

## МЕЗОСКОПИЧЕСКИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ И ГЕТЕРОГЕННОСТЬ В ОКРЕСТНОСТИ МОРФОТРОПНОЙ ОБЛАСТИ

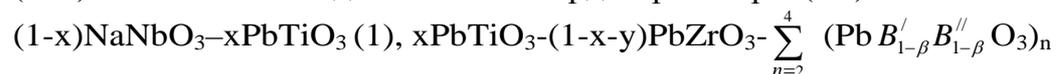
Л.А.РЕЗНИЧЕНКО\*, Р.З.МЕХТИЕВА\*\*, Л.А.ШИЛКИНА\*, А.И.МАМЕДОВ\*\*

*НИИ физики РГУ\**  
*пр. Стачки, 194. 344090, г. Ростов-на-Дону*  
*Институт физики НАН Азербайджан\*\**  
*AZ 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33*

Изучены концентрационные зависимости структурных и электрофизических параметров в области морфотропных фазовых переходов. Изменения характеристик могут быть связаны с возникновением и развитием объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба. Образование последних сопровождается локальными флуктуациями состава. В процессе формирования экстремальных свойств твердых растворов (ТР) дополнительный вклад, кроме известных закономерностей, привносят образующиеся уже вдали от морфотропной области (МО) мезоскопические неоднородности.

В проблеме неоднородности конденсированных сред наибольший интерес в последнее время проявляется к образованию объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров), возникающих при ассимиляции и упорядочении вакансий и внедренных атомов. Кластеризация структуры обнаружена во многих оксидных системах, в том числе, в простых монооксидах, ферритах, неупорядоченных сегнетоэлектрических (СЭ) соединениях, в которых показана ее роль при полиморфных превращениях и формировании макроскопических свойств [1, 2, 3]

Цель настоящего исследования – изучение процессов развития кластерных структур-зародышей новых фаз в окрестности концентрационных фазовых переходов (ФП). Объекты исследования СЭ твердые растворы (ТР) состава



( $B'$  -Nb,W;  $B''$  -Li, Zn,Mg,Ni;  $n=4$ ) (2), полученные твердофазным синтезом с последующим спеканием без давления (1) или горячим прессованием (ГП) (2). В системе (1) рассматривались ТР (1), по составу отвечающие двум фрагментам фазовой диаграммы: с  $x=0,2195 \div 0,305$  (ромбическая Р1-область) и  $x=0,40 \div 0,70$  (тетрагональная  $T_1$ -область), расположенным между МО; в системе (2) анализировались ТР (2) с  $x = 0,30 - 0,37$ , принадлежащие Р, Т- и МО-областям.

Экспериментально установлено немонотонное поведение концентрационных зависимостей среднего параметра ( $\bar{a}_{\text{экс}}$ ) приведенной перовскитной ячейки, рентгеновской ( $\rho_{\text{рент.экс}}$ ) и измеренной ( $\rho_{\text{изм}}$ ) плотностей керамических образцов, а также характеристик, определяющих размытие ФП (где  $\Delta$  определялось из зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) от температуры (Т) по формуле

$\Delta = \Delta T/1,633\text{K}$  [3], где  $\Delta T$  взято на уровень  $\epsilon=0,75\epsilon_{\text{макс}}$ ; абсолютное ( $\bar{\Delta}a$ ) и относительное ( $\delta\alpha$ ) отклонения величины  $\alpha$  (в нашем случае относительной диэлектрической проницаемости поляризованных образцов  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ ) от среднего значения вычислены по стандартным формулам [4]) и разброс электрофизических

параметров ( $\Delta\alpha, \delta\alpha$ ) (Рис.1). Отмечено также некоторое снижение относительной плотности, свидетельствующее о разрыхлении структуры. Наблюдаемое не может быть объяснено в модели идеальных и даже реальных (со статистически распределенными дефектами) ТР. Учитывая, что все рассматриваемые объекты не содержат примесных включений, подобные изменения характеристик могут быть связаны с возникновением и развитием объемных кристаллохимических дефектов мезоскопического масштаба (кластеров).

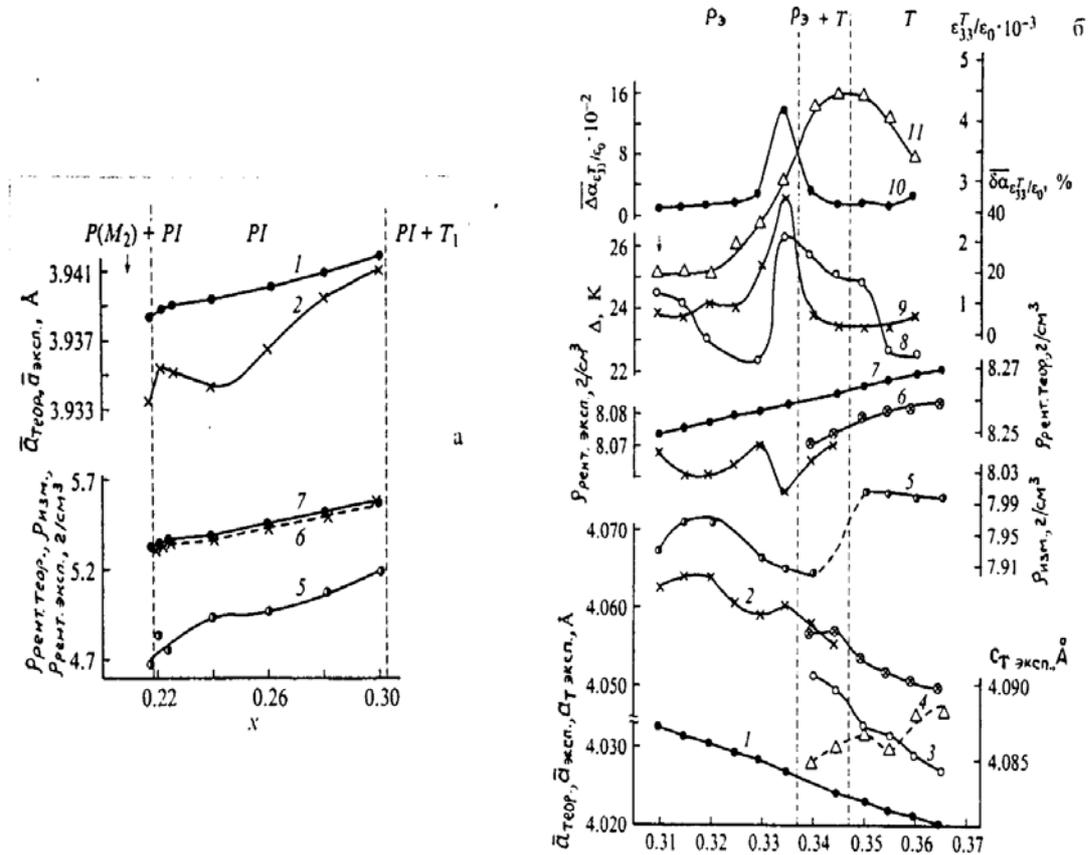


Рис.1.

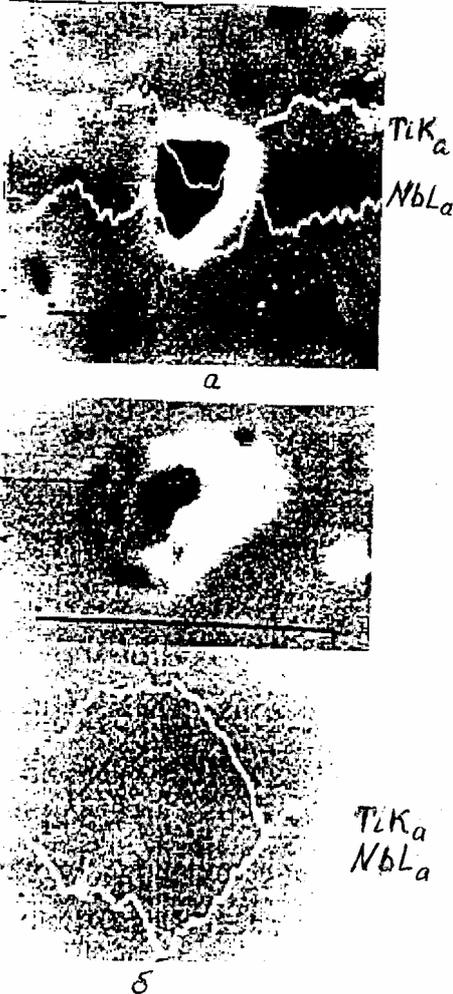
$a_{теор}$  (1),  $a_{эксп}$  (2),  $a_{T_{эксп}}$  (3),  $c_{T_{эксп}}$  (4),  $\rho_{изм}$  (5),  $\rho_{рент..экс..}$  (6),  $\rho_{рент..теор..}$  (7),

Зависимости от  $x$  :

$\Delta(8), \overline{\delta\alpha\epsilon_{33}^T}/\epsilon_0$  (9),  $\overline{\Delta\alpha\epsilon_{33}^T}/\epsilon_0$  (10),  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  (11) – в системах 1(а), 2(б).

Образование последних должно сопровождаться локальными флуктуациями состава, что и подтверждено электронно-зондовыми исследованиями. В системе (1) выявлены области, обогащенные Pb и Ti, чередующиеся с областями, имеющими их пониженное содержание. Как показывают сканограммы, колебания количеств указанных элементов минимальны вдали ( $x=0,40, 0,45$ ) и вблизи ( $x=0,70$ ) МО. При  $x=0,5$  колебания увеличиваются и достигают максимальной величины при  $x=0,6$  (Рис.2). С целью выяснения природы таких нарушений была детально изучена дифракционная картина рассматриваемых ТР. Анализ подвергались профили брэгговской и диффузной составляющих рентгеновского рассеяния. Как свидетельствуют полученные данные, имело место перераспределение интенсивностей между интерференционными максимумами и фоном. Так, в системе (1) слева от концентрационного ФП, происходящего в интервале  $0,75 < x < 0,85$ , при сохранении общей дифракционной картины, характерной для  $T_1$ -структуры ТР, тонкая структура интенсивности фона в интервале  $2\theta=56\div 57$ град.

( $\text{Fe}_{k\alpha}$ -излучение) изменяется в зависимости от  $x$ : при  $x=0,40$  отмечаются слабые колебания фона, затем ( $x=0,45$ ) незначительно возрастает интенсивность фона, далее появляются несколько очень слабых равновеликих диффузных максимумов ( $x=0,50$ ) и, наконец, они сливаются в один ( $x=0,60$ ), сильно размытый (гало).



Одновременно происходит постепенное уменьшение интенсивности отражения 002 основной  $T_1$ -фазы. Появившийся диффузный максимум, очевидно, является результатом когерентного рассеяния рентгеновских лучей образовавшимися областями мезоскопического масштаба - кластерами. Различие параметров их элементарных ячеек и матрицы позволяет не только проследить за развитием, но и оценить размеры кластеров по полуширинам диффузных максимумов: при  $x=0,50 \div 80 \text{ \AA}$ , при  $x=0,60 \div 90 \text{ \AA}$ , а при  $x \geq 0,75$  на месте диффузного максимума появляется рентгеновская линия, интенсивность которой усиливается, а полуширина уменьшается с ростом  $x$ .

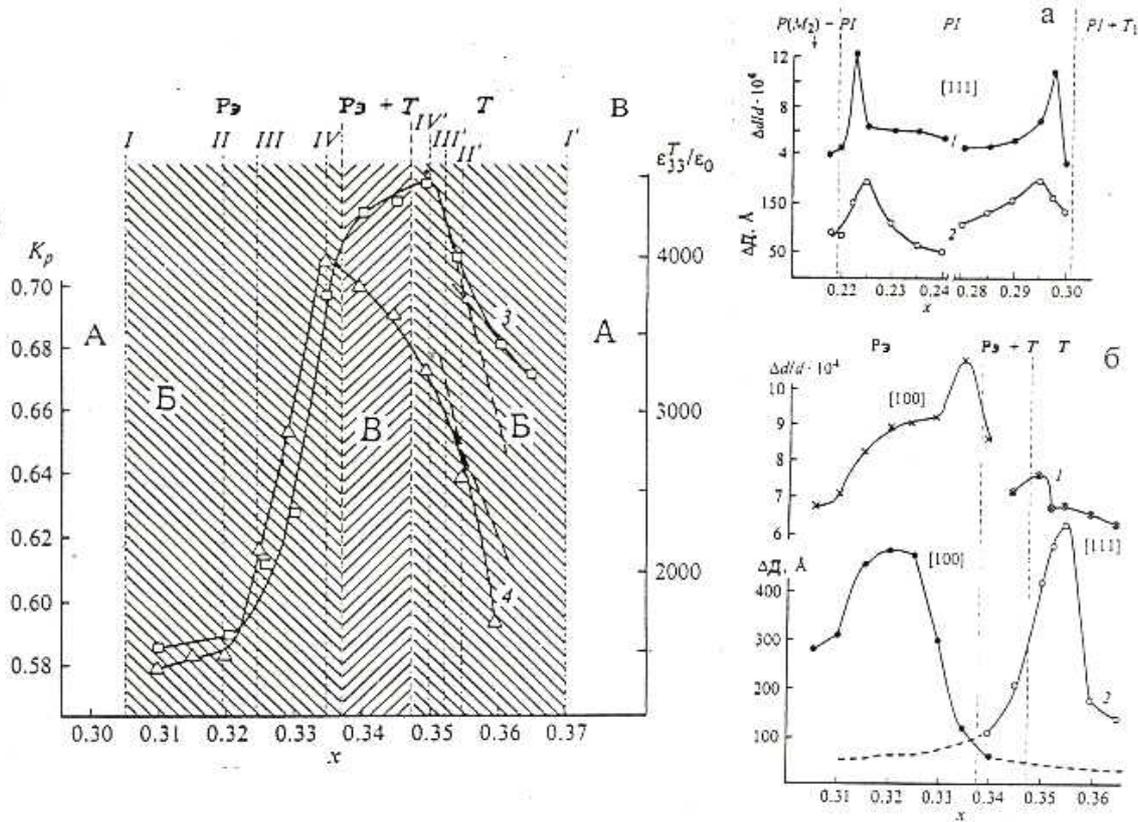
Установлено, что увеличение среднего межплоскостного расстояния ( $\bar{d}_{002}$ ) кластера с ростом  $x$  происходит с большей скоростью, чем  $\bar{d}_{002}$  матричной  $T_1$ -фазы. Это свидетельствует о неравномерном распределении  $\text{PbTiO}_3$  между матрицей и новой фазой: в последнюю его поступает больше.

**Рис.2.**

Распределения  $\text{TiK}_\alpha$  и  $\text{NbL}_\alpha$  вдоль линии, проходящей через область с «белым» ореолом.

Принимая во внимание предстоящий при  $x \geq 0,75$  ФП, естественно предположить, что обнаруженные кластеры - это зародыши новой  $T_2$ -фазы, образовавшейся в кристаллической  $T_1$ -матрице. Сопоставляя результаты электронно-зондового и рентгеноструктурного анализов, можно сделать вывод о том, что в системе (1) уже на расстоянии  $\sim 20$  мол.% от МО образуется гетерогенная область с когерентно дифрагирующими блоками новой фазы мезоскопического масштаба. При этом совпадение положения линий 100 "старой" и новой фаз говорит об общности плоскости (100) матрицы и кластера, что позволяет сделать вывод о когерентности связи последнего с исходной  $T_1$ -структурой. В случае, когда прямое наблюдение процесса образования кластеров оказывалось невозможным (из-за близости численных значений параметров ячеек основной и зарождающейся фаз и, как следствие, наложения рентгеновских рефлексов), динамика их формирования отслеживалась по изменению величины  $\Delta D$  - разности в размерах областей когерентного рассеяния, рассчитанных по полуширине и интегральной ширине дифракционных линий. Возрастание этой величины вдали от МО свидетельствует об увеличении количества кластеров и достижении ими при  $\Delta D$  максимальных,

критических размеров. Уменьшение ее при приближении МО отражает факт отрыва кластера от матрицы и автономного развития новой фазы (Рис.3, а,б).



**Рис.3.**

Зависимости от  $x$   $\Delta d/d(1), \Delta D(2), \varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$  (3),  $K_p$  (4) в системах 1(а) и 2(б,в). (В квадратных скобках указаны направления, в которых определялись  $\Delta d/d$  и  $\Delta D$ ). На (в) указаны следующие ступени развития кластерных структур: I, I'-начало образования кластеров T- и P<sub>3</sub>-фаз соответственно; II, II' - достижение кластерами критических размеров; III, III'-начало отрыва кластеров от матрицы; IV, IV'-завершение процесса отрыва кластеров от матрицы; А-однофазная, Б-гетерогенная, В – гетерофазная области)

При сохранении когерентности в процессе роста кластеров в плоскости их сопряжения с матрицей возникают значительные упругие деформации, нарастающие по мере увеличения их размеров и количества. С определенного момента процесс становится лавинообразным, что вызывает резкое возрастание микродеформаций ( $\Delta d/d$ ) вблизи МО. Достигнув предела упругой деформации, система переходит в фазу пластической деформации с разрывом когерентной связи исходной и новой фаз и выделением последней в самостоятельную структурную единицу. При этом, ввиду определенной анизотропии среды, эти разрывы происходят не одновременно, а последовательно, захватывая все большее число

кластеров. Это сопровождается резким уменьшением микродеформаций и релаксацией напряжений (Рис.3,а, б).

Со ступенчатой эволюцией кластеров в процессе изменения состава ТР связано не только аномальное поведение параметров тонкой кристаллической структуры, но и электрофизических свойств вдали и в окрестности МО. Видно (Рис.3,в), что "особые" точки (изменения наклона, максимумы, минимумы) на кривых  $\Delta d/d$ ,  $\Delta D(x)$ ,  $\varepsilon^T_{zz}/\varepsilon_0(x)$ ,  $K_p(x)$  соответствуют определенным стадиям развития кластерных структур. В связи с этим нам представляется, что, наряду с известными закономерностями формирования экстремальных свойств ТР вблизи концентрационных ФП, дополнительный вклад в этот процесс привносят образующиеся уже вдали от МО мезоскопические неоднородности, обусловленные потерей устойчивости одной из фаз [6], приводящей к частичному разупорядочению исходной структуры.

1. В.И.Архаров, *Сб. Проблемы современной физики, Л-д, : Наука, (1998) 357.*
2. А.А.Боков, *ЖЭТФ, 111 (1997) 1817.*
3. М.Ф.Куприянов, Г.М.Константинов, А.Е.Панич, *Сегнетоэлектрические морфотронные переходы, Ростов-на Дону: Изд-во РГУ, (1992) 245.*
4. О.А.Бунина, И.Н.Захарченко, П.Н.Тимонин, В.П.Сахненко, *Кристаллография, 40 (1995) 708.*
5. О.Н.Касандрова, В.В.Лебедев, *Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, (1970) 104.*
6. Ю.М.Гуфан, *Структурные фазовые переходы. М.: Наука, (1982) 304.*

#### MORFOTROP OBLAST ƏTRAFINDA MEZOSKOPIK QEYRİ BİRCİNSLİLİK VƏ HETEROGEN STRUKTURLAR

L.A.REZNIÇENKO, R.Z.MEHTIYEVA, L.A.ŞILKINA, Ə.I.MƏMMƏDOV

Elektrofizik və struktur parametrlərin konsentrasiyadan asəhlığı morfotrop faza keçidləri oblastında öyrənilmişdir. Xarakteristikanın dəyişilməsi həcmli kristallokimyəvi defektlərin mezoskopikmiqyasda əmələ gəlməsi maddədə lokal fluktuasiyaların müşayiəti ilə baş verir. Bərk məhlulların ekstremal xassələrinin formalaşma prosesində əlavə, məlum qanuna uyğunluqlardan başqa morfotrop oblastdan (MO) aralı mezoskopik qeyribircinsliliyin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

#### MEZOSCOPIC INHOMOGENEITIES AND HETEROGENEITY IN THE NEIGHBORHOOD OF MORPHOTROPIC FIELD

L.A.REZNICHENKO, R.Z.MEHTIYEVA, L.A.SHILKINA, A.I.MAMEDOV

Concentration dependencies of structural and electrophysical parameters in the morphotropic changes of phase were studied. Changes of characteristics may be a result of the formation and development defects of mezosopic scale which may lead to the local fluctuation of composition. Mezosopic inhomogeneities make an additional contribution into the formation of the extreme properties of solid solution.

Редактор: М.Алиев