



---

**СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ  
И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
РЕЗУЛЬТАТОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ  
И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Под общей редакцией А.Р.Штернберга



Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Рига 1981

Синтез сегнетокерамики и комплексное исследование результатов. Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: Латв. ун-т им. Петра Стучки, 1981. - 147 с.

Настоящий сборник посвящается проблемам синтеза и комплексного исследования физико-химических свойств сегнетоэлектрических материалов и включает в себя статьи, отражающие главным образом результаты оригинальных экспериментальных работ, выполненных в Отделении физики сегнетоэлектриков НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки.

Основное место отведено изучению процесса синтеза и спекания прозрачной сегнетокерамики, результатам исследования распределения химических элементов и двупреломляющих дефектов в ней, а также электрооптической неоднородности фазовых пластин из керамики и восстановленной керамики ЦСЛ методом генерации второй оптической гармоники.

Уделяется внимание "классическим" сегнетоматериалам: дается обзорная статья по методам получения и физико-химическим свойствам метаниобата калия, анализируются особенности получения качественного поликристаллического титаната свинца, приводятся результаты микрорентгеновского анализа ряда керамических твердых растворов.

Две статьи, носящие методический характер, посвящаются корректности дериватографического эксперимента и резонансной установке для определения кинетики уплотнения порошковых материалов.

В двух других статьях приводятся результаты исследования фазовых переходов, в том числе размытого фазового перехода в монокристаллах титаната натрия-висмута и сдвига температуры фазового перехода при изменении объема в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.

Сборник предназначен для специалистов, работающих в области получения и исследования сегнетоэлектриков, для аспирантов, а также студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 27 ноября 1981 года

С 20403-128v 43.81.1704060000  
М 812(II)-81

С Латвийский  
государственный  
университет  
им. П. Стучки, 1981

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАНИОБАТА КАЛИЯ

Э.И.Шапиро\*, В.А.Дьяков\*\*, Н.Э.Варшавская\*

- \* НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ, г. Москва
- \*\* Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Дан подробный обзор и критический анализ методов получения метаниобата калия в виде порошков и монокристаллов. Значительное внимание уделено нетвердофазным методам синтеза. Приведены результаты кристаллографических исследований метаниобата калия (пространственная группа, симметрия, параметры элементарной ячейки) от комнатной температуры до температуры плавления. Рассмотрена фазовая диаграмма системы  $K_2O-Nb_2O_5$  и основные физико-химические свойства соединений, обнаруженных в этой системе. Высказаны предположения о применимости различных методов получения монокристаллов метаниобата калия.

### В в е д е н и е

Предлагаемый обзор является продолжением работы по систематизации и критическому анализу литературы, посвященной синтезу и исследованию физико-химических свойств метаниобатов щелочных металлов, начатой в [1].

Подробные сведения по истории развития исследований метаниобатов щелочных металлов сообщаются в [1], причем указывается, что причиной отставания в практическом применении метаниобатов щелочных металлов является их сложная химия и технология. Это утверждение в полной мере относится к метаниобату калия.

Сведения по структуре и свойствам  $\text{KNbO}_3$ , появившиеся в 50-60-х годах, вызвали большой интерес к этому новому сегнетоэлектрическому материалу, однако имеющихся в то время данных было недостаточно для разработки методов получения сегнетокерамики  $\text{KNbO}_3$  с воспроизводимыми свойствами.

Получение  $\text{KNbO}_3$  в виде монокристаллов оптического качества способствовала появлению в начале 70-х годов новой волне публикаций, которые подтвердили исключительно ценные свойства этого материала. Последовавшие за этим многочисленные попытки получения качественных монокристаллов выявили за внешней простотой применяемых методов выращивания целый комплекс сложных технологических проблем.

Решение этих проблем невозможно без точного знания фазовой диаграммы в области кристаллизации метаниобата калия и основных физико-химических характеристик этого соединения. Однако эти сведения, опубликованные в большом количестве статей, посвященных исследованию отдельных свойств  $\text{KNbO}_3$ , часто противоречивы и недостаточно полны.

Целью настоящего обзора является обобщение и критический анализ имеющихся литературных данных по способам получения и физико-химическим свойствам  $\text{KNbO}_3$ , что, по мнению авторов, поможет экспериментаторам в совершенствовании методов получения керамики и монокристаллов метаниобата калия.

### I. Фазовая диаграмма системы $\text{K}_2\text{O}(\text{K}_2\text{CO}_3) - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Впервые система  $\text{K}_2\text{O}(\text{K}_2\text{CO}_3) - \text{Nb}_2\text{O}_5$  исследована в 1955 году методом дифференциально-термического анализа, и на основании кривых охлаждения построена фазовая диаграмма [2]. Обнаружено пять соединений:  $\text{K}_3\text{NbO}_4$  (3:1);  $\text{KNbO}_3$  (1:1);  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  (2:3);  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  (1:3;  $\text{K}_6\text{Nb}_{44}\text{O}_{113}$  (3:22) (табл. I). Позднее [3] те же авторы указали на существование термически весьма нестабильного соединения  $\text{K}_{12}\text{Nb}_{14}\text{O}_{41}$ .

Повторные исследования системы  $K_2O(K_2CO_3) - Nb_2O_5$  проведены в [4] с использованием рентгенофазового и химического анализов, ИК-спектроскопии и данных по растворимости в воде продуктов взаимодействия в твердой фазе  $K_2CO_3$  и  $Nb_2O_5$ . Обнаружено 2 новых соединения:  $K_4Nb_2O_7$ ,  $K_2Nb_8O_{21}$ ; существование  $K_8Nb_{44}O_{113}$ , найденного в [2,3], отрицается и делается вывод об образовании нового соединения с меньшим содержанием Nb.

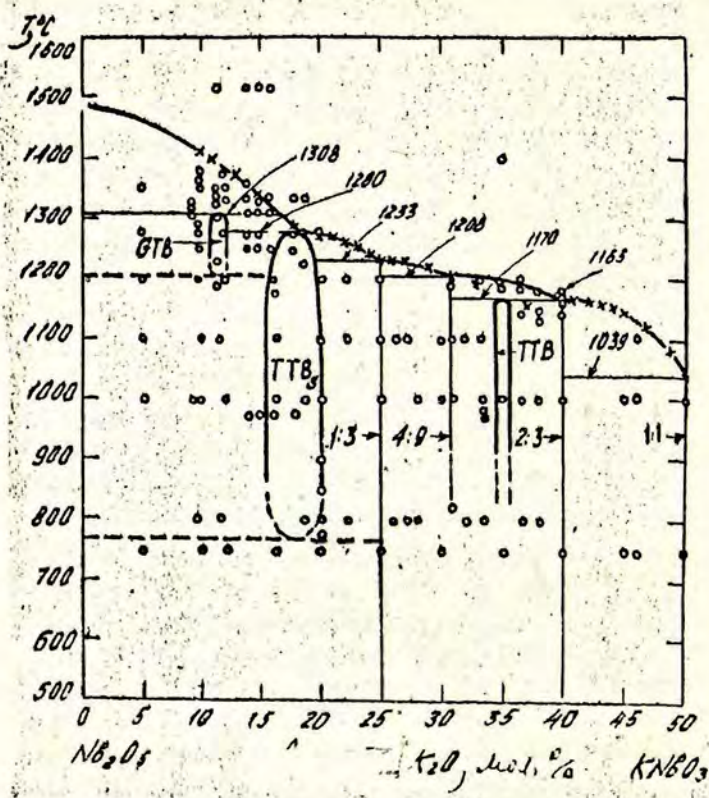
Авторы [5] рассмотрели данные, полученные в [2,3,4] и для соединений, соответствующих формулам  $KNbO_3$ ,  $K_{12}Nb_{14}O_{41}$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $KNb_3O_8$ ,  $K_2Nb_8O_{21}$ ,  $K_8Nb_{44}O_{113}$ , определили плотность и параметры решетки.

Результаты рентгеновских, термографических и оптических исследований соединений  $KNb_3O_8$  и  $K_4Nb_6O_{17}$ , выращенных по методу Чохральского, опубликованы в [6].

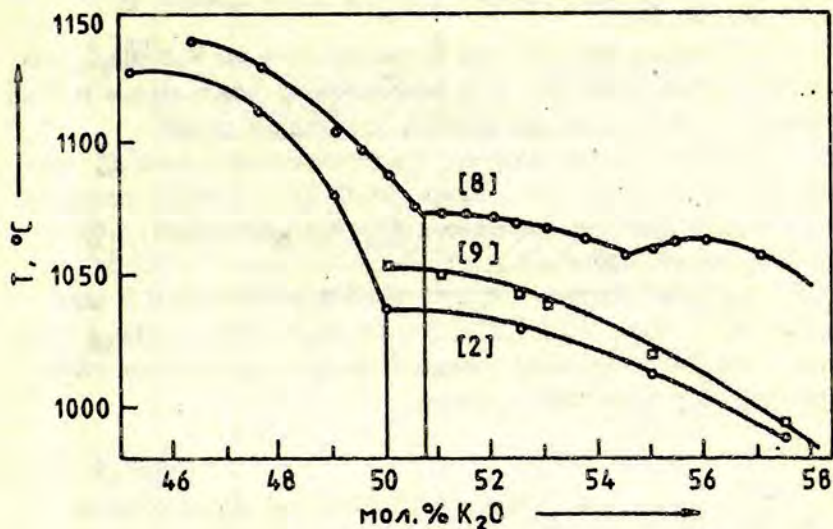
В связи с возросшим практическим интересом к ниобатам калия с соотношением  $K:Nb < 1$  изучена система  $(KNbO_3 - Nb_2O_5)$  [7]. На основании данных рентгенофазового анализа смесей  $KNbO_3$  и  $Nb_2O_5$  (с соотношением 0-100 мол.%) при различных режимах термообработки показано, что в системе существуют соединения:  $KNbO_3$ ,  $K_4Nb_6O_{17}$ ,  $K_8Nb_{18}O_{49}$ ,  $KNb_3O_8$  и три твердых раствора, имеющих нестехиометрический состав, обозначенных как  $TTB$  (структура неискаженных тетрагональных вольфрамных бронз, содержание  $K_2O \approx 35$  мол.%),  $TTB_C$  (структура тетрагональных вольфрамных бронз с ромбическим искажением и сверхструктурой, содержание  $K_2O \approx 16-20$  мол.%),  $GTB$  (структура вольфрамных бронз gatehouse (фаза внедрения) содержание  $K_2O \approx 11,5$  мол.% (рис.1).

Существование соединения  $KNbO_3(I:1)$  было подтверждено в большом количестве публикаций (см. раздел 4). Это соединение плавится инконгруэнтно и кристаллизуется из расплавов, содержащих более 50,7 мол.%  $K_2O$  [8].

В последнее время появились новые данные по температуре и положению точки инконгруэнтного плавления и форме кривой ликвидуса в области кристаллизации  $KNbO_3$  [8,9] (рис.2).



Р и с. I. Участок фазовой диаграммы системы  $K_2O-Nb_2O_5$   
 0-50 мол.%  $K_2O$ .



Р и с. 2. Форма кривой ликвидуса участка фазовой диаграммы системы  $K_2O(K_2CO_3)-Nb_2O_5$  по данным разных авторов (цифры над кривыми указывают литературные ссылки).

В [8] положение точки инконгруэнтного плавления определяется в интервале 50,5–50,7 мол. %  $K_2O$  по данным термического анализа и изменению веса кристалла, находящегося в парах  $K_2O$  над шихтой или расплавом различных составов. На основании рентгенографических данных указывается на образование на поверхности кристаллов новой фазы. Химический состав, термические характеристики и структуру этой фазы авторы не приводят.

При синтезе шихты с различным соотношением  $K_2CO_3$  и  $Nb_2O_5$  на основании рентгенографических данных обнаружено существование промежуточных фаз в интервале 300–700° [10].

Противоречия, возникающие при изучении фазовой диаграммы в интервале 65–100 мол. %  $K_2O$  ( $K_2CO_3$ ), связаны с тем,



что в данном случае надо рассматривать тройную систему  $K_2O - CO_2 - Nb_2O_5$ .

По нашему мнению, при изучении системы  $K_2O - Nb_2O_5$  для приготовления образцов надо использовать специальные методы синтеза, исключая применение углекислых солей.

Анализ сводных данных, представленных в табл. I, свидетельствует о том, что система  $K_2O (K_2CO_3) - Nb_2O_5$  исследована еще недостаточно подробно и фазовая диаграмма требует дальнейших уточнений.

Фазовые диаграммы других систем рассмотрены в ряде работ:  $K_2O - Nb_2O_5 - H_2O$  [4, II, I2];  $KF - Nb_2O_5$  [I3];  $KHSO_4 - Nb_2O_5$  [I4]. Эти данные должны учитываться при выращивании монокристаллов различными методами.

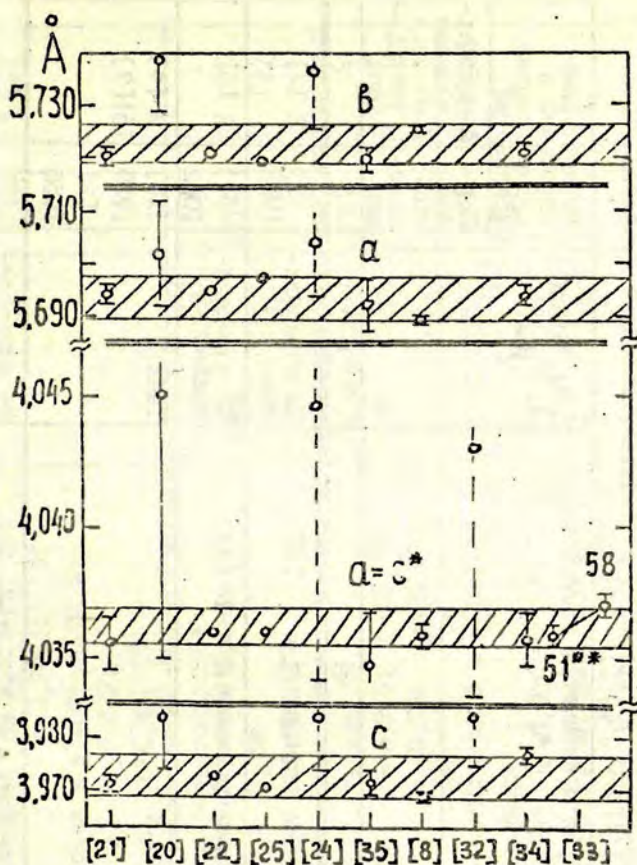
## 2. Рентгенографические исследования

Первые рентгенографические исследования поликристаллического  $KNbO_3$  [I5, I6] показали, что при комнатной температуре он имеет кубическую элементарную ячейку.

Позднее повторные исследования [I7, I8] подтвердили, эти выводы, при этом был уточнен параметр элементарной ячейки (табл. 2).

Монокристаллы  $KNbO_3$ , выращенные в [I9], исследовались [20] методом порошка при температурах от  $T_k$  до  $600^\circ$ . В отличие от ранее приводимых данных установлено, что кубической является высокотемпературная форма  $KNbO_3$ , которая при  $435 \pm 5^\circ$  переходит в тетрагональную, устойчивую до  $205 \pm 5^\circ$ . При комнатной температуре стабильной является ромбическая модификация. Наличие фазовых превращений подтверждается оптическими и диэлектрическими измерениями, приводятся параметры элементарной ячейки различных фаз.

В том же, 1951 году [21], исследованы порошки  $KNbO_3$  и подтверждено наличие ромбической ячейки при  $T_k$  с высокой точностью (для того времени) приводятся параметры ячейки, и эти значения хорошо согласуются с наиболее точными современными данными (рис. 3).



Р и с. 3. Параметры элементарной ячейки KNbO<sub>3</sub> по данным разных авторов.

\* Параметр ромбической ячейки в псевдотетрагональной установке.

\*\* Содержание K<sub>2</sub>O в мол.% в расплаве, из которого выращен кристалл.

Т а б л и ц а I

Соединения, обнаруженные в системе и их физико-химические свойства

Вероятная формула соединения или условное обозначение фазы	$T_{пл}^*$ характер плавления	Симметрия и параметры элементарной ячейки при $T_k^*$ , $a$ , $b$ , $c$ , ( $\text{Å}$ )	$d_{п,р}$ ( $\text{г/см}^3$ ) $Z^{**}$	Литературные источники о существовании соединения	
				Первое упоминание	A-подтверждающие B-не подтверждающие
I	2	3	4	5	6
$K_3NbO_4$ 3:1	950 Конгруэнтно [2]	Приведены значения $d$ и $I$ [4]	Не определялись	[2] 1955	A [4] [5]
$K_4Nb_2O_7$ 2:1	Не определялась	Приведены значения $d$ и $I$ [4]	Не определялись	[4] 1962	A [5]
$KNbO_3$ 1:1	Иконгруэнтно 1039 [2] 1055 [9] 1075 [8]	См. табл. 2	Табл. 2	[15] 1925 [2] 1955	A [4] [5][7]
$K_{12}Nb_{14}O_{41}$ 6:7	Разлагается при нагревании	Ромбическая, $a=8,81$ ; $b=21,55$ ; $c=3,76$ [5]	Не определялись	[3] 1959	A [5] B [4][7]

1	2	3	4	5	6
$K_4Nb_6O_{17}$ 2:3	II63 Конгруэнтно [2]	Приведены значения $d$ и $l$ [4] Тетрагональная $a=12,525(2)$ $c=3,763(I)$ [5] Ромбическая $a=7,58$ ; $b=32,3$ ; $c=6,4$ [6]; $a=7,822$ ; $b=33,019$ $c=6,481$ [7]	$d=4,4$	[2] 1955	A [5] [7]
TТВ 7:13	II70 Инконгруэнтно [7]	Структура тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы $P_{21}am$ или $P_{21}am$ $a=12,589$ ; $c=3,981$ [7]	Не определя- лись	[7] 1974	
$K_8Nb_{16}O_{49}$ 4:9	I208 Инконгруэнтно [7]	Триклинная, $P_1$ или $P_1$ $a=13,353$ ; $b=13,915$ ; $c=15,022$ $\alpha=82,197$ ; $\beta=69,70$ ; $\gamma=89,072$ [7]	Не определя- лись	[7] 1974	
$KNb_3O_8$ 1:3	I234 Ин. конгруэнтно [2]	Приведены значения $d$ и $l$ [4] Тетрагональная $a=37,71(3)$ ; $c=3,939(5)$ [5] Ромбическая $P_{mmm}$ , приведены $d$ и $l$ $a=8,91(I)$ ; $b=10,66(I)$ ; $c=3,77(I)$ [6] Ромбическая $a=8,925$ ; $b=21,232$ ; $c=3,808$ [7]	$d_n=4,15(5)$ [6] $d_n=4,5$ [5] $d_p=4,15$ ; $Z=2$ [6]	[2] 1955	A [4][5] [7]

1	2	3	4	5	6
$K_2Nb_8O_{24}$ I:4	Не определялись	Приведены значений d и I тетрагональная [5] $a=27,41$ ; $c=3,955$	$d_n=4,43$ $d_p=5,17$ [5]	[4] 1962	A [5] B 7
ТТВ <sub>c</sub> I:4-I:5,2	1280 Инеонгруэнтно [7]	Структура тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы со сверхструктурой $P_{2am}$ ; $P_{2,am}$ ; $P_{ma}2$ Ромбическая, $a=12,519$ ; $b=37,558$ ; $c=3,952$ [7]	Не определялись	[7] 1974	B [4]
$K_6Nb_{44}O_{113}$ 3:22	1279 Инеонгруэнтно [2]	Моноклиная, $a=19,83$ [5]; $b=3,899$ ; $c=19,03$ ; $\beta=115$	Не определялись	[2] 1955	A [5]
$ZrI_7$	Не определялись	Приведены значения d и I [4]	Не определялись	[4] 1962	
ГТВ I:7,7	1308 Инеонгруэнтно [7]	Структура тетрагональной вольфрамовой бронзы $P_{42_12}$ или $P_{42_1m}$ $a=27,518$ ; $c=3,9687$ [7]	Не определялись	[7] 1977	

\* Здесь и далее температура в °С;  $T_k$  - комнатная температура  
 \*\*  $d_n, d_p$  - пикнометрическая и рентгеновская плотности, соответственно;  
 Z - количество формульных единиц в ячейке.

О наличии при температуре ниже  $-50^{\circ}$  ромбоэдрической фазы  $\text{KNbO}_3$  сообщается в [22] на основании калориметрических и рентгенографических данных.

Рентгенографические исследования структуры кристаллов [23] показали, что пространственная группа  $\text{KNbO}_3$  -  $\text{Bmm}2$ , определены координаты атомов К и О. Эта модель подтверждена в [24], а в [25] исследована в деталях и приведены величины реальных отклонений атомов в  $\text{KNbO}_3$  от идеальной структуры перовскита.

Изучая  $\text{KNbO}_3$  методом регистрации диффузного рентгеновского рассеяния [26], авторы показали, что ромбическая, тетрагональная и кубическая модификации являются упорядоченными. Предложена модель смещений атомов Nb в цепочках, направленных вдоль  $\langle \text{OIC} \rangle$ . Аналогичные выводы сделаны в [27,28].

В [29] предложена модель смещений атомов Nb в тетрагональной модификации и связь их с таковыми в ромбическом  $\text{KNbO}_3$ .

Методом дифракции нейтронов в поликристаллических образцах [30], а затем и на монокристаллах [31], изучены структуры ромбоэдрической и тетрагональной модификаций  $\text{KNbO}_3$  и определены величины смещений атомов металлов и кислорода из идеальных позиций перовскитовой структуры.

Сравнение значений параметров ромбической ячейки при  $T_k$ , приводимых разными авторами (рис.3), позволяет сказать следующее: существует для каждого параметра весьма узкая "область совпадающих данных", куда попадают, с учетом приведенных погрешностей, результаты всех авторов. Данные [24] и [32] получены на аппаратуре, не предназначенной для точного измерения параметров, и им можно приписать погрешность, не меньшую чем в [20]. Интересно отметить, что ширина этой "области" для параметра  $a = c$  ромбической ячейки  $\text{KNbO}_3$  в псевдотетрагональной установке, точно соответствует диапазону изменения этого параметра, определенному в [33] для кристаллов  $\text{KNbO}_3$ , выращенных из расплавов с разным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$ .

Т а б л и ц а 2

Сводные данные рентгенографических исследований

Характеристика образца, метод получения	Методика съемки, $T^{\circ}$	Фазы, наблюдаемые при различной температуре, симметрия и параметры элементарной ячейки, $a, b, c$ (Å) $\alpha, \beta^{\circ}$	Литература
I	2	3	4
Поликристаллический, твердофазный синтез	$T_k$	Кубическая, $a = 4,01^*$	[15]
- " -	Дебаеграмма, $CuK_{\alpha}$ камера $\Phi$ 57,4 мм внутренний стандарт $Ag$ и $NaCl$ $T_k$	Кубическая, $a = 4,005$ (2) приведены $d$ и $I$	[17]
Растертый монокристаллический; метод [20] (см. табл. 4)	$0-600^{\circ}$	$T_k$ -ромбическая; $a = 5,702$ (10); $b = 5,739$ (10); $c = 3,984$ (10); Моноклинная, $a = 4,045$ ; $b = 3,984$ $c = 4,045$ ; $\beta = 90,35$ $260^{\circ}$ - тетрагональная, $a = 4,00$ (2); $c = 4,07$ (2); $500^{\circ}$ - кубическая, $a = 4,024$ (1)	[20]
Поликристаллический, твердофазный синтез	Дебаеграмма, камера $\Phi$ 190 мм, $CuK_{\alpha}, T_k$	Ромбическая, $a = 5,7203$ (6) $b = 3,9714$ (4); $c = 5,6946$ (6)	[21]
Поликристаллический, методы синтеза см. табл. 4	Дебаеграмма, камера $\Phi$ 57,3 мм, $FeK_{\alpha}$ , внутренний стандарт $NaCl$ $T_k$	Кубическая, $a = 4,007$ (3) приведены $d, I$ и $hkl$	[18]

1	2	3	4
1. Поликристаллический, твердофазный синтез 2. Монокристаллический, метод аналогичен [20]	Дебаеграмма, камера Ф II 4 мм, $\text{CuK}\alpha$ -200-+500°	-140° - ромбоэдрическая, $a=4,016(2)$ $\alpha=89,83(2)$ $T_k$ - ромбическая, $a=5,721$ ; $b=3,973$ ; $c=5,695$ 260° - совпадают с [20] 500° - " -	[22]
Монокристаллический	Метод не приведен $T_k$	Втп 2	[23]
Монокристаллический; см. [82]	Электронной микро- дифракции, $T_k$	Втп 2, ромбическая, $a=5,736$ ; $b=3,984$ ; $c=5,704^*$	[24]
Монокристаллический; см. [20]	$T_k$	Ромбическая, $a=5,697$ ; $b=3,971$ ; $c=5,720^*$	[25]
Растиертый монокристаллический; см. табл. 5	Дебаеграмма, $T_k$	Ромбическая, $a=5,692(5)$ ; $b=5,720(2)$ $c=3,972(2)$	[35]
Растиертый монокристаллический; см. табл. 5	Камера-монокроматор Гинье	Ромбическая, $a=5,6896(5)$ ; $b=5,7256(5)$ ; $c=3,9692(5)$	[8]
Растиертый монокристаллический; см. табл. 5	УРС-50 ИМ, $\text{CuK}\alpha$ $T_k$	Моноклиная, $a=c=4,043$ ; $b=3,985$ ; $\beta=90,33^\circ$	[32]
Растиертый монокристаллический; см. табл. 5	Камера-монокроматор Гинье, $T_k$ , $\text{CuK}\alpha$	Ромбическая, $a=5,694(1)$ ; $b=5,721(1)$ ; $c=3,977(1)$	[34]

\* Точность определения параметров элементарной ячейки не указана.



Данные [ 33 ] не внесены в табл.2, поскольку методика, использованная авторами, не дает абсолютных значений параметров с достаточной точностью, и приведенные на рис.3 погрешности характеризуют чувствительность метода.

Успешное применение рентгенографического анализа для определения ширины области гомогенности  $\text{KNbO}_3$  возможно лишь при использовании наиболее прецизионных методов определения параметров.

В настоящее время считается установленным, что в температурном интервале от  $-200$  до перехода в жидкую фазу  $\text{KNbO}_3$  испытывает три обратимых фазовых превращения с изменением симметрии элементарной ячейки: ромбоэдрическая  $\rightleftharpoons$  ромбическая  $\rightleftharpoons$  тетрагональная  $\rightleftharpoons$  кубическая (табл.3).

Т а б л и ц а 3

Температурный интервал фазовых переходов в  $\text{KNbO}_3$ , измеренных различными методами

Метод исследования	Температурный интервал фазового перехода ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	ромбоэдрическая-ромбическая	ромбическая-тетрагональная	тетрагональная-кубическая	Литература
Рентгенографический	-	При нагревании $225 \pm 5^{\circ}$ При охлаждении $200 \pm 5^{\circ}$	При нагревании $435 \pm 5^{\circ}$ При охлаждении $420 \pm 5^{\circ}$	[20]
Диэлектрические измерения	При нагревании $-10^{\circ}$ При охлаждении $-55^{\circ}$	При нагревании $220^{\circ}$ При охлаждении $200^{\circ}$	При нагревании $420^{\circ}$ При охлаждении $410^{\circ}$	[22]
Ядерный магнитный резонанс	При нагревании $-27^{\circ}$ При охлаждении $-52^{\circ}$	При нагревании $200^{\circ}$ При охлаждении $207^{\circ}$	При нагревании $431^{\circ}$ При охлаждении $426^{\circ}$	[36]

### 3. Методы синтеза

Впервые поликристаллический  $\text{KNbO}_3$  был получен твердофазной реакцией между  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [15].

В [17] заключение об образовании  $\text{KNbO}_3$  сделано на основании рентгенографических исследований. По данным авторов [17]  $\text{KNbO}_3$  имеет кубическую симметрию, а не ромбическую, как это установлено в настоящее время (см. раздел 2). По нашему мнению [37], это может быть связано с завышением симметрии образцов метаниобатов щелочных металлов, синтезированных в относительно "мягких" условиях термообработки, а не с ошибками в рассматриваемой методике синтеза.

В [18] рассмотрены свойства поликристаллического  $\text{KNbO}_3$ , синтезированного тремя методами:

1. Сплавлением эквимольных количеств  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в присутствии избытка  $\text{KF}$  в качестве флюса с удалением последнего обработкой плава кипящей водой.

2. Изотермической выдержкой смеси эквимольных количеств  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при  $800^\circ$  до полного (по мнению автора) прекращения выделения  $\text{CO}_2$  и последующей обработкой продуктов реакции (для удаления непрореагировавших веществ) горячей водой.

3. Сплавлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с пятикратным мольным избытком  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и выщелачиванием плава небольшим количеством дистиллированной воды; образующейся при этом (по мнению авторов)  $\text{K}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  разлагали при  $700^\circ$  и выдержке в течение 2 часов.

Полученные порошки охарактеризованы данными химического анализа на содержание Nb и K, рентгенографических исследований, удельного веса и  $T_{пл}$ , а также термической стойкости  $\text{KNbO}_3$ . Сравнение результатов этих исследований с современными позволяет сделать вывод, что значения параметров решетки,  $T_{пл}$  и термической стойкости ошибочны, а данные по  $d_n$  неточны. Удовлетворительное совпадение данных анализа в образцах с рассчитанным и присутствие на рентгенограммах совокупности линий, характерных для кубической фазы



$\text{KNbO}_3$ , свидетельствует, что одной из фаз является  $\text{KNbO}_3$ . Основные ошибки в приводимых методиках, по нашему мнению, таковы:

По способу 1: как следует из [13], в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{KF}$  в зависимости от условий возможно образование целого ряда оксифторидов калия, что делает соотношение  $\text{K}:\text{Nb}$  в продуктах выщелачивания в кипящей воде весьма неопределенным. Поэтому без дополнительных фундаментальных исследований эту методику нельзя использовать для синтеза  $\text{KNbO}_3$ .

По способу 2: при твердофазном синтезе с изотермической выдержкой при  $800^\circ$  получение однофазных образцов  $\text{KNbO}_3$  при времени выдержки (до сотен часов) вполне возможно, но лишь при условии использования непрокаленного "активного"  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , хорошей гомогенизации смеси. Используемый же автором критерий окончания реакции до "прекращения выделения  $\text{CO}_2$ " неубедителен, так как не приведена методика контроля за выделением  $\text{CO}_2$ . Поэтому эта методика требует уточнения.

По способу 3: невозможно получить соединение с соотношением  $\text{K}:\text{Nb} = 1:1$ , так как соединение, подвергнутое термообработке ( $\text{K}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ), имеет соотношение  $\text{K}:\text{Nb} = 14:12$ .

Известна [38] удовлетворительная методика твердофазного синтеза поликристаллического  $\text{KNbO}_3$  из эквимолекулярной смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в режиме изотермической выдержки при  $1037^\circ$  в течение часа. Однако следует отметить, что предложенный способ получения стеклообразного  $\text{KNbO}_3$  плавлением и относительно быстрым охлаждением синтезированного вещества вызывает сомнения, так как, согласно [2] (см. таб.1),  $\text{KNbO}_3$  плавится инконгруэнтно. Поэтому получаемые стеклообразные пластинки должны быть очень неравномерными по составу из-за существенного различия в скоростях охлаждения в разных точках.

Предложена и запатентована методика получения чистого поликристаллического  $\text{KNbO}$  [39,40]. Получен продукт, содержащий 99,9%  $\text{KNbO}_3$ , путем медленного охлаждения расплава шихты, содержащей 50,05-50,2 мол.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , с последующим

удалением небольших количеств  $2K_2O \cdot 3Nb_2O_5$  или  $3K_2O \cdot Nb_2O_5$  промыванием измельченной реакционной смеси горячим раствором  $K_2CO_3$ . Образование  $KNbO_3$  подтверждено данными химического анализа на содержание Nb, показывающими содержание последнего 99,9% от рассчитанного из формулы  $KNbO_3$ , и рентгенографическими данными, хорошо согласующимися с [20,24]. Все это позволяет характеризовать методику, как первую наиболее полную достоверную методику синтеза чистого  $KNbO_3$ .

В [12] опубликованы результаты исследований по получению  $KNbO_3$  нагреванием до  $1000^\circ$  водного гексаметаниобата калия  $K_6[Nb_6O_{18} \cdot xH_2O]$ . Авторы приводят подробную методику синтеза водного гексаметаниобата калия, исходя из расплава смеси KOH и  $Nb_2O_5$  в соотношении  $>7:1$ . Вывод о получении безводного  $KNbO_3$  сделан на основании данных химического анализа промежуточных продуктов, что несколько снижает достоверность основных заключений. К тому же указывается, что мольное отношение  $K_2O : Nb_2O_5$  в синтезированном  $K_6[Nb_6O_{18} \cdot xH_2O]$  было в пределах  $1,01-1,00$  в зависимости от технологии получения. Поэтому для окончательных выводов необходимы дополнительные исследования по воспроизводимости состава конечного продукта. В случае положительных результатов этот метод заслуживает самого пристального внимания, так как предложенный способ технологически прост, а указанная температура прокаливания ( $1000^\circ$ )  $K_6[Nb_6O_{18} \cdot xH_2O]$  до безводного  $KNbO_3$ , по нашему мнению, может быть снижена до  $500-700^\circ$ .

Опубликовано сообщение о синтезе и исследовании пероксометаниобата калия [41]. Термообработкой этого соединения при относительно низких температурах, по-видимому, возможно получить очень мелкодисперсные химически однородные порошки  $KNbO_3$ .

Однако данная методика вызывает сомнения, так как авторы не приводят основные параметры процесса: соотношение KOH и  $Nb_2O_5$ , температуру и время сплавления, соотношение воды и эталона.

В [42] были подробно разобраны недостатки этой методики и высказано заключение о применимости этой методики после проведения дополнительных исследований.

В [43] изучен состав продуктов растворения гидрогеля ниобиевой кислоты в растворе КОН, варьируя концентрацию (1,57 н-6,07 н) и температуру (10-90°) щелочи. Установлено, что после растворения гидрогеля ниобиевой кислоты образующиеся ниобаты из-за их малой растворимости самопроизвольно выделяются из реакционной смеси. На основании данных химического анализа синтезированных ниобатов на содержание Nb и K при некоторых значениях концентрации КОН и температуры по мнению авторов получается  $\text{KNbO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ . Однако указанный авторами состав конечного продукта вызывает сомнение. Методика требует дополнительной проверки.

Исследовано взаимодействие  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с раствором КОН в автоклаве при концентрациях щелочи 0,9-11,4, температурах 100-200° и времени выдержки 0,5-9 часов [44]. В растворах концентрированной КОН (11,4 н) при выдержке более шести часов образуется безводный  $\text{KNbO}_3$ , что подтверждается данными химического анализа на содержание элементов основы и рентгенографическими исследованиями. В то время, как данные химического анализа согласуются с теоретическими, результаты рентгенографических исследований вызывают сомнения (см. табл. 2). Анализ данных, приведенных в [44], позволяет предположить, что авторы получили  $\text{KNbO}_3$ . Ошибка в определении симметрии решетки может быть связана с рентгеновской съемкой недостаточно высокого разрешения. Однако окончательные выводы о применимости этой методики можно будет сделать только после дополнительной проверки.

В [45] предложен способ получения поликристаллического  $\text{KNbO}_3$  совместным гидролизом с последующей термообработкой при 400-700° или пиролизом смеси безводных растворов алкоголятов или фенолятов ниобия и гидроокиси, алкоголята или фенолята кальция. Несмотря на некоторую технологическую сложность, осуществимость такого способа получения  $\text{KNbO}_3$  не вызывает сомнений. Хотя в патенте не приведены подробная методика синтеза и характеристики конечного продукта, по нашей предварительной оценке этот метод заслуживает серьезного внимания.

Предложено [46] проводить твердофазный синтез  $\text{KNbO}_3$  из эквимолекулярной смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в токе чистого  $\text{N}_2$  и в вакууме (1 мм рт.ст.), при изотермической выдержке  $750^\circ$  в течение трех часов. Степень прохождения твердофазной реакции составляет 99,6–99,7% в атмосфере  $\text{N}_2$  и в вакууме, а в атмосфере воздуха – лишь 86,3%. Результаты подтверждены комплексными исследованиями: потери массы, данными химического и рентгенофазового анализов. Данные по  $T_{\text{пл}}$ , и  $d_n$  противоречат установленным и достоверным данным (см. табл. I, 2). Методические подробности не приведены, что не позволяет сделать окончательных выводов. В более поздних работах [47, 48] эти же авторы приводят свои данные о зависимости атмосферы синтеза на симметрию решетки и ИК-спектры  $\text{KNbO}_3$ , однако сделанные выводы нуждаются в проверке, так как во всех работах  $T_{\text{пл}}$   $\text{KNbO}_3$  ( $1160^\circ$ ) не соответствует более поздним достоверным данным [8] ( $1039^\circ$ ) (см. табл. I).

Исследовано взаимодействие  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с жидким калием при температуре до  $400^\circ$  и на основании точных рентгенографических исследований установлено, что в продуктах взаимодействия присутствуют существенные количества  $\text{KNbO}_3$ , хотя наряду с этим присутствует и  $\text{K}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$  и металлический Nb [49]. Отделение  $\text{K}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$  от  $\text{KNbO}_3$  не представляет никаких сложностей за счет принципиально различной растворимости в растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , но разделение  $\text{KNbO}_3$  и металлического Nb проблематично. Из этого следует, что взаимодействие  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с жидким K в указанных условиях не может, видимо, быть использовано для синтеза чистого  $\text{KNbO}_3$ . Однако, по нашему мнению, нет принципиальных препятствий к тому, что при других условиях реакции в результате взаимодействия расплавленного K и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  получится продукт, из которого после термообработки в окислительной атмосфере удалось бы выделить чистый  $\text{KNbO}_3$ .

В [50] исследована кинетика твердофазной реакции между  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Количество прореагировавших веществ в зависимости от температуры и времени выдержки (0,25–6 час.)

определялось с помощью химического и рентгенофазового анализов. По данным авторов, в исследованных интервалах температур и времени выдержки единственным продуктом реакции является  $\text{KNbO}_3$ , количество его закономерно увеличивается как с повышением температуры, так и времени выдержки, доходя до 100% при режиме  $800^\circ - 6$  часов. Не ставя под сомнение остальные данные, отметим, что прецизионный рентгенофазовый анализ образцов, полученных в режиме  $800^\circ - 6$  часов из указанных авторами исходных, тщательно размолотых и гомогенизированных продуктов показал, что образцы неоднородны, хотя количество второй фазы невелико. Следовательно, установление оптимальных режимов получения рентгеновски однофазных образцов требует дополнительных исследований.

Подробные исследования механизма и кинетика образования  $\text{KNbO}_3$  из  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  приведены в [51,52]. В отличие от 50 на основании данных комплексного рентгенофазового и химических анализов показано, что взаимодействие  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  протекает в несколько стадий и в качестве промежуточной фазы образуется  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Основные выводы, сделанные в [54] не вызывают сомнений, по нашему мнению, для образования  $\text{KNbO}_3$  при  $799-800^\circ$  необходимо более длительное время выдержки.

В [53] исследованы процессы термического разложения гидратированных метаниобатов и смешанного дихелата K-Nb и на основании данных химического, рентгеновского и нейтронно-активационного анализов показано, что независимо от атмосферы разложения (воздух,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) при температуре  $> 195^\circ$   $\text{KNbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  разлагается до чистого  $\text{KNbO}_3$ . В свою очередь при температуре  $> 720^\circ$   $\text{KNbO}_3$  быстро теряет часть кислорода и при  $870^\circ$  количественно переходит в  $\text{KNbO}_2$ . Гидