких вкладов в пьезоэлектричество была предложена в работе [57]).

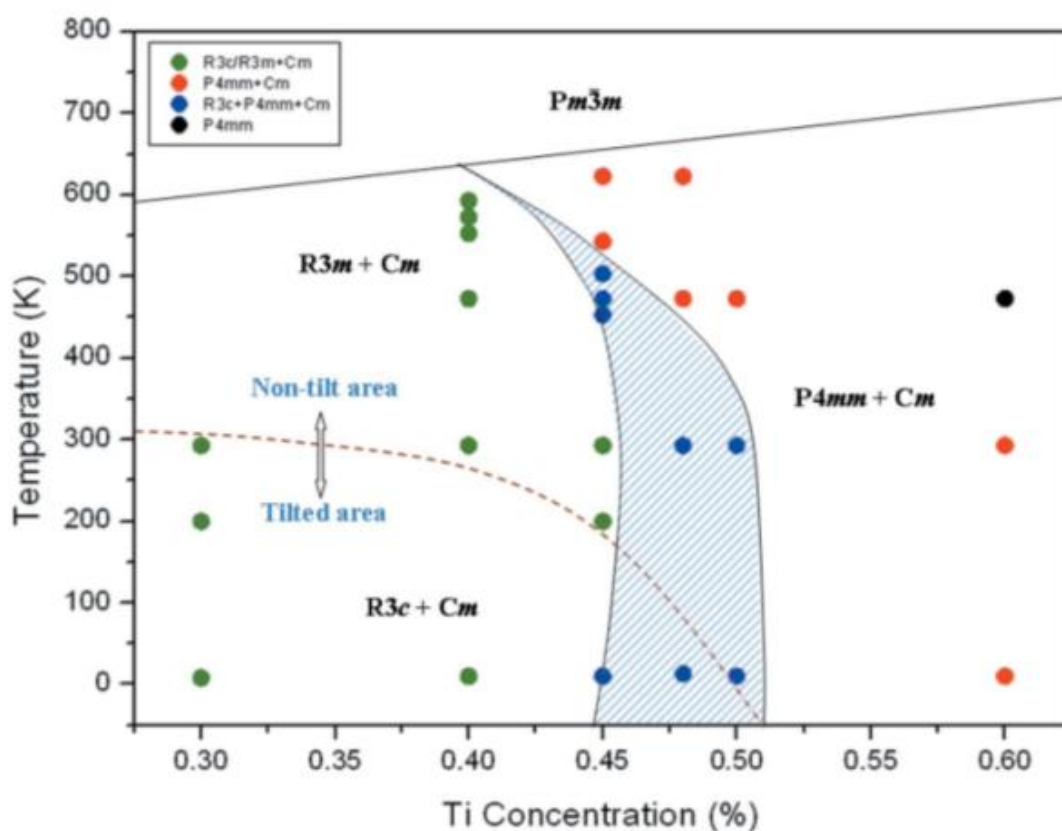


Рисунок 1.5. Модель центрального участка фазовой диаграммы PZT, предложенная в работе [4] в 2011 году. Основу структуры составляют многофазные модели

### 1.2.5 ЭФФЕКТЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПОДРЕШЕТКЕ В-КАТИОНОВ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

На сегодняшний день в научной литературе практически отсутствует информация о каком-либо упорядочении в В-катионной подрешетке цирконата-титаната свинца: предполагается, что PZT представляет собой твердый раствор, в котором Zr и Ti случайным образом заселяют позиции В-катионов перовскитной структуры. Согласно работе [58], средний размер кластера чистого цирконата или титаната свинца при случайном заполнении ионами Zr и Ti позиций В-катионов перовскитной структуры минимален для  $x = 0.5$  и составляет для  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  восемь элементарных ячеек. Моделирование методом Монте-Карло позволило авторам [58] аппроксимировать средний размер кластера простой функцией  $v = 1 - x^3$ , где  $x$  – содержание РТ в PZT. В предположении случайного распределения Zr/Ti, эта модель позволяет предположить, что агрегаты исходных РТ или PZ при  $x = 0.5$  не превосходят по размеру параметры 40-атомной суперячейки, полученной реплицированием элементарной ячейки перовскита вдоль трех ортогональных направлений.

В работе [59] авторы провели обширное исследование керамики PZT методом ядерного магнитного резонанса. Были исследованы керамики с составами  $x=0.0, 0.25, 0.48, 0.55, 0.75, 1.0$ . Химический сдвиг определялся для атомов  $^{17}\text{O}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{47,49}\text{Ti}$ . Интересную информацию дает положение пиков  $\text{O}^{17}$  в PZT: в тетрагональной структуре титаната свинца есть лишь две кристаллохимически неэквивалентные позиции кислорода – вдоль направления вектора поляризации (аксиальная позиция) и перпендикулярно ему (экваториальная). Пики ЯМР от этих позиций хорошо различимы и отстоят друг от друга примерно на 200 миллионов долей. Авторы [59] обнаружили, что по мере уменьшения содержания титана  $x$  эти два пика эволюционируют по-разному. Пик от кислорода, находящегося в экваториальной позиции, сохраняется вплоть до составов с  $x = 0.25$  (рисунок 1.6). В то же время пик, соответствующий кислороду в аксиальном положении, отсутствует уже при  $x = 0.75$ . Это говорит о том, что в синтезированных образцах цепочки Ti-O-Ti в

экваториальной плоскости сохраняются в интервале  $0.25 < x < 1$ , в то время как аналогичные цепочки вдоль  $[001]$  исчезают уже при  $x = 0.75$ . Интересно также, что ширина линий, соответствующих изотопам  $^{47,49}\text{Ti}$ , остается практически неизменной для  $x$  от 0 до 0.5. Это говорит о том, что характерное тетрагональное искажение октаэдра, свойственное крайнему члену фазовой диаграммы – РТ, слабо меняется даже в присутствии больших содержаний Zr, и ионы Ti в PZT сохраняют сильные ферроэлектрические смещения.

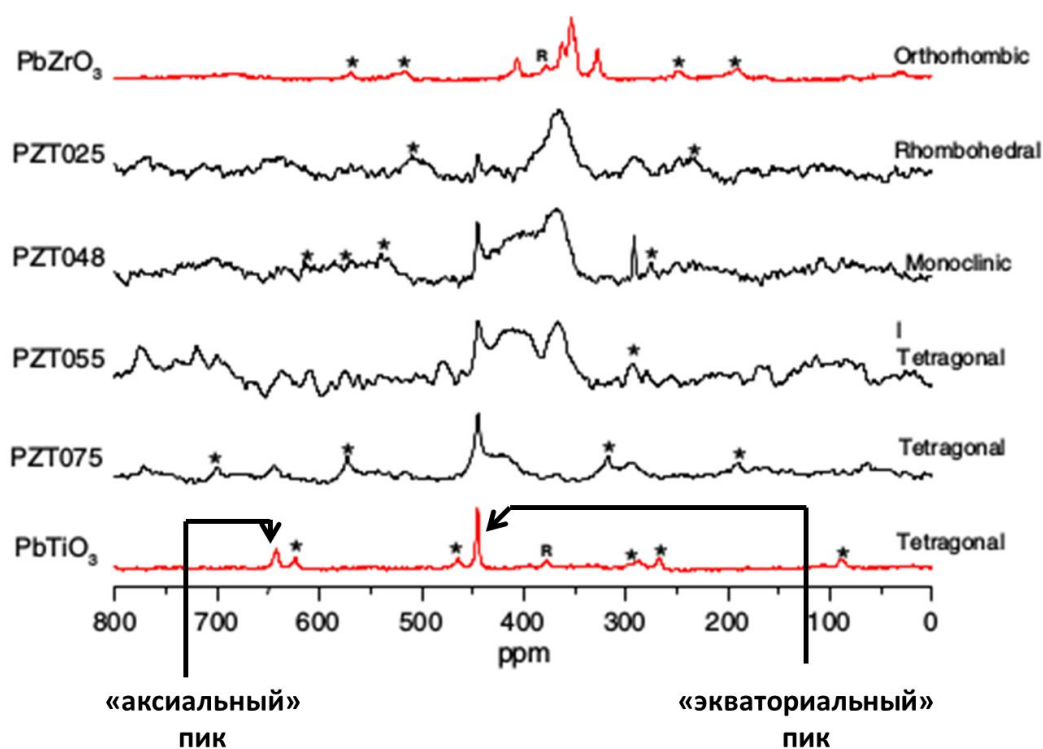


Рисунок 1.6. Данные ЯМР изотопа  $^{17}\text{O}$  для керамик PZT разных составов [59]. Сохранение в PZT «экваториального» пика  $^{17}\text{O}$ , характерного для РТ, указывает на наличие в структуре цепочек Ti-O-Ti в плоскости, перпендикулярной направлению поляризации

Сильно полярный характер ионов Ti в цирконате-титанате свинца отмечался и ранее: в работе [30] также было обнаружено, что Zr и Ti проявляют различные ферроэлектрические смещения, хотя точные значения этих смещений не были определены, ввиду ограничений пределом обнаружения экспериментальной техники. Также в работе [60] методом XAS (спектроскопия

поглощения рентгеновского излучения), было определено, что в  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  ионы Ti проявляют сильно полярный характер, в то время как ионам Zr свойственно лишь малое ферроэлектрическое смещение (в этой работе было дано первое экспериментальное подтверждение полярного характера ионов Zr), и следовательно, малую поляризацию. Эти результаты также объясняют наблюдаемое усиление пьезоэффекта в PZT по сравнению с PT: малая амплитуда смещений Zr приводит к относительно легкому переключению поляризации, что в свою очередь создает эффективную ситуацию для относительно легкого переключения сильных диполей Ti-O. Если рассматривать такую структуру с точки зрения Zr, то эти ионы находятся в состоянии, эквивалентном состоянию классического перовскитного ферроэлектрика вблизи точки Кюри, где наблюдается максимум диэлектрической проницаемости. В системе с несколькими В-катионами такая ситуация приводит к относительно легкому переключению доменов и обеспечивает уникальные ферро- и пьезоэлектрические свойства. Отметим, что в области МФГ соотношение Zr:Ti составляет приблизительно 1:1, что, в свою очередь, способствует усилению описанного процесса.

### 1.2.6 ОСОБЕННОСТИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

Кратко охарактеризуем особенности доменной структуры цирконата-титаната свинца. Она существенным образом отличается от структуры других ферроэлектрических керамик типа  $\text{ABO}_3$ . К примеру, размеры отдельных зерен в PZT оказываются значительно меньше, чем в титанате бария  $\text{BaTiO}_3$ . По данным электронной микроскопии, размер отдельных доменов в PZT может составлять менее 0.1 мкм, т.е. находиться на пределе обнаружения дифракционных методов [61]. Типичный же размер зерен в PZT составляет около 5-10 мкм, при этом даже длительный отжиг в процессе

синтеза не приводит к росту граней за пределы 20 мкм. Цирконат-титанат свинца демонстрирует довольно интенсивную переориентацию доменов в процессе поляризации внешним полем (процесс полинга). Так, в «тетрагональной» области фазовой диаграммы структуры имеют так называемые  $180^\circ$  и  $90^\circ$  домены (направление поляризации у двух тетрагональных доменов может либо совпадать, либо быть направленным противоположно, либо перпендикулярно). В работе [62] для тетрагональной структуры PZT установлено, что для составов вблизи МФГ процесс полинга приводит к 53 %-ой переориентации  $90^\circ$ -градусных доменов; переориентация  $180^\circ$ -градусных доменов при этом близка к 100 %. После снятия внешнего поля переориентация  $90^\circ$ -градусных доменов спадает до 44 %, а  $180^\circ$ -градусные домены остаются переориентированными. Таким образом, в результате полинга керамики «разворачивается» около 63 % всех диполей. В ромбоэдрических структурах существуют домены типа  $180^\circ$ ,  $71^\circ$  и  $109^\circ$ . По результатам исследований PZT, допированного  $Nb^{5+}$ , в процессе полинга достигается переориентация всех  $180^\circ$ -градусных доменов и около 65 % из всех  $71^\circ$ - и  $109^\circ$ -градусных [24]. Таким образом, в ромбоэдрической структуре процесс полинга приводит к выравниванию вдоль поля около 74 % всех доменов структуры. Для сравнения, аналогичное значение для титаната бария составляет только 41 %.

Количественные характеристики процессов переориентации доменов позволяют оценить поляризацию монокристаллических образцов PZT: для тетрагональной структуры она составляет  $75 \text{ мкКл/см}^2$ , а для ромбоэдрической –  $55 \text{ мкКл/см}^2$  [62]. Типичные же измеряемые в керамике значения  $P$  лежат в пределах от 50 до  $70 \text{ мкКл/см}^2$  – для высокочистых тетрагональных и ромбоэдрических кристаллов.

Интересные результаты, характеризующие доменную структуру монокристаллического PZT, были получены в работе [40] – по-видимому, это

первый успешный опыт выращивания монокристалла цирконата-титаната свинца морфотропного состава. Опыты показали, что при температурах ниже 450 К тетрагональная фаза в PZT морфотропного состава оказывается практически изотропной на макроуровне. Авторы связали это наблюдение с разбиением структуры PZT на домены экстремально малого размера, которые трансформируются в микрометровые домены лишь выше 450 К (ориентированные случайным образом, такие домены в среднем обеспечивают изотропию материала). Отметим, что наноразмерные домены в керамике PZT были обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии [44, 63]. Эффект оптической анизотропии, обнаруженный в работе [40], наблюдался также в ферроэлектрических релаксорах (PMN, PZN), в которых размеры доменов могут составлять 40-200 нм (так называемые полярные нанорегионы). Наличие полярных нанорегионов определяет специфические свойства релаксоров – диффузность пика диэлектрической проницаемости около точки Кюри. Появление же подобных образований в PZT выглядит неожиданным. С другой стороны, существуют теории, поддерживающие концепцию доменов экстремальных размеров в PZT – в 2008 г. термодинамически было предсказано сферическое вырождение направления поляризации и резкое снижение упругой энергии при приближении к МФГ – это может объяснить наблюдаемую миниатюризацию доменов [64].

## ВЫВОДЫ

В данной главе были рассмотрены основные этапы в развитии представлений об атомной структуре пьезоэлектрического материала PZT. Показано, что несмотря на практическую значимость материала и спровоцированный ею более чем шестидесятилетний период интенсивных теоретических и экспериментальных исследований, атомная структура этого пьезоэлектрика, как и механизмы ее установления, по-прежнему однозначно не

определены. 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, влияющим на установление структуры и симметрии материала на локальном уровне. Тем не менее, к настоящему моменту вопрос о характере распределения Zr и Ti по позициям В-катионов структуры PZT остается практически неисследованным. В открытых источниках упоминается лишь ограниченное число работ, которые имеют отношение к данной тематике.

На сегодняшний день при анализе кристаллической структуры цирконата-титаната свинца лучшим образом зарекомендовали себя многофазные модели, включающие фазы низко- (моноклинные) и высокосимметричных (тетрагональная, ромбоэдрическая) сингоний. 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). Под упорядочением в данном контексте понимается не определенный, сохраняющийся в пространстве характер расположения В-катионов, а преимущественно единообразие ионных ферроэлектрических смещений, т.е. направлений вектора поляризации в элементарных ячейках. С одной стороны, эти многофазные модели указывают на наличие в структуре керамики макроскопических фаз, с другой – не отвергают существования локальных областей упорядочения, размеры которых находятся на пределе обнаружения экспериментальной дифракционной техники.

Природа пьезоэффекта в PZT на сегодняшний день также исследована не до конца. По этому вопросу существуют конкурирующие точки зрения, например, пьезоэффективность цирконата-титаната свинца может быть объяснена как через вращение поляризации, так и при рассмотрении вклада от движения доменных стенок. 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.

Приведенный экскурс в историю исследования структуры PZT показывает, что для ее установления, для развития теории его функциональных свойств, а также для разработки модификаций или аналогов этого материала с программируемыми свойствами – необходимо усиленное развитие структуроопределяющих методов. И на сегодняшний день задача анализа сложных атомных структур находится в фокусе многих исследовательских программ, причем различные комбинации квантовохимических и эмпирических расчетов играют в них не последнюю роль. В данной работе мы предлагаем развитие метода подгонки атомной структуры ферроэлектрического материала со структурой перовскита  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  на основе дифракционных данных с использованием квантовохимических расчетов. Насколько нам известно, данный метод в такой реализации никогда не применялся для исследования структуры PZT.

## ГЛАВА 2. АЛГОРИТМ АНАЛИЗА ФАЗОВОГО СОСТАВА ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА $\text{ABO}_3$

Ключевой особенностью структуры цирконата-титаната свинца является неупорядоченность в расположении ионов Zr, Ti по позициям В-катионов перовскитной структуры. Этот факт затрудняет моделирование свойств подобных материалов из первых принципов: в неупорядоченном кристалле отсутствует трансляционная инвариантность, поэтому не представляется возможным выделить элементарную ячейку, которая описывала бы его макроскопические характеристики. Для того чтобы преодолеть этот барьер, мы реализовали алгоритм, который моделирует возможные для данного твердого раствора локальные структуры и подгоняет экспериментальную кривую парной функции распределения (PDF) частиц по расстояниям  $g(r)$ . Зависимость кривой PDF от  $r$  характеризует вероятность  $g(r)$  обнаружения в материале двух частиц на расстоянии  $r$  друг от друга.

Настоящая глава начинается с описания метода подгонки кривой парной функции распределения цирконата-титаната свинца; затем следует описание алгоритма поиска локальных структур в PZT; в конце главы приведены результаты тестирования алгоритма подгонки на примере функции PDF материала с известной структурой – титаната свинца.

### 2.1 ОПИСАНИЕ АЛГОРИТМА

Алгоритм определения атомной структуры цирконата-титаната свинца был реализован на языке программирования Python2.6. Для подгонки кривых PDF он использует библиотеку для минимизации методом наименьших

квадратов. Алгоритм генерирует набор возможных атомных конфигураций цирконата-титаната свинца, варьируя специфические для материала структурные переменные: взаимное расположение В-катионов, направление поляризации и наклоны кислородных октаэдров. Их геометрия оптимизируется в рамках теории функционала плотности, затем из полученного набора выбираются уникальные структуры (в соответствии с некоторым значением критерия схожести), для них варьируются параметры решетки  $L_j^k$  и ферроэлектрические смещения  $\sigma_j$ , при этом на каждой итерации по значениям  $L_j^k$  и  $\sigma_j$  для структур насчитываются кривые функций распределения  $g_j(r, L_j^k, \sigma_j)$ , линейная комбинация  $g_m(r)$  которых –

$$g_m(r) = \sum_j C_j g_j(r, L_j^k, \sigma_j) \quad (2.1)$$

– модель структуры керамики – подгоняется до соответствия экспериментальной кривой PDF.

Оптимизация параметров  $L_j^k$  и  $\sigma_j$  проводится для того, чтобы учесть температурные эффекты (тепловое расширение кристалла и уменьшение величины спонтанной поляризации), а также возможное влияние электрических полей и взаимных деформаций, которые оказывают друг на друга соседствующие домены. При этом для перовскитного ферроэлектрика ожидается традиционное поведение при повышении температуры: вектора решетки постепенно выравниваются между собой и выше точки Кюри переходят в кубические; ферроэлектрические смещения постепенно уменьшаются. На структурные параметры наложены следующие ограничения: величины  $L_j^k$  варьируются от 98.5 % до 102 % от значений, полученных в рамках DFT, а параметры  $\sigma_j$  изменяются в пределах от 90 %, до 105 %, что соответствует варьированию короткой связи В-О (прибл. 1.75 Å) в кислородном октаэдре в диапазоне примерно от 1.73 до 1.79 Å. Оптимизация  $L_j^k$  и  $\sigma_j$

проводится с сохранением симметрии структуры, к примеру, равенство векторов решетки в ромбоэдрической структуре удерживается в процессе оптимизации, а ферроэлектрические смещения скалируются для всех атомов одновременно. Такой подход позволяет сократить число независимо подгоняемых параметров и повысить надежность расчета.

Процедура подгонки функции  $g(r)$  состоит в минимизации различия между экспериментальной и модельной парными функциями распределения, достигаемой поиском оптимальных значений параметров  $C_j, L_j^k, \sigma_j$ :

$$\delta S = \frac{p \int g(r) r_p - g_m(r_p)^2}{p \int g(r) r_p^2}. \quad (2.2)$$

Набор  $r_p$  представляет собой однородную сетку межатомных дистанций от 0 до  $r_{max}$ .

Работа алгоритма проходит в 4 стадии (рисунок 2.1).

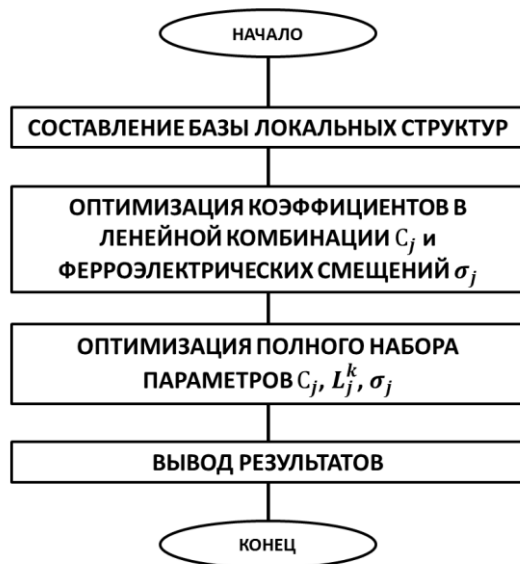


Рисунок 2.1. Схема алгоритма определения структуры и фазового состава керамики  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  на основе атомных конфигураций, полученных из первых принципов

Первая стадия работы – создание базы локальных структур. На этом этапе происходит задание начальных шаблонов для структуры PZT и оптимизация их геометрии сначала классическими, а затем квантовохимическими методами. Полученный набор структур фильтруется с тем, чтобы отсеять структуры, соответствующие эквивалентным локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Критерий фильтрации – разность между кривыми PDF двух структур (вычисляется по формуле 2.2). Итогом работы первого этапа является набор структур, который может содержать от двух десятков (по одной структуре на каждое расположение В-катионов) до сотен (по несколько стабильных структур на каждое расположение) различных атомных конфигураций, в зависимости от значения критерия фильтрации. Вторая стадия алгоритма составляет из всех структур линейную комбинацию и осуществляет подгонку параметров  $C_j$ ,  $\sigma_j$ . На данном этапе обрабатывается  $2N$  независимых параметров, где  $N$  – число структур в линейной комбинации. Параметры  $L_j^k$  на этой стадии остаются фиксированными, поскольку их возможные изменения, даже в пределах 1-2 %, значительно более предсказуемо и при этом гораздо менее сильно влияют на соответствующие кривые PDF, чем изменение  $\sigma_j$ . Вместе с тем «заморозка»  $L_j^k$  приводит к сокращению полного набора параметров ( $C_j$ ,  $L_j^k$ ,  $\sigma_j$ ) на  $3N$ , что положительно сказывается на скорости и надежности расчета. В результате работы второго этапа происходит сокращение набора структур: те из них, вклады от которых в линейную комбинацию падают в процессе подгонки ниже определенного критерия (0.5 % в данной работе), вычеркиваются из линейной комбинации. На третьей стадии алгоритма (она запускается, когда число структур в наборе сокращается до 15 – чтобы обеспечить не слишком большое количество независимых параметров) параметры  $L_j^k$  «размораживаются», и выполняется оптимизация полного набора  $C_j$ ,  $L_j^k$ ,  $\sigma_j$ , что приводит в результате к более точному определению вкладов отдельных структур. На данном этапе выполняется обработка  $5N$  независимых

параметров. На финальном этапе работы алгоритм производит выдачу результатов оптимизации: составляет линейную комбинацию, диаграмму энергий использованных структур, выдает оптимизированные параметры структур.

## 2.2 ПОИСК ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Поиск локальных структур-кандидатов осуществляется в суперячейке PZT, полученной из элементарной 5-атомной ячейки перовскита реплицированием вдоль трех векторов решетки. Такая кубическая ячейка-прототип содержит 40-атомов (рисунок 2.2).

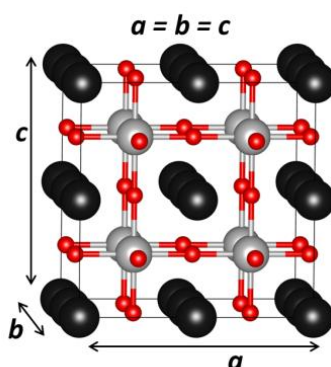


Рис 2.2. Кубическая ячейка-прототип перовскита, на базе которой осуществляется поиск локальных структур цирконата-титаната свинца

Несмотря на то что эта система является достаточно малой, она обладает следующими достоинствами. Во-первых, она представляет собой минимальную периодическую ячейку, в которой можно смоделировать варианты трехмерного взаимного упорядочения В-катионов. Во-вторых, при учете возможных направлений поляризации и различных систем наклонов октаэдров она позволяет перебрать большое количество возможных для керамики  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  локальных структур. Наконец, объем, ограничиваемый этим прототипом (равный 8 элементарным ячейкам), находится в удовлетворительном согласии с

предсказанным средним размером кластеров чистых РТ или РZ в структуре PZT (в приближении случайного независимого распределения ионов Zr, Ti) [58]. Наряду с чистыми титанатом и цирконатом свинца, в суперячейке были опробованы составы PZT с  $x=0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ . Возможные для них неэквивалентные шаблоны расположения В-катионов представлены на рисунке 2.3.

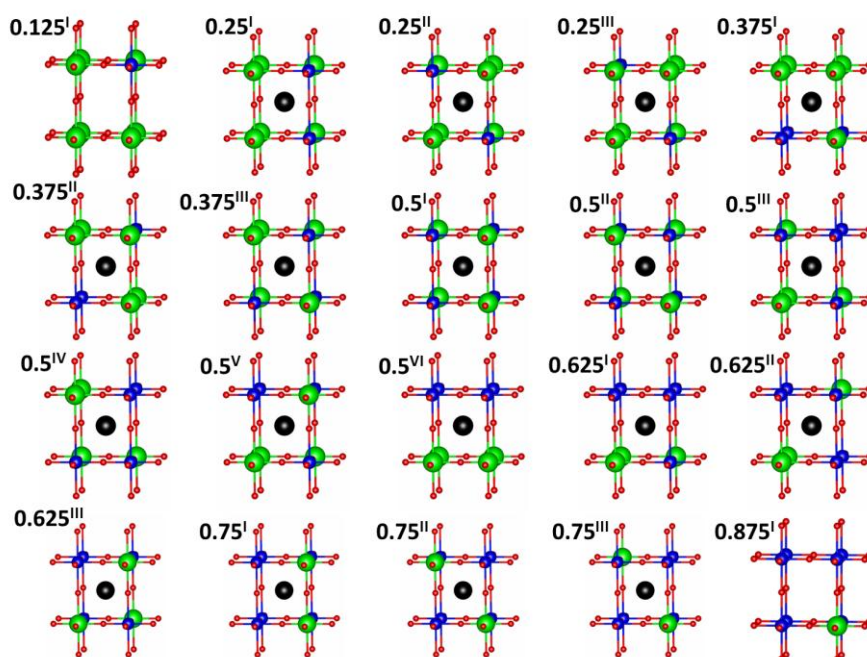


Рисунок 2.3. Шаблоны расположений В-катионов в суперячейке  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  для составов с  $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$

Числовое обозначение шаблона указывает на химический состав ячейки: шаблоны с номерами 0.25, 0.5 и т.д. моделируют соответственно структуры состава  $\text{PbZr}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ . Надстрочный римский индекс нумерует возможные шаблоны расположения В-катионов в данной ячейке. Вкупе с возможными направлениями поляризации и вариантами взаимных наклонов кислородных октаэдров данный набор шаблонов продуцирует огромное множество механически стабильных локальных структур керамики PZT. Мы задавали различные направления поляризации  $P$  и наклоны октаэдров путем смещения соответствующих катионов и анионов из centrosymmetric

позиций кубической структуры. Составленные структуры были сперва отрелаксированы классическими потенциалами [65] в программе GULP [66], затем набор оставшихся неэквивалентных структур был повторно отрелаксирован в программном комплексе [67-70] в рамках теории функционала плотности с использованием базиса плоских волн. Используемые для расчетов псевдопотенциалы включали следующие электронные конфигурации: по 12 валентных электронов для Zr и Ti ( $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$  и  $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ), 4 электрона для Pb ( $6s^2 6p^2$ ), и 6 электронов ( $2s^2 2p^4$ ) для O. Используемый в данной работе обменно-корреляционный функционал – PBEsol известен корректным воспроизведением экспериментальных параметров решетки кристаллов [71]. Критерий остановки оптимизации геометрии по силам – 0.01 Эв/Å. Максимальная кинетическая энергия плоских волн, входящих в базисный набор – 550 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось на однородной гамма-центрированной  $3 \times 3 \times 3$  сетке  $k$ -точек.

Проводилась полная оптимизация геометрии: релаксация атомных позиций, векторов и углов элементарной ячейки. Стоит отметить, что подобное масштабное исследование поверхности потенциальной энергии PZT проводится фактически впервые. В данном направлении необходимо отметить, пожалуй, лишь работу [26], в которой с помощью DFT-ячеек исследовались особенности структур PZT разных составов, хотя в ней опробовано значительно меньшее количество структур и, кроме того, оптимизация атомных позиций в этой работе проводилась при фиксированном экспериментальном объеме ячейки, что существенно снижает количество вероятных структур. Также интересна работа [25], в которой авторы исследовали влияние локального расположения В-катионов на пьезоэлектрические свойства керамики PZT.

Поиск структур привел к обнаружению большого количества механически стабильных атомных конфигураций. Их относительные энергии (в

расчете на 5-атомную элементарную ячейку) были оценены в соответствии с формулой:

$$dE = E_{PbZr_{1-x}Ti_xO_3} - x \cdot E_{PbTiO_3} - (1 - x) \cdot E_{PbZrO_3}, \quad (2.3)$$

где  $E_{PbTiO_3}$  и  $E_{PbZrO_3}$  — полные энергии чистых титаната и цирконата свинца, соответственно,  $x$  — доля  $PbTiO_3$  в PZT. Оказалось, что энергии большинства структур (исключение составляют лишь кубические параэлектрические фазы) попадают в узкий интервал шириной около 0.1 эВ. Из рисунка 2.4 видно, что даже структуры, соответствующие разным составам и разным типам расположения В-катионов, имеют схожие значения относительных энергий — такая картина свидетельствует о существенной гладкости функции поверхности потенциальной энергии PZT. Последний факт согласуется с экспериментом — именно многофазные модели позволяют лучше интерпретировать экспериментальные дифрактограммы [3, 4], и подтверждается теоретическими моделями [36].

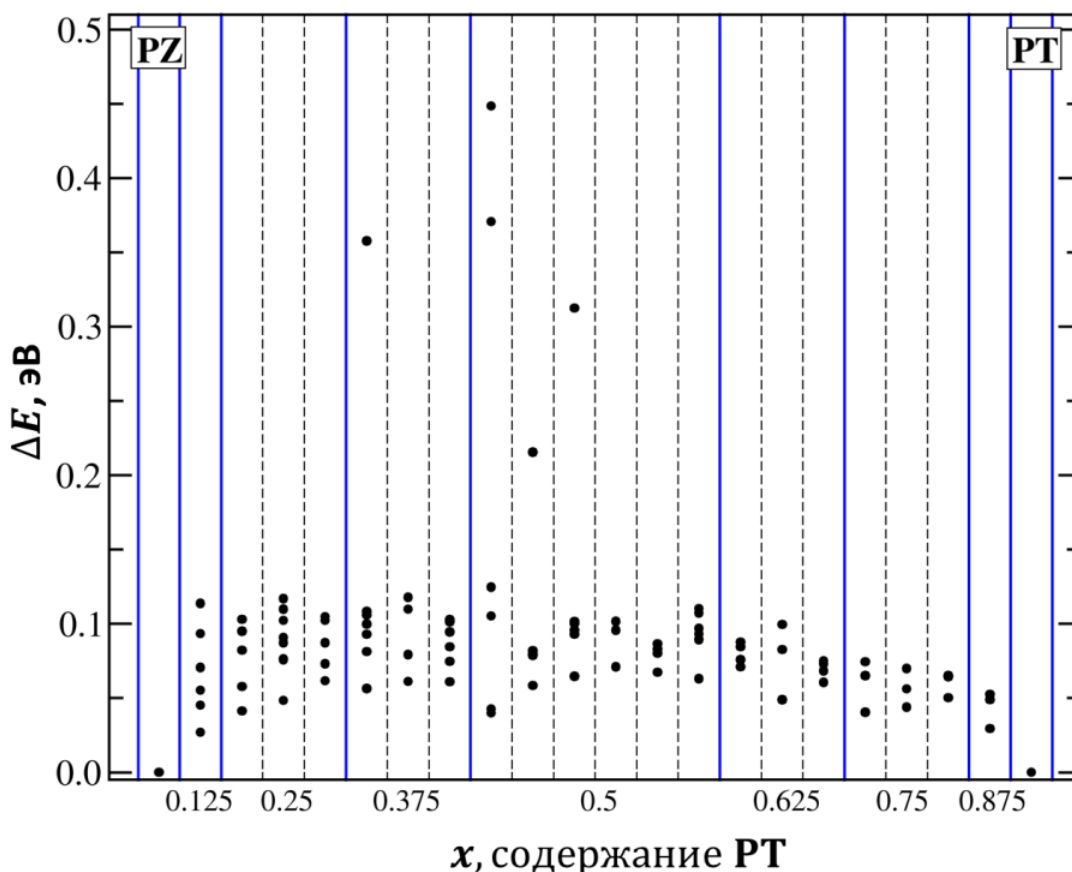


Рисунок 2.4. Относительные полные энергии структур  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

Интересно, что поскольку для одного и того же порядка в расположении В-катионов может реализовываться несколько различных по симметрии стабильных атомных конфигураций, полученный комплект структур соответствует набору локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии, которые при данном распределении В-катионов могут устанавливаться в материале под воздействием определенной температуры и в результате взаимодействия с окружающими доменами. Кроме того, существенная гладкость поверхности потенциальной энергии PZT (обилие возможных структур различных симметрий даже в узком интервале составов) может провоцировать интересные эффекты при разбиении структуры на ферроэлектрические домены. В действительности, такое разбиение в материале происходит под действием двух конкурирующих факторов: уменьшения электростатической энергии за счет сокращения макроскопической

поляризации кристалла и увеличения упругой энергии в области доменных стенок при росте числа доменов. Стабильная доменная конфигурация устанавливается тогда, когда достигается баланс между этими двумя факторами. Обилие же возможных локальных структур, как в случае PZT, может позволить составлять в материале более «эффективные» доменные конфигурации, в которых упругая энергия взаимодействия между соседними доменами будет невелика, а макроскопическая поляризация будет эффективно гаситься. Логично ожидать, что средний размер таких доменов будет существенно меньше размера доменов, например, в системе с тетрагональной симметрией.

Отметим, что использованные в данной работе параметры DFT-расчетов позволили с высокой точностью воспроизвести экспериментальные структурные характеристики (параметры решетки и смещения атомов из centrosymmetric позиций) крайних членов фазовой диаграммы PZT – чистых цирконата и титаната свинца (таблица 2.1); это позволяет надеяться на корректное описание геометрии локальных структур PZT.

Таблица 2.1: рассчитанные и экспериментальные (в скобках) структурные параметры цирконата и титаната свинца

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$P, \text{Кл/м}^2$
$\text{PT}^{\text{FE}}$	3.87 (3.90)	3.87 (3.90)	4.17 (4.15)	0.84 (0.75 <sup>1</sup> , 0.88 <sup>2</sup> )
$\text{PT}^{\text{PE}}$	3.92	3.92	3.92	0 (0)
PZ	5.89 (5.89)	11.82 (11.77)	8.19 (8.23)	0 (0)

Примечания. <sup>1</sup> при  $T = 295 \text{ K}$  [72]; <sup>2</sup> расчет DFT [73]; экспериментальные данные структуры PT получены в работе [21], структуры PZ – в работе [74]

### 2.3 ТЕСТИРОВАНИЕ АЛГОРИТМА. ПОДГОНКА ПАРНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНАТА СВИНЦА

Прежде чем перейти к анализу структуры и фазового состава керамик PZT, мы протестировали реализованный алгоритм. Мы воспользовались множеством наших локальных структур для цирконата-титаната свинца и подогнали с их помощью экспериментальную парную функцию распределения  $g^{exp}(r)$  чистого  $\text{PbTiO}_3$ . Кривая  $g^{exp}(r)$  была получена при комнатной температуре [21] в эксперименте по дифракции нейтронов на образце, синтезированном твердофазным методом из оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Оптимизационный набор включал структуры цирконата и титаната свинца, а также 99 сгенерированных структур PZT.

Результаты подгонки представлены на рисунке 2.5.

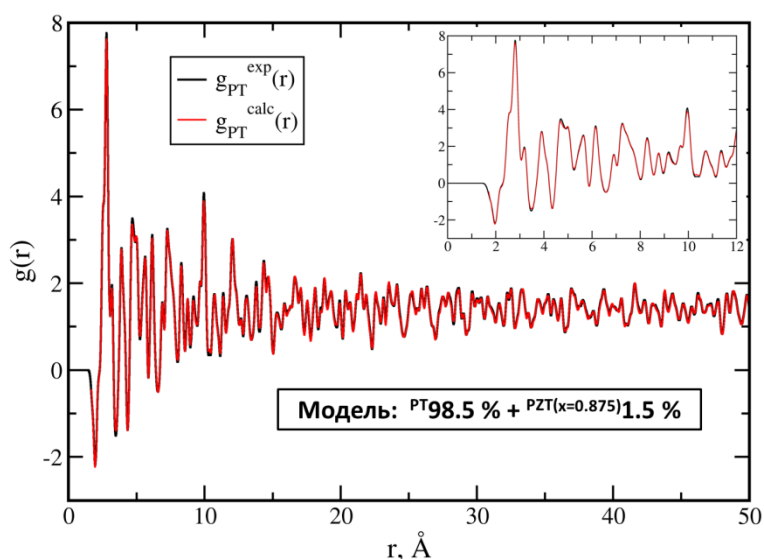


Рисунок 2.5. Подгонка парной функции распределения  $g(r)$  титаната свинца с учетом параметров  $L_j^k$  и  $\sigma_j$

Видно, что модельная кривая  $g_{PT}^{calc} r$  практически идеально совпадает с экспериментальной  $g_{PT}^{exp} r$  во всем диапазоне дистанций  $r$ . Полученная линейная комбинация на 98.5 % соответствует структуре титаната свинца. Лишь 1.5 % модели принадлежат структуре PZT с  $x = 0.875$ , что является ошибочным определением.

Необходимость введения в набор переменных параметров, позволяющих изменять геометрию отрелаксированных DFT структур:  $L_j^k$  и  $\sigma_j$  явствует из следующего эксперимента. Мы зафиксировали параметры  $L_j^k$  и  $\sigma_j$  и подогнали экспериментальную кривую РТ, варьируя только коэффициенты в линейной комбинации. Получившаяся в результате модель демонстрирует довольно сильные расхождения с экспериментальной кривой, особенно они заметны в области больших  $r$ . Кроме того, она содержит суммарный 28-процентный ошибочный вклад от двух структур PZT с  $x = 0.875$ .

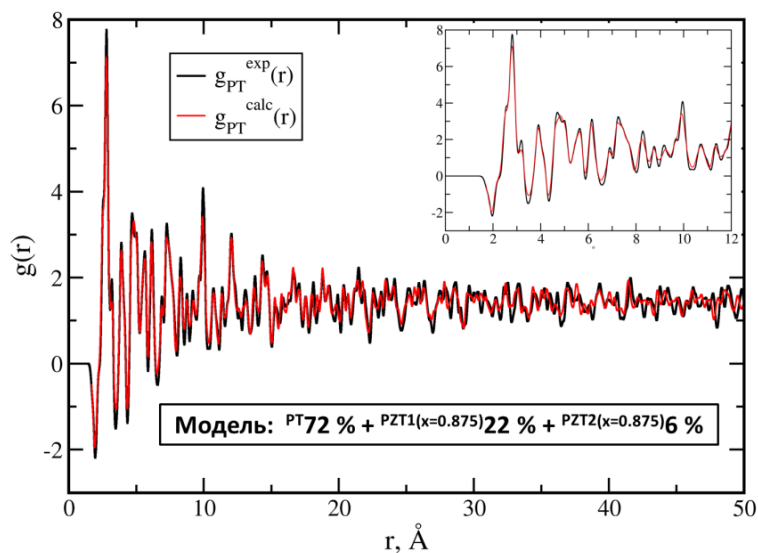


Рисунок 2.6. Подгонка парной функции распределения  $g(r)$  титаната свинца без учета параметров  $L_j^k$  и  $\sigma_j$

Причина такого несовпадения модели с экспериментальной кривой кроется в особенности структуры РТ как ферроэлектрика. Дело в том, что при понижении температуры от точки Кюри (765 К) до 0 К атом Тi приобретает относительно центра окружающего его кислородного октаэдра ферроэлектрическое смещение, амплитуда которого составляет  $\sim 0.3$  Å. Кроме того, кубические вектора решетки деформируются, и решетка становится тетрагональной с соотношением  $c/a = 1.06$ . Поэтому при комнатной температуре значения ферроэлектрических смещений и векторов решетки достаточно сильно отличаются от параметров, получаемых в рамках теории

функционала плотности при нулевой температуре. Таким образом, при подгонке дифракционных данных ферроэлектрических материалов нашим методом необходимо учитывать влияние температуры, при которой проводится структуроопределяющий эксперимент.

Мы также попытались решить задачу подгонки для случая, когда начальные значения переменных  $L_j^k$  и  $\sigma_j$  оказываются далеки от точки глобального минимума. Для этой цели использовалась кривая PDF параэлектрической фазы титаната свинца, полученная в рамках DFT. В этой структуре все вектора  $L_j^k$  равны  $3.915 \text{ \AA}$ , а  $\sigma_j = 0$ . Эта кривая, как и предыдущие, подгонялась с помощью оптимизационного набора, содержащего все структуры PZT (в большинстве своем ферроэлектрические), а также структуры PZ и PT.

В данном случае математическая сложность задачи (удаленность глобального минимума) оказывает существенный эффект на результат ее решения. Мы обнаружили, что вторая стадия алгоритма приводит к сокращению оптимизационного набора до двух-трех структур. Новый набор неизменно содержит структуру PT (ферроэлектрическую), а также несколько структур PZT с большими значениями  $x$ . К сожалению, с этой точки результат подгонки становится невозпроизводим. Алгоритм случайным образом выбирает структуру из набора и подстраивает ее параметры под структуру PT. Таким образом, хотя верная структура и не отсеивается на второй ступени работы алгоритма, оптимизация полного набора параметров на третьей ступени не всегда приводит к корректной модели. Основной причиной такого затруднения является удаленность глобального минимума от начальных значений переменных.

Результаты подгонки кривой PDF параэлектрической фазы титаната свинца представлены на рисунке 2.7 и в таблице 2.2.

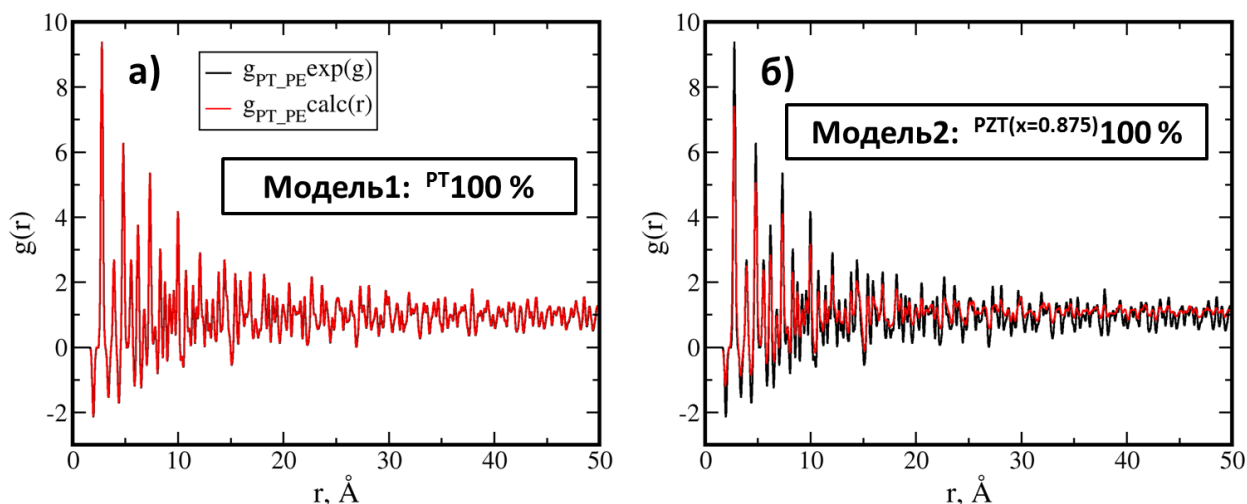


Рисунок 2.7. Результаты подгонки парной функции распределения параэлектрической фазы титаната свинца: а) верная модель с параметрами  $L_j^k$  и  $\sigma_j$ , соответствующими кубической фазе РТ; б) ложная модель

Таблица 2.2. Структурные параметры моделей параэлектрической фазы титаната свинца

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\sigma_j$
DFT-расчет	3.915	3.915	3.915	0
Модель1 (РТ)	3.911	3.911	3.917	0
Модель2 (PZT, $x = 0.875$ )	3.948	3.911	3.941	0.4

## ВЫВОДЫ

Мы выяснили, что поверхность функции потенциальной энергии цирконата-титаната свинца является плоской в широком диапазоне составов. На этой поверхности находится множество минимумов со схожей глубиной, соответствующих механически стабильным структурам PZT различных симметрий. Такое разнообразие структур 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.

В связи с обилием механически стабильных квазиизоэнергетических атомных конфигураций, каждая из которых, в сущности, может реализоваться в том или ином локальном объеме материала, определение истинной атомной структуры керамики PZT представляется сложной задачей. Для преодоления этого затруднения был разработан и реализован алгоритм определения фазового состава пьезокерамики PZT, комбинирующий поиск возможных локальных структур с помощью квантовохимических методов и подгонку экспериментальной парной функции распределения материала. Реализованный алгоритм позволяет учитывать температурные изменения постоянных решетки и ферроэлектрических смещений ионов в локальных структурах, что немаловажно для материалов, проявляющих пьезоэлектрический эффект.

Результаты тестирования алгоритма показывают, что он способен корректно решать задачу определения фазового состава пьезоэлектрического материала при условии старта из положения, близкого к глобальному минимуму.

## ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

Данная глава содержит описание результатов анализа атомных структур керамик PZT с мольной долей титаната свинца в 30, 40 и 50 %.

Кривые парных функций распределения для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , были предоставлены нам исследовательской группой профессора Оксфордского университета Майка Глэйзера. Детали синтеза образцов описаны в работе [46]. Кратко скажем, что эти керамики были получены методом твердофазного синтеза из высокочистых оксидов  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Структурная информация получена из эксперимента по дифракции нейтронов при комнатной температуре. Кривая для керамики  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  была получена из источника [21] до дистанций в 10 Å. Она соответствует образцу PZT, также синтезированному твердофазным методом. Здесь дифракционные данные были сняты при температуре 10 К.

Мы подогнали все три кривые с помощью оптимизационного набора, содержащего 101 структуру (99 конфигураций PZT, а также структуры  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ ).

### 3.1 АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$

Керамика PZT с 30-процентным содержанием титаната свинца исторически относилась к «ромбоэдрической» части фазовой диаграммы. Сегодня, по уточненным данным [4], для структуры  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  лучшим образом работает модель, составленная из комбинации ромбоэдрической и моноклинной фаз:  $R3c + Cm$ . Наши результаты расширяют данное представление. Рассмотрим их более подробно.

Модельная и экспериментальная функции PDF для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  представлены на рисунке 3.1. Визуально можно отметить хорошее их согласие. Несмотря на существенные отклонения, модельная линейная комбинация воспроизводит экспериментальную кривую во всем диапазоне дистанций. Также хорошо воспроизводится стехиометрия керамики: для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , получено значение  $x = 0.29$ . Это совпадение ценно тем, что мы не налагали никаких начальных ограничений на стехиометрию ячеек в оптимизационном наборе: использовались все найденные структуры с  $0 < x < 1$ . Состав модельной функции с процентными вкладами и симметриями отдельных структур представлен в таблице 3.1. Отметим, что наша модель для структуры керамики  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  является существенно многофазной: в кривую вкладывается двенадцать атомных конфигураций PZT с разной симметрией и химическими составами. Отметим, однако, что значительные содержания (от 10 % и выше) показывают только 5 структур. Также важно, что полученная модель является низкосимметричной: основные вклады принадлежат структурам моноклинной и даже триклинной сингоний. По-видимому, это является прямым следствием наличия неоднородностей в распределении катионов Zr и Ti в материале. Максимальный вклад в 33 % дает структура  $0.25^{\text{II}}_1$  с типом расположения В-катионов  $0.25^{\text{II}}$ . Данная структура имеет триклинную симметрию  $P1$ . Помимо нее, в модельную функцию вкладывается и другая структура с аналогичным расположением В-катионов:  $0.25^{\text{II}}_2$  (9 %, группа  $P1$ ). Таким образом, шаблон расположения В-катионов  $0.25^{\text{II}}$  представлен в модели 42-процентным вкладом. Оставшаяся часть модельной функции содержит структуры с вкладами от 2 до 13 % и охватывает 8 различных шаблонов упорядочения В-катионов, причем химический состав структур с крупными вкладами (от 10 %) варьируется от  $x = 0.25$  до  $x = 0.625$ . Это подразумевает существенную неоднородность химического состава в объеме керамики  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ .

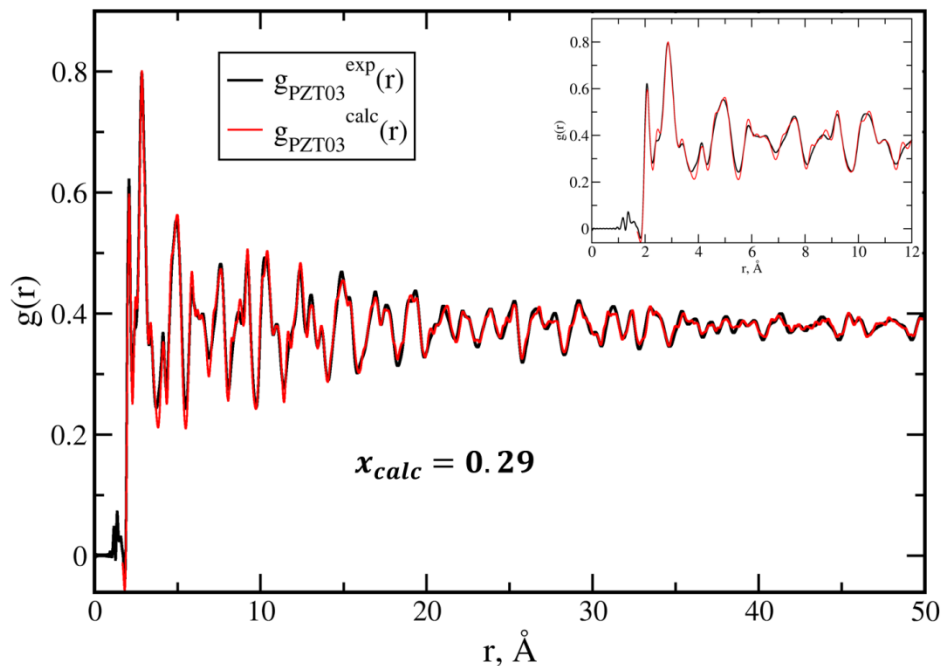


Рисунок 3.1. Результаты подгонки кривой парной функции распределения  $g(r)$  для PZT с 30-процентным содержанием  $\text{PbTiO}_3$ . Показаны экспериментальная [46] и модельная кривые.

Если проанализировать характер расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  (вклады от отдельных шаблонов в модели, построенные для разных значений  $r_{max}$ , представлены в таблице 3.2), можно обнаружить весьма интересную закономерность.

Действительно, оказывается, что расположение В-катионов типа  $0.25^{\text{II}}$ , обеспечивающее 42-процентный вклад модель, в некотором смысле является особенным для всех структур, вошедших в линейную комбинацию для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ . Вспомним, что все частные расположения В-катионов, исследуемые в данной работе (рисунок 2.2), переводимы друг в друга через определенное количество замен вида  $\text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$  или  $\text{Ti} \rightarrow \text{Zr}$  в позициях В-катионов перовскитной структуры. Пример на рисунке 3.2 показывает, что такое преобразование между шаблонами  $0.25^{\text{II}}$  и  $0.375^{\text{I}}$  осуществляется в одну операцию замены  $\text{Zr}$  на  $\text{Ti}$ . Особенность же структур, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , заключается в том, расположения В-катионов в них переводимы в

0.25<sup>II</sup> посредством минимального количества операций-замен В-катионов. Таким образом, мы можем рассматривать шаблоны расположения В-катионов в этих структурах как своеобразные «отклонения» от 0.25<sup>II</sup>.

Характеристики связи расположений В-катионов в структурах, составляющих модель для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , отражены на рисунке 3.3. Рядом с каждым шаблоном показан его вклад в модель, а также число операций-замен В-катионов, с помощью которых его можно перевести в 0.25<sup>II</sup>. Видно, что модель очень быстро заполняется с числом таких замен. Учет одной операции замены дает структуры с суммарным вкладом в 78 %, а учет двух замен практически заполняет модель.

Иными словами, в модели для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , помимо структур типа 0.25<sup>II</sup>, представлены в основном те структуры, расположение В-катионов в которых мало отличаются от 0.25<sup>II</sup>. Структуры с шаблонами, сильно отличающимися от 0.25<sup>II</sup>, напротив, практически не представлены в модельной кривой: к примеру, вклад от расположения 0.875<sup>I</sup>, который требует замены сразу пяти В-катионов, составляет лишь 3 % (и, по-видимому, его определение является ошибочным). Такая схожесть шаблонов расположения В-катионов в фазах, входящих в модель, наводит на мысль о наличии частично сохраненной (либо частично установленной) упорядоченности в подрешетке В-катионов PZT. Мы полагаем, что в процессе синтеза В-катионы «предпочитают» встраиваться в решетку перовскита в соответствии с определенным типом расположения, задаваемым в данном случае 0.25<sup>II</sup>. Однако в результате некоторых причин (например, колебания термодинамических параметров или концентраций исходных элементов в процессе синтеза) происходит нарушение этого «предпочитаемого» порядка и идет конденсация фаз с расположением В-катионов, отличным от 0.25<sup>II</sup>. Очевидно, что в этом случае вероятность появления в структуре шаблона 0.125<sup>I</sup> (одна операция замены) будет выше, чем

вероятность появления  $0.25^{\text{III}}$  (две операции), причем несоответствие химического состава этих структур отходит здесь на второй план.

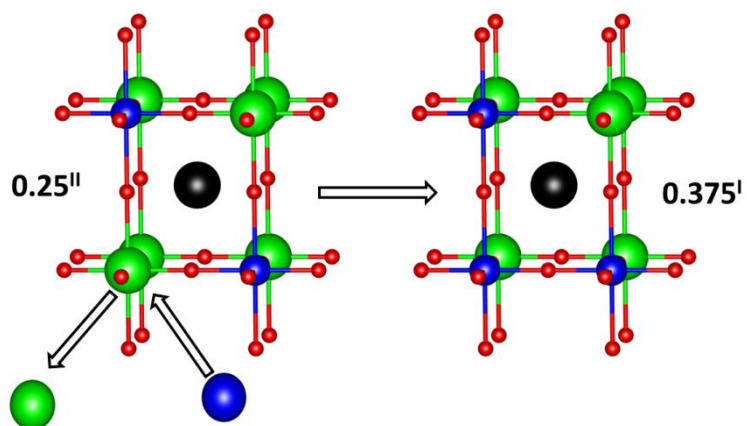


Рисунок 3.2. Схематическое изображение конверсии между двумя шаблонами расположений В-катионов

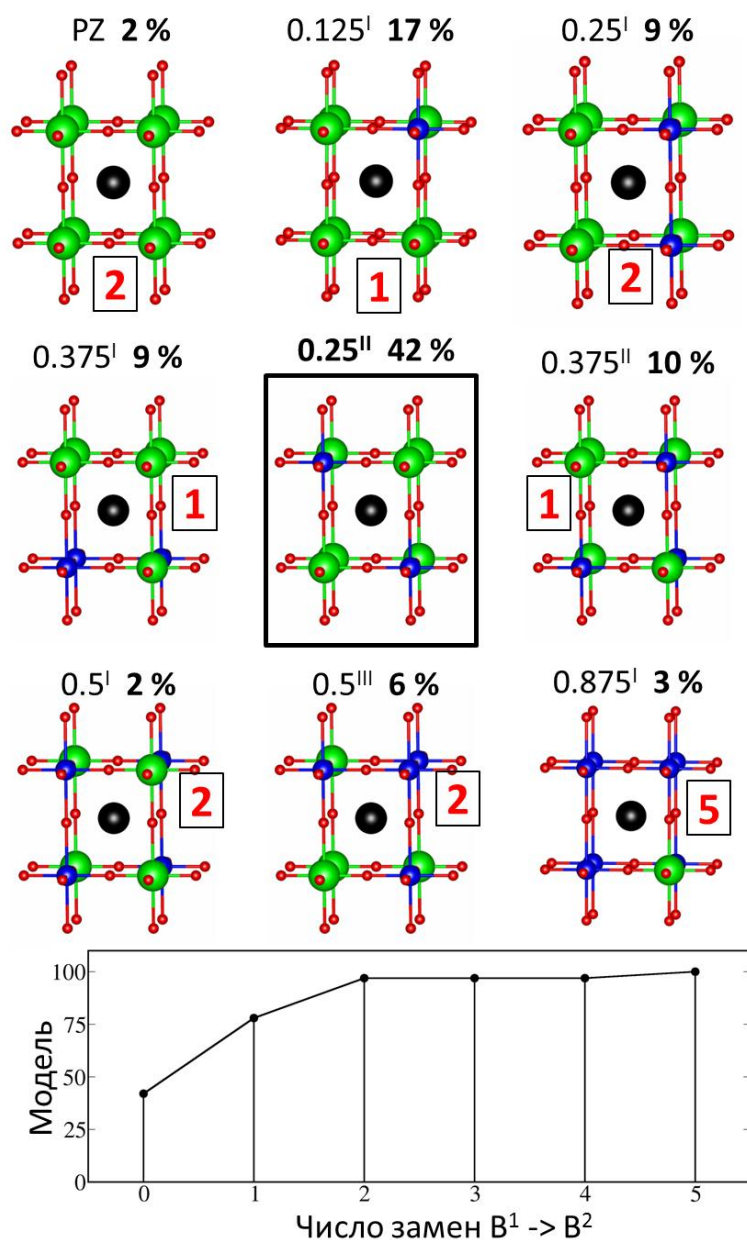


Рисунок 3.3. Шаблоны расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель структуры  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ . Рядом с каждым шаблоном указан его вклад в линейную комбинацию, а также число операций, необходимых для его конверсии в шаблон  $0.25^{\text{II}}$ . График внизу показывает, как быстро модель заполняется с ростом числа учитываемых замен В-катионов

Чтобы проверить предположение о наличии следов упорядоченности в подрешетке В-катионов  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , мы провели следующий эксперимент: кривая PDF для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  была подогнана до различных значений  $r_{\text{max}}$ : 10,

20, 30 Å и затем по оптимизированным параметрам  $C_j, L_j^k, \sigma_j$  была построена до 50 Å. Результаты этого анализа собраны в таблице 3.2 и на рисунке 3.4. Оказалось, что даже при подгонке до 10-20 Å экспериментальная и модельная кривые достаточно отчетливо коррелируют на больших  $r$ . Это говорит о том, что атомная структура материала на масштабе в 10-20 Å выглядит практически так же, как на расстояниях до 30 или 40 Å. А поскольку достоверно известно, что цирконат-титанат свинца не является кристаллом (т.е. не обладает трансляционной инвариантностью), такие корреляции могут означать, что расположение В-катионов в твердом растворе PZT не вполне хаотично, а подчиняется определенным закономерностям. Именно, такая картина указывает на то, что материал составлен из областей, которые на определенном масштабе обладают кристаллической структурой. При этом характер расположения В-катионов в этих областях оказывается не случайным, а возникает в результате локальных отклонений подрешетки В-катионов от упорядочения типа  $0.25^{\text{II}}$ . Поскольку атомная структура этих областей соответствует геометрии атомных конфигураций, рассчитанных в рамках DFT при наложении периодических граничных условий, мы полагаем, что области упорядоченного расположения В-катионов распространяются в  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  по крайней мере на объемы порядка нескольких десятков 40-атомных суперячеек, или на несколько нанометров, значит, гипотетически, могут достигать размеров ферроэлектрического домена.

Информация о модельных функциях, полученных для разных значений  $r_{\text{max}}$ , собрана в таблице 3.2. Видно, что вклады от структур с различными расположениями В-катионов меняются при переходе между кривыми, рассчитанными для разных  $r_{\text{max}}$ . Тем не менее, можно выделить лишь 5 типов упорядочения, вклады от которых, вне зависимости от значения  $r_{\text{max}}$ , стабильно покрывают около 80 % всей модельной кривой – это также говорит о некоторой инвариантности модели по отношению к значению  $r_{\text{max}}$ .

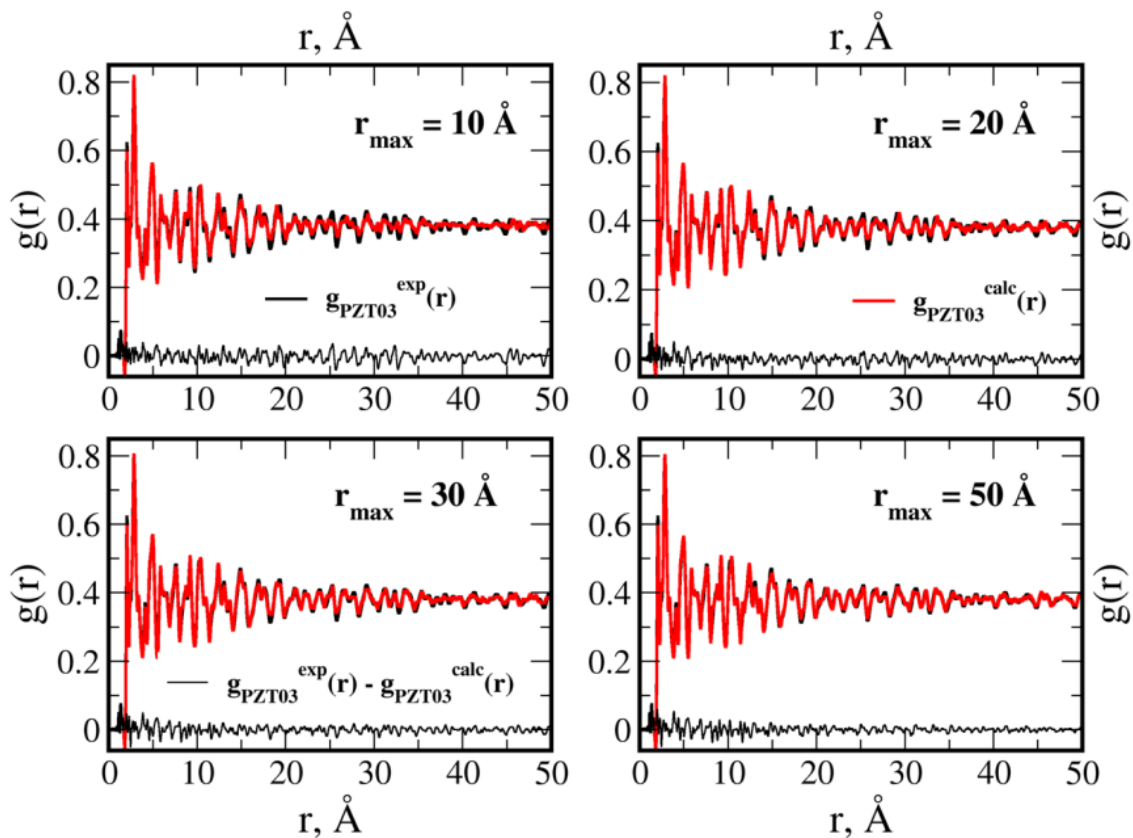


Рисунок 3.4. Результаты подгонки кривой  $g(r)$  для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  до разных значений  $r_{\text{max}}$

Таблица 3.1: характеристики DFT-структур, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , пьезоэлектрические коэффициенты указаны в Кл/м<sup>2</sup>

структура	$C_j$ , %	симметрия	$e_{11}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$
PZ	2	$Pbam$	0	0	0	0
$0.125^I_1$	13	$P1$	4	3	8	1
$0.125^I_2$	4	$Cm2m$	6	0	0	0
$0.25^I_1$	9	$Pm$	7	0	0	0
$0.25^{II}_1$	33	$P1$	8	0	6	1
$0.25^{II}_2$	9	$P1$	6	0	7	1
$0.375^I_1$	5	$P1$	6	1	7	5
$0.375^I_2$	4	$P4/mmm$	0	0	0	0
$0.375^{III}_1$	10	$C2$	7	1	0	0

$0.5^I_1$	2	$P1$	3	1	4	3
$0.5^{III}_1$	6	$Cm$	9	3	7	1
$0.875^I_1$	3	$R3m$	13	4	13	2

Таблица 3.2: вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$  для разных значений  $r_{max}$

шаблон	$C_j$ 10 Å , %	$C_j$ 20 Å , %	$C_j$ 30 Å , %	$C_j$ 50 Å , %
PZ	4			2
$0.125^I$	13	31	20	17
$0.25^I$	6	2	14	9
$0.25^{II}$	46	34	38	42
$0.375^I$	15	5	9	9
$0.375^{II}$		2		
$0.375^{III}$		4	9	10
$0.5^I$		3		2
$0.5^{III}$	16	17	7	6
$0.5^{VI}$		2		
$0.875^I$			3	3

### 3.2 АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$

Керамика цирконата-титаната свинца с 40-процентным содержанием  $PbTiO_3$ , как и  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ , традиционно относилась к «ромбоэдрической» части фазовой диаграммы PZT. Согласно работе [4], сегодня для нее предлагается аналогичная модель структуры –  $R3c + Cm$ . Мы проанализировали кривую PDF, полученную для  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$ , с помощью нашего метода.

Результаты анализа структуры  $PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O_3$  оказываются во многом аналогичными результатам, полученным для  $PbZr_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ . Модельная и экспериментальная кривые (изображены на рисунке 3.5) отчетливо коррелируют как на малых, так и на больших дистанциях. Рассчитанный для

модели химический состав также исключительно точно совпадает с экспериментальным ( $x_{calc} = 0.38$  против  $x_{exp} = 0.40$ ).

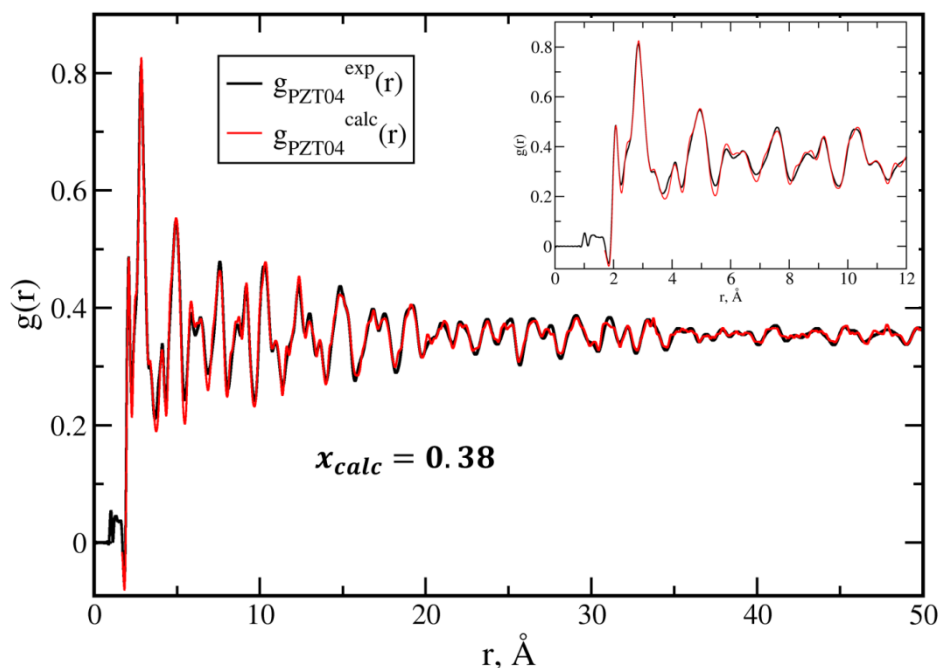


Рисунок 3.5. Результаты подгонки кривой парной функции распределения  $g(r)$  для PZT с 40-процентным содержанием  $\text{PbTiO}_3$ . Показаны экспериментальная [46] и модельная кривые.

Характеристики структур, вошедших в линейную комбинацию для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , перечислены в таблице 3.3. Интересно, что максимальный вклад (32 %) вновь принадлежит структуре  $0.25^{\text{II}}_1$  с шаблоном расположения В-катионов  $0.25^{\text{II}}$ , хотя на этот раз она является единственным представителем данного типа упорядочения в модели. На роль «предпочитаемого» порядка в подрешетке В-катионов претендует все тот же шаблон  $0.25^{\text{II}}$ , даже несмотря на то, что соотношение  $\text{Zr}/\text{Ti}$  в нем уже менее соответствует экспериментальной стехиометрии материала. Тем не менее, это различие компенсируется вкладами от других структур: в отличие от модели, полученной для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ , в кривую для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  вкладывается больше структур с шаблонами расположений  $0.375^{\text{I,II,III}}$  (30 % против 19 %), а также структуры с шаблоном  $0.5^{\text{III}}$  (12 % против 6 %), что обеспечивает согласие параметра  $x$  с

экспериментальным значением. Снова отметим, что модель является существенно многофазной: даже если рассматривать только высокие содержания (около 10 % и выше), то их показывают по меньшей мере четыре структуры. Вновь модель по большей части составлена из структур низкой симметрии: на 59 % она является триклинной, второй по значимости вклад принадлежит структурам с моноклинной симметрией (36 %).

Таблица 3.3: характеристики DFT-структур, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , пьезоэлектрические коэффициенты указаны в Кл/м<sup>2</sup>

структура	$C_j$ , %	симметрия	$e_{11}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$
$0.125^I_3$	6	$Cm2m$	6	0	0	0
$0.25^I_1$	2	$Pm$	7	0	0	0
$0.25^{II}_1$	32	$P1$	8	0	6	1
$0.375^I_1$	12	$P1$	6	1	7	5
$0.375^I_2$	3	$P4/mmm$	0	0	0	0
$0.375^I_3$	2	$P4mm$	0	0	4	1
$0.375^{III}_1$	9	$C2$	7	1	0	0
$0.375^{III}_2$	4	$P1$	7	0	7	0
$0.5^I_1$	3	$P1$	3	1	4	3
$0.5^{III}_1$	4	$Cm$	9	3	7	1
$0.5^{III}_2$	8	$C2mm$	8	0	0	0
$0.5^V_1$	7	$Pm$	8	0	0	0
$0.625^I_1$	4	$P1$	8	0	7	1
$0.875^I_2$	4	$P1$	14	1	3	0

Если рассмотреть схожесть типов расположения В-катионов в структурах, представленных в модели (рисунок 3.6), обнаружится закономерность, подобная той, что наблюдается в модели керамики

$\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ : линейная комбинация быстро заполняется с ростом учитываемого числа замен В-катионов. На первом шаге заполняется около 68 % модели, на втором – уже 92 %.

Интересно отметить тот факт, что несмотря на различие в химических составах керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ , дальний порядок в подрешетке В-катионов в них реализуется, по-видимому, одной и той же структурой. Это тем более любопытно, если учесть, что исторически составы с  $x = 0.3, 0.4$  относились к одной части фазовой диаграммы PZT.

Результаты подгонки экспериментальной кривой  $g(r)$  для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  для разных значений  $r_{max}$  отражены на рисунке 3.7 и в таблице 3.4. Видно, что подгонка уже до 20 Å обеспечивает хорошее совпадение между кривыми на дистанциях в 40-50 Å. Состав моделей, спроецированный на типы расположений В-катионов с крупными вкладами, остается в значительной мере независимым от изменения  $r_{max}$  (исключение составляет лишь шаблон 0.5<sup>III</sup> – его изменение от  $r_{max} = 10$  Å до 50 Å составляет 15 %).

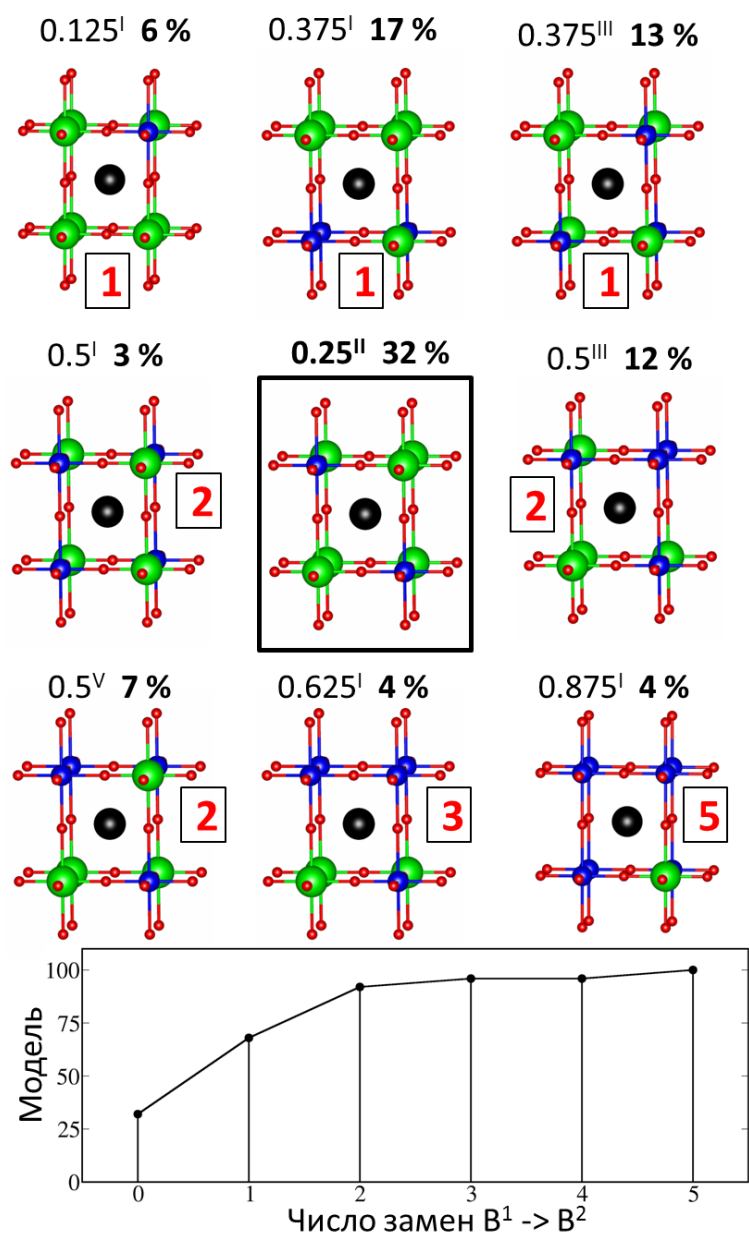


Рисунок 3.6. Шаблоны расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ . Рядом с каждым шаблоном указан его вклад в линейную комбинацию, а также число операций, необходимых для его конверсии в шаблон  $0.25^{\text{II}}$ . График внизу показывает, как быстро модель заполняется с ростом числа учитываемых замен В-катионов

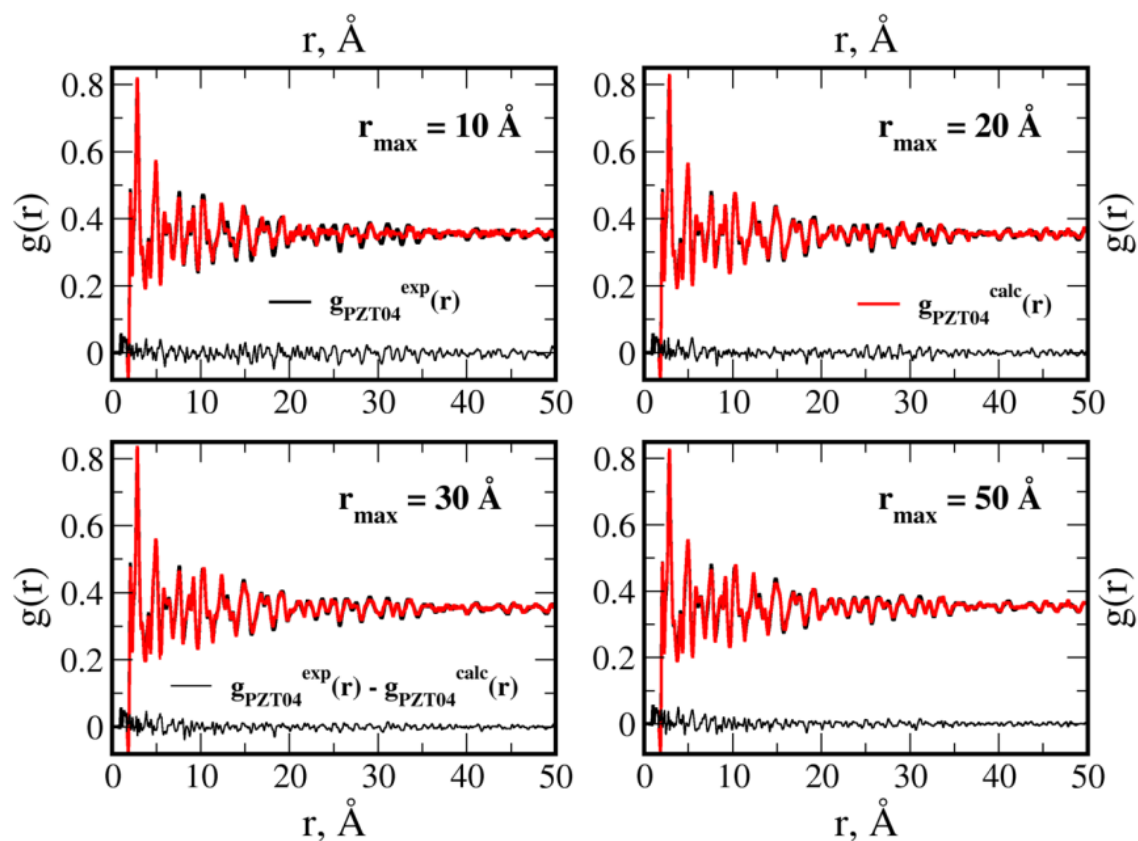


Рисунок 3.7. Результаты подгонки кривой  $g(r)$  для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  до разных значений  $r_{\max}$

Таблица 3.4: вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  для разных значений  $r_{\max}$

шаблон	$C_j$ 10Å , %	$C_j$ 20Å , %	$C_j$ 30Å , %	$C_j$ 50Å , %
0.125 <sup>I</sup>	10	9	6	6
0.25 <sup>I</sup>			6	2
0.25 <sup>II</sup>	32	28	26	32
0.375 <sup>I</sup>	15	14	16	17
0.375 <sup>II</sup>			5	
0.375 <sup>III</sup>	13	15	9	13
0.5 <sup>I</sup>		4	2	3
0.5 <sup>III</sup>	26	27	20	12
0.5 <sup>V</sup>			7	7
0.625 <sup>I</sup>				4
0.75 <sup>I</sup>		3		

0.875 <sup>I</sup>	4		3	4
--------------------	---	--	---	---

### 3.3 АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

Наконец, мы проанализировали структуру керамики PZT с 50-процентным содержанием титаната свинца. На фазовой диаграмме материала керамика этого состава попадает в область морфотропной фазовой границы. По современным данным, в этой области в цирконате-титанате свинца предполагается максимальное разнообразие локальных структур, сегодня структуры с морфотропным составом анализируются в рамках трехфазной модели  $R3c + Cm + P4mm$  [4].

Кривая парной функции распределения для керамики  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  была проанализирована с использованием того же набора структур, который применялся для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ . Стоит отметить, что она имеет ряд особенностей. Во-первых, она получена из дифракционных данных, снятых при температуре  $T = 10$  К, что, по нашим предположениям, нивелирует температурные эффекты и минимизирует отличия между реальными структурами и DFT-ячейками. Во-вторых, образец PZT, которому она соответствует, был синтезирован на несколько лет раньше и в условиях, отличных от тех, что использовались для керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ . Наконец, керамика с таким составом принадлежит к особому участку фазовой диаграммы PZT, где исторически предполагалось установление сложной доменной конфигурации и сосуществование кристаллитов различных симметрий.

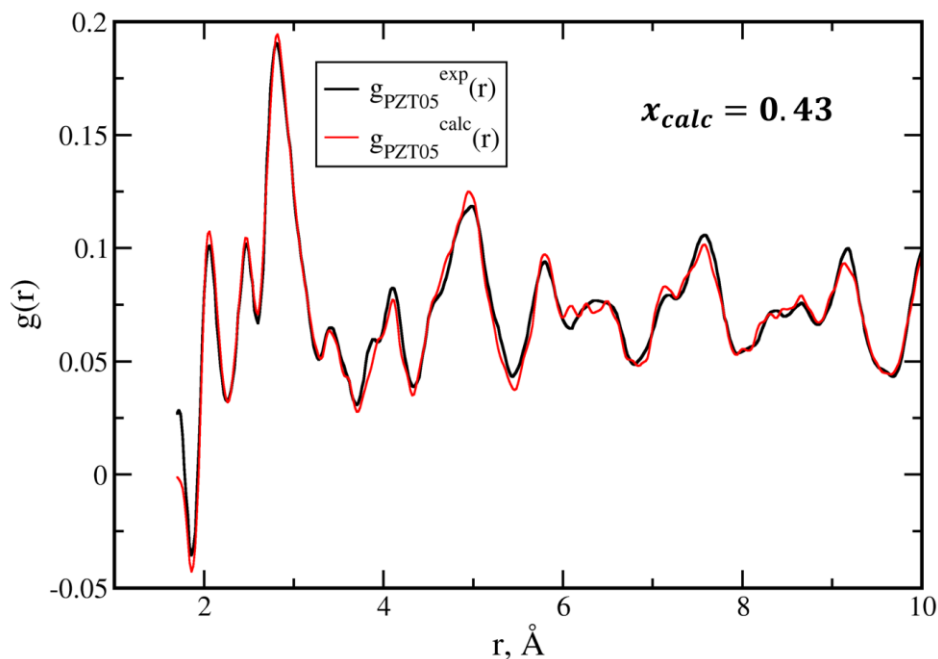


Рисунок 3.8. Результаты подгонки кривой парной функции распределения  $g(r)$  для PZT с 50-процентным содержанием  $\text{PbTiO}_3$ . Показаны экспериментальная и модельная кривые.

Результаты подгонки экспериментальной кривой показаны на рисунке 3.8. Вновь достигнуто хорошее согласие между экспериментальной и теоретической кривыми, хотя на этот раз наша модель дает существенную ошибку при определении стехиометрии материала: рассчитанное значение  $x$  равно 0.43 против 0.5 в эксперименте. Характеристики структур и данные о расположениях В-катионов, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , представлены соответственно в таблицах 3.5 и 3.6. В модель с разными содержаниями вкладывается 17 структур, причем выделить основную, как это было сделано в предыдущих случаях для керамик других составов – представляется затруднительным.

Таблица 3.5: характеристики DFT-структур, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ,  
 пьезоэлектрические коэффициенты указаны в Кл/м<sup>2</sup>

структура	$C_j$ , %	симметрия	$e_{11}$	$e_{31}$	$e_{33}$	$e_{15}$
$0.125^I_4$	6	$P1$	4	1	4	1
$0.125^I_5$	4	$R3m$	6	2	6	1
$0.25^{II}_1$	6	$P1$	8	0	6	1
$0.25^{II}_2$	3	$P1$	6	0	7	1
$0.25^{III}_1$	9	$P1$	5	1	8	2
$0.25^{III}_2$	2	$Fm2m$	6	0	0	0
$0.375^I_4$	6	$P1$	6	0	0	0
$0.375^{III}_3$	5	$C2mm$	10	0	0	0
$0.5^I_1$	2	$P1$	3	1	4	3
$0.5^I_2$	4	$C2mm$	0	0	4	0
$0.5^{III}_1$	13	$Cm$	9	3	7	1
$0.5^{III}_3$	6	$P1$	7	0	7	0
$0.5^{IV}_1$	8	$Cc$	7	2	6	0
$0.5^V_2$	5	$P1$	8	2	6	1
$0.5^V_3$	11	$C2$	7	1	0	0
$0.625^I_2$	6	$C2mm$	14	0	0	0
$0.875^I_1$	4	$R3m$	13	4	13	2

Таблица 3.6: вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $r_{max} = 10\text{\AA}$

шаблон	$C_j$ 10 $\text{\AA}$ , %	шаблон	$C_j$ 10 $\text{\AA}$ , %	шаблон	$C_j$ 10 $\text{\AA}$ , %
0.125 <sup>I</sup>	10	0.375 <sup>III</sup>	5	0.5 <sup>V</sup>	16
0.25 <sup>II</sup>	9	0.5 <sup>I</sup>	6	0.75 <sup>I</sup>	6
0.25 <sup>III</sup>	11	0.5 <sup>III</sup>	19	0.875 <sup>I</sup>	4
0.375 <sup>I</sup>	6	0.5 <sup>IV</sup>	8		

Для модели керамики  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  нам не удалось провести построений, аналогичных тем, что были получены для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ . Шаблоны типов 0.25<sup>III</sup>, 0.5<sup>III</sup>, 0.5<sup>V</sup>, которые входят в линейную комбинацию с большими коэффициентами  $C_j$ , не годятся для выполнения роли «предпочитаемого» типа расположения В-катионов: при любом выборе невозможно получить зависимости, аналогичные тем, что представлены на рисунках 3.2, 3.6. Вероятно, это связано с тем, что в области морфотропной фазовой границы, т.е. в области равного содержания Zr и Ti, происходит своеобразная «смена» основного шаблона их расположения. В целом, на текущий момент анализ, проведенный для  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , выглядит менее надежно, чем для керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ . Из возможных причин этого главной видится следующая: кривая PDF для  $x = 0.5$  была подогнана лишь до малых дистанций в 10  $\text{\AA}$ , что, по-видимому, негативно сказалось на точности расчета. Также, учитывая отличия в условиях синтеза от керамик с  $x = 0.3, 0.4$ , можно предположить, что образец PZT с  $x = 0.5$  оказался менее однородным, и поэтому 40-атомные ячейки неприменимы для описания его структуры (размер ячейки не покрывает средний размер кластеров исходных веществ в керамике). В этом случае достигнутое совпадение между кривыми на рисунке 3.8 может оказаться лишь эффектом большого числа подгоняемых параметров.

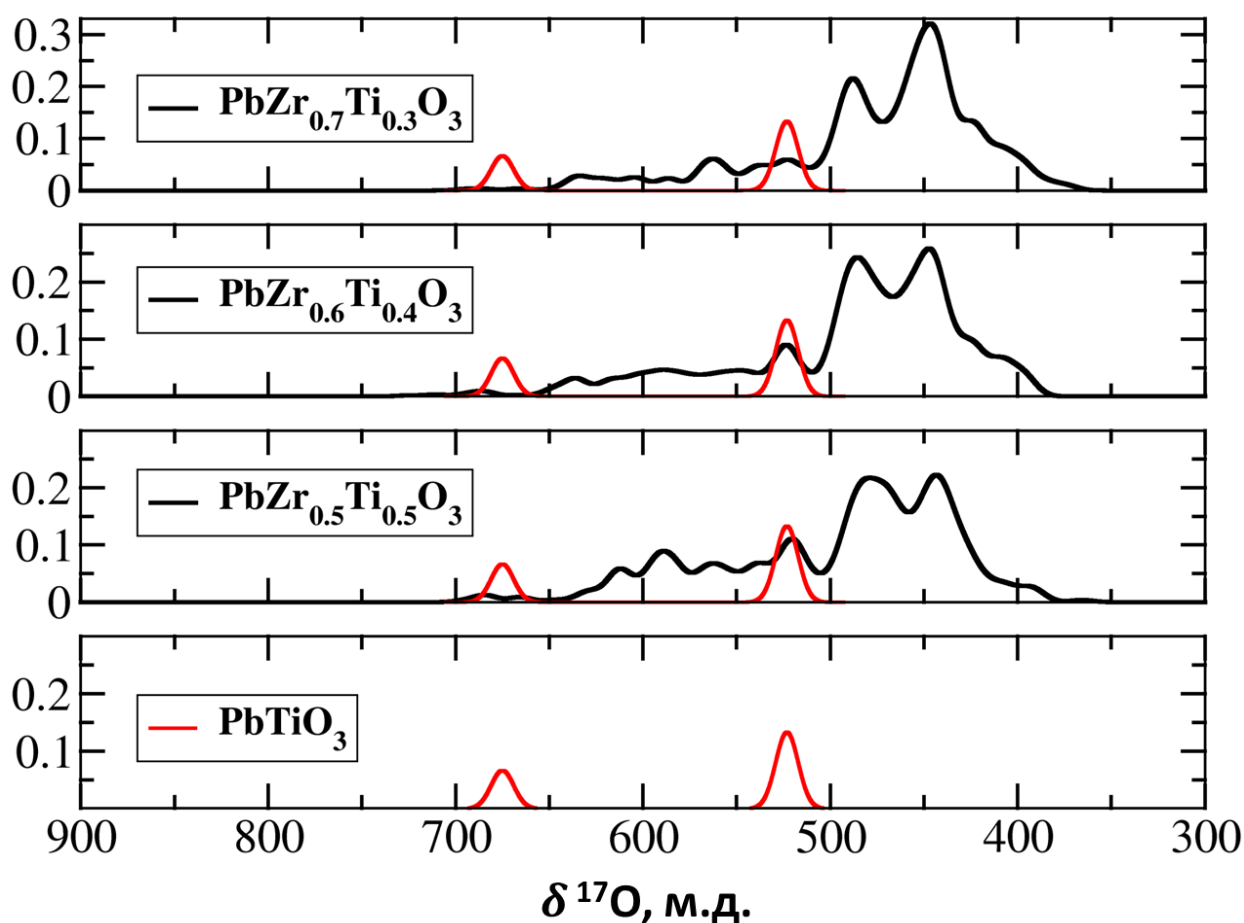


Рисунок 3.9. Рассчитанные параметры ядерного магнитного резонанса (химический сдвиг)  $^{17}\text{O}$  для моделей структуры PZT с  $x = 0.3, 0.4, 0.5$ . На нижнем графике показаны химические сдвиги  $^{17}\text{O}$  в структуре  $\text{PbTiO}_3$

В заключение нашего анализа структур керамик цирконата-титаната свинца  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  мы провели эксперимент, аналогичный описанному в работе [59]. Мы рассчитали параметры ЯМР (химический сдвиг) для ядер  $^{17}\text{O}$  в наших линейных комбинациях. Как упоминалось в первой главе, характерным для тетрагональной структуры титаната свинца является наличие двух пиков ЯМР от  $^{17}\text{O}$ , соответствующих двум химически неэквивалентным позициям кислорода в элементарной ячейке: в цепочках В-катионов, направленных вдоль вектора поляризации (т.н. аксиальная позиция), и в цепочках, перпендикулярных вектору  $P$  (экваториальная позиция, интенсивность соответствующего пика вдвое выше).

Авторами было установлено, что пик от кислорода в цепочках Ti-O-Ti аксиального типа теряется уже при  $x = 0.25$ , в то время как аналогичные цепочки в экваториальном направлении сохраняются в диапазоне  $0.25 < x < 1$  [59]. Наши результаты (спектры ЯМР для титаната свинца и полученных моделей керамик PZT представлены на рисунке 3.9) качественно совпадают с этими наблюдениями, и даже керамика  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  не делает здесь исключения.

## ВЫВОДЫ

Структура керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  была проанализирована новым методом, позволяющим моделировать фазовый состав материала на основании структур, полученных их первых принципов. Для указанных керамик PZT получены модели, обеспечивающие хорошее согласие с данными дифракционных экспериментов. Кроме того, эти модели находятся в согласии с данными ЯМР-спектроскопии. Полученные модели являются исключительно многофазными, что несколько расходится с литературными данными. Тем не менее, этот новый результат, на наш взгляд, является реалистичным, поскольку квантовохимические расчеты подтверждают близость энергий огромного множества локальных структур.

Другим важным результатом, помимо существенной многофазности керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , является обнаружение следов существования дальнего порядка в подрешетке В-катионов PZT с  $x = 0.3, 0.4$ , причем этот порядок задается, по-видимому, одной и той же структурой  $0.25^{\text{II}}_1$ . Тезис о существовании дальнего порядка подтверждается структурной близостью шаблонов упорядочения В-катионов, составляющих модели для  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  и  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ . Мы также полагаем, что сама

многофазность структуры керамики PZT отражает факт спонтанного нарушения дальнего порядка в процессе синтеза.

Рассчитанные пьезоэлектрические коэффициенты структур, входящих 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  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , не являются исключительно высокими - по-видимому, природа пьезоэффекта в PZT кроется не только в особенностях симметрии отдельных доменов. В этом случае многофазность моделей также может объяснить высокие значения пьезоэлектрических характеристик материала: большое количество междоменных интерфейсов, обеспеченное многофазностью, подразумевает сильный вклад в пьезоэффект от движения доменных стенок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе реализован метод 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. Несмотря на то что данный алгоритм нуждается в существенной доработке, он уже сегодня может быть применен к исследованию других пьезоэлектрических материалов с перовскитной структурой. Интерес, который проявляется к результатам данной работы на международных конференциях, позволяет надеяться, что реализованный метод найдет свое применение при исследовании материалов 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. Кроме того, любопытной выглядит перспектива модифицировать метод для анализа структуры, к примеру, твердых включений и других мелкогазмерных образований, структура которых не может быть исследована традиционными дифракционными методами из-за близости дифракционного предела.

Для материала, который является объектом исследования в данной работе, получен ряд интересных научных результатов.

1. Во-первых, модели для керамик  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  оказались существенно 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 структуру 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 триклинных и моноклинных структур.
2. Во-вторых, 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 другое. В керамике морфотропного состава  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  столь выраженной тенденции к упорядоченности в решетке В-катионов обнаружено не было.

3. В-третьих, 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 рассчитанных структурах редко превышает значения в  $7 \text{ Кл/м}^2$ , при экспериментальном значении  $11.6 \text{ Кл/м}^2$ , полученном при  $4 \text{ К}$  [23]. При этом у структуры  $0.25^{\text{II}}_1$ , 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  $6 \text{ Кл/м}^2$ . 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. Мы считаем, что основной вклад здесь может приходиться на долю движения доменных стенок и на пьезоактивность межзеренных границ. В таком случае многофазность моделей может объяснить высокие значения пьезоэлектрических характеристик материала через большое количество междоменных интерфейсов.

## СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

1.1. Положение цирконата-титаната свинца в системе диэлектрических материалов.....	12
1.2. Элементарная ячейка ферроэлектрического перовскита.....	14
1.3. Традиционная (x, T)-фазовая диаграмма PZT.....	15
1.4. Отношение между векторами решетки моноклинной и тетрагональной ферроэлектрической фаз PZT.....	19
1.5. Модель центрального участка фазовой диаграммы PZT, предложенная в работе [4].....	32
1.6. Данные ЯМР изотопа $^{17}\text{O}$ для керамик PZT разных составов.....	34
2.1. Схема алгоритма определения фазового состава керамики $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ на основе структур, полученных из первых принципов.....	42
2.2. Кубическая ячейка-прототип перовскита, на базе которой осуществляется поиск локальных структур цирконата-титаната свинца.....	44
2.3. Шаблоны расположений В-катионов в суперячейке $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ для составов с $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ .....	45
2.4. Относительные полные энергии структур $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .....	48
2.5. Подгонка парной функции распределения $g(r)$ титаната свинца с учетом параметров $L_j^k$ и $\sigma_j$ .....	50
2.6. Подгонка парной функции распределения $g(r)$ титаната свинца без учета параметров $L_j^k$ и $\sigma_j$ .....	51
2.7. Результаты подгонки парной функции распределения $g(r)$ параэлектрической фазы титаната свинца.....	53

3.1. Результаты подгонки кривой парной функции распределения $g(r)$ для PZT с содержанием Ti 30 %.....	57
3.2. Шаблоны расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель структуры $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ .....	59
3.3. Схематическое изображение конверсии между двумя шаблонами расположений В-катионов.....	60
3.4. Результаты подгонки кривой $g(r)$ для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ до разных значений $r_{max}$ .....	62
3.5. Результаты подгонки кривой парной функции распределения $g(r)$ для PZT с содержанием Ti 40 %.....	64
3.6. Шаблоны расположения В-катионов в структурах, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ .....	67
3.7. Результаты подгонки кривой $g(r)$ для $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ до разных значений $r_{max}$ .....	68
3.8. Результаты подгонки кривой парной функции распределения $g(r)$ для PZT с содержанием Ti 50 %.....	70
3.9. Рассчитанные параметры ядерного магнитного резонанса (химический сдвиг) $^{17}\text{O}$ для моделей структуры PZT с $x = 0.3, 0.4, 0.5$ .....	73

## СПИСОК ТАБЛИЦ

2.1. Рассчитанные и экспериментальные (в скобках) структурные параметры цирконата и титаната свинца.....	49
2.2. Структурные параметры моделей параэлектрической фазы титаната свинца.....	53
3.1. Характеристики DFT-структур, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ .....	62
3.2. Вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ для разных значений $r_{max}$ .....	63
3.3. Характеристики DFT-структур, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ .....	65
3.4. Вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$ для разных значений $r_{max}$ .....	68
3.5. Характеристики DFT-структур, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ .....	70
3.6. Вклады от шаблонов расположений В-катионов в структурах, вошедших в модель для $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , $r_{max} = 10 \text{ \AA}$ .....	71

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] 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.
- [2] Shirane G. Phase Transitions in Solid Solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  (II) X-ray Study / G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda // Journal of the Physical Society of Japan. - 1952. - V. 7. - P. 12.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Burkovsky R.G. Structural Heterogeneity and Diffuse Scattering in Morphotropic Lead Zirconate-Titanate Single Crystals / R.G. Burkovsky, Y.A. Bronwald, A.V. Filimonov // Phys. Rev. Lett. - 2012 - V. 109. - P. 097603.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Schierholz R. Symmetry of domains in morphotropic  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ceramics / R. Schierholz // PHYSICAL REVIEW B. - 2011. - V. 84. - P. 064122.
- [9] Cappelleri D.J. Optimal design of a PZT bimorph actuator for minimally invasive

surgery / D.J. Cappelleri, M.I. Frecker, T.W. Simpson // Proc. SPIE. - 2000. - V. 3984. - P. 3984.

- [10] Kurita Y. Surgical Grasping Forceps with Enhanced Sensorimotor Capability via the Stochastic Resonance Effect / Y. Kurita, Y. Sueda, T. Ishikawa et al. // IEEE/ASME Transactions on Mechatronics. - 2016. - V. PP. - P. 1.
- [11] Chowdhury Z.I. Design and implementation of Pyroelectric Infrared sensor based security system using microcontroller / Z.I. Chowdhury, M.H. Imtiaz, M.M. Azam et al. // Students' Technology Symposium 2011 IEEE. - 2011.
- [12] Roelofs A. Towards the limit of ferroelectric nanosized grains / A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot et al. // Nanotechnology. - 2003. - V. 14. - P. 250.
- [13] Muralt P. Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators for micromotors / P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder et al. // Sensors and Actuators A: Physical. - 1995. - V. 48. - P. 157.
- [14] Moazzami R. Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM applications / R. Moazzami, C. Hu, W.H. Shepherd // IEEE Transactions on Electron Devices. - 1992. - V. 39. - P. 2044.
- [15] Haertling G.H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology / G. H. Haertling // Journal of the American Ceramic Society. - 1999. - V. 82. - P. 797.
- [16] Scott J.F. Device models for PZT/PT, BST/PT, SBT/PT, and SBT/BI ferroelectric memories / J.F. Scott, K. Watanabe, A.J. Hartmann et al. // Ferroelectrics. - 1999. - V. 255. - P. 83.
- [17] Troler-McKinstry S. Thin film piezoelectrics for MEMS / S. Troler-McKinstry, P. Muralt // Journal of Electroceramics. - 2004. - V. 12. - P. 7.
- [18] Jeon M.K. Ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films prepared by a

liquid source misted chemical deposition / M.K. Jeon, H.J. Chung, K.W. Kim et al. // *Thin Solid Films*. - 2005. - V. 489. - P. 1.

[19] Scott J.F. *Applications of Modern Ferroelectrics* / J. F. Scott // *Science*. - 2007. - V. 315. - P. 954.

[20] Peng C.H. *Optical Properties of PZT, PLZT, and PNZT Thin Films* / C.H. Peng, J.-F. Chang, S.B. Desu // *Symposium G – Wide Band-Gap Semiconductors*. - 1991. - V. 243. - P. 21.

[21] Dmowski W. *Structure of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> near the morphotropic phase boundary* / W. Dmowski, T. Egami, L. Farber et al. // *AIP Conference Proceedings*. - 2001. - V. 582. - P. 33.

[22] Kalinichev A.G. *Elastic properties of tetragonal PbTiO<sub>3</sub> single crystals by Brillouin scattering* / A.G. Kalinichev, J.D. Bass, B.N. Sun et al. // *Journal of Materials Research*. - 1997. - V. 12. - P. 2623.

[23] Berlincourt D.A. *Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions* / D.A. Berlincourt, C. Cmolik, H. Jaffe // *Proceedings of the IRE*. - 1960. - V. 48. - P. 220.

[24] Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics* / B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe // Academic, London. - 1971.

[25] Saghi-Szabo G. *First-principles study of piezoelectricity in tetragonal PbTiO<sub>3</sub> and PbZr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>* / G. Saghi-Szabo, R.E. Cohen, H. Krakauer // *Phys. Rev. B*. - 1999. - V. 59. - P. 12771.

[26] Grinberg I. *Oxide chemistry and local structure of PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> studied by density-functional theory supercell calculations* / I. Grinberg, V.R. Cooper, A.M. Rappe // *Phys. Rev. B*. - 2004. - V. 69. - P. 144118.

- [27] Skulski R. The investigations of the  $R3c$ ,  $R3m$  phase transition in PZT-Type ceramics. Correlation with ordering effects / R. Skulski, J. Dudek, M.F. Kupryianov // *Ferroelectrics*. - 1997. - V. 192. - P. 339.
- [28] Glazer A.M. The classification of tilted octahedra in perovskites / A. M. Glazer // *Acta Crystallographica Section B*. - 1972. - V. 28. - P. 3384.
- [29] Glazer A.M. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures. I.  $\text{PbZr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$  / A.M. Glazer, S.A. Mabud, R. Clarke // *Acta Crystallographica Section B*. - 1978. - V. 34. - P. 1060.
- [30] Corker 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. Corker, A.M. Glazer, R.W. Whatmore et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. - 1998. - V. 10. - P. 6251.
- [31] Noheda B. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  / B. Noheda, J.A. Gonzalo, L.E. Cross et al. // *Phys. Rev. B*. - 2000. - V. 61. - P. 8687.
- [32] Frantti J. Neutron Diffraction Studies of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics / J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 2000. - V. 39. - P. 5697.
- [33] Noheda B. A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane et al. // *Applied Physics Letters*. - 1999. - V. 74. - P. 2059.
- [34] Noheda B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  / B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane et al. // *Phys. Rev. B*. - 2000. - V. 63. - P. 014103.
- [35] 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.

[36] Fu H. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics / H. Fu, R. Cohen // Nature. - 2000. - V. 403. - P. 281.

[37] Hatch D.M. Antiferrodistortive phase transition in  $\text{PbTi}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{O}_3$ : Space group of the lowest temperature monoclinic phase / D.M. Hatch, H.T. Stokes, R. Ranjan et al. // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 65. - P. 212101.

[38] Ranjan R. Comparison of the  $Cc$  and  $R3c$  space groups for the superlattice phase of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  / R. Ranjan, A.K. Singh, Ragini et al. // Phys. Rev. B. - 2005. - V. 71. - P. 092101.

[39] Vanderbilt D. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory / D. Vanderbilt, M.H. Cohen // Phys. Rev. B. - 2001. - V. 63. - P. 094108.

[40] 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.

[41] Pandey D. Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics / D. Pandey, A.K. Singh и S. Baik // Acta Crystallographica Section A. - 2008. - V. 64. - P. 192.

[42] Phelan D. Single Crystal Study of Competing Rhombohedral and Monoclinic Order in Lead Zirconate Titanate / D. Phelan, X. Long, Y. Xie et al. // Phys. Rev. Lett. - 2010. - V. 105. - P. 207601.

[43] Jin Y.M. Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: Tetragonal microdomains / Y.M. Jin, Y.U. Wang, A.G. Khachatryan et al. //

Journal of Applied Physics. - 2003. - V. 94. - P. 3629.

- [44] Wang Y.U. Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic  $M_C$  and tetragonal phases in ferroelectric PMN and PZN near morphotropic phase boundaries / Y.U. Wang // Phys. Rev. B. - 2006. - V. 73. - P. 014113.
- [45] Wang Y.U. Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase: Application to rhombohedral nanotwins and monoclinic  $M_A$  and  $M_B$  phases / Wang Y.U. // Phys. Rev. B. - 2007. - V. 76. - P. 024108.
- [46] Zhang N. The missing boundary in the phase diagram of  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  / N. Zhang, H. Yokota, A.M. Glazer et al. // Nat Commun. - 2014. - V. 5. - P. 5231.
- [47] Zhang N. A neutron diffuse scattering study of  $PbZrO_3$  and Zr-rich  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  / N. Zhang, M. Pasciak, A.M. Glazer et al. // Journal of Applied Crystallography. - 2015. - V. 48. - P. 1637.
- [48] Ragini. Room temperature structure of  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study / Ragini, R. Ranjan, S.K. Mishra et al. // Journal of Applied Physics. - 2002. - V. 92. - P. 3266.
- [49] Kisi E.H. The giant piezoelectric effect: electric field induced monoclinic phase or piezoelectric distortion of the rhombohedral parent / E.H. Kisi // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2003. - V. 15. - P. 3631.
- [50] Baba-Kishi K.Z. An electron diffraction and Monte Carlo simulation study of diffuse scattering in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  / K.Z. Baba-Kishi, T.R. Welberry, R.L. Withers // Journal of Applied Crystallography. - 2008. - V. 41. - P. 930.
- [51] Liu H. A triclinic phase of relaxor La-modified  $Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$  and its structure at 40 K by high-resolution neutron diffraction / H. Liu, R. Harrison, A. Putnis //

Journal of Applied Physics. - 2001. - V. 90. - P. 6321.

- [52] Fraysse G. Low-symmetry phases at the tilt boundary of the  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solution / G. Fraysse, J. Haines, V. Bornand // Phys. Rev. B. - 2008. - V. 77. - 064109.
- [53] Gorfman S. High-resolution x-ray diffraction study of single crystals of lead zirconate titanate / S. Gorfman, D.S. Keeble, A.M. Glazer et al. // Phys. Rev. B. - 2011. - V. 84. - P. 020102.
- [54] Asada T. Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in lead zirconate titanate / T. Asada, Y. Koyama // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 70. - P. 104105.
- [55] Asada T. Ferroelectric domain structures around the morphotropic phase boundary of the piezoelectric material  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  / T. Asada, Y. Koyama // Phys. Rev. B. - 2007. - V. 75. - P. 214111.
- [56] Theissmann R. Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect / R. Theissmann, L.A. Schmitt, J. Kling et al. // Journal of Applied Physics. - 2007. - V. 102. - P. 024111.
- [57] Rogan R.C. Texture and strain analysis of the ferroelastic behavior of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  by in situ neutron diffraction / R.C. Rogan, E. Üstündag, B. Clausen // Journal of Applied Physics. - 2003. - V. 93. - P. 4104.
- [58] Bell A.J. Factors influencing the piezoelectric behaviour of PZT and other morphotropic phase boundary ferroelectrics / A.J. Bell // Journal of Materials Science. - 2006. - V. 41. - P. 13.
- [59] 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.

- [60] Al-Zein A. Zr-shift at the origin of the exceptional piezoelectric properties of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  / A. Al-Zein, G. Fraysse, J. Rouquette et al. // *Phys. Rev. B.* - 2010. - V. 81. - P. 174110.
- [61] Gerson R. Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications / R. Gerson // *Journal of Applied Physics.* - 1960. - V. 31. - P. 188.
- [62] Berlincourt D. Domain Processes in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate Ceramics / D. Berlincourt, H.H.A. Kruger // *Journal of Applied Physics.* - 1959. - V. 30. - P. 1804.
- [63] Schonau K.A. Nanodomain structure of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure / K.A. Schonau, L.A. Schmitt, M. Knapp et al. // *Phys. Rev. B.* - 2007. - V. 75. - P. 184117.
- [64] Rossetti G.A. Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundaries: Vanishing polarization anisotropy, adaptive, polar glass, and two-phase states / G.A. Rossetti, A.G. Khachatryan, G. Akcay et al. // *Journal of Applied Physics.* - 2008. - V. 103. - P. 114113.
- [65] Gindele O. Shell Model force field for Lead Zirconate Titanate  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  / O. Gindele, A. Kimmel, M.G. Cain // *The Journal of Physical Chemistry C.* - 2015. - V. 119. - P. 17784.
- [66] Gale J.D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids / J.D. Gale // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.* - 1997. - V. 93. - P. 629.
- [67] Kresse G. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* - 1996. - V. 54.

- P. 11169.

- [68] Kresse G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Computational Materials Science. - 1996. - V. 6. - P. 15.
- [69] Kresse G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. - 1993. - V. 47. - P. 558.
- [70] Kresse G. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-meta-amorphous-semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. - 1994. - V. 49. - P. 14251.
- [71] Perdew J.P. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces / J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka et al. // Phys. Rev. Lett. - 2008. - V. 100. - P. 136406.
- [72] V. G. Gavril'yachenko, R. I. Spinko, M. A. Martynenko, et al. Sov. Phys. Solid. State. - 1970. - V. 12. - P. 1203.
- [73] Saghi-Szabo G. First-Principles Study of Piezoelectricity in  $\text{PbTiO}_3$  / G. Saghi-Szabo, R.E. Cohen, H. Krakauer // Phys. Rev. Lett. - 1998. - V. 80. - P. 4321.
- [74] Yamasaki K. Superstructure Determination of  $\text{PbZrO}_3$  / K. Yamasaki, Y. Soejima, K.F. Fischer // Acta Crystallographica Section B. - 1998. - V. 54. - P. 524.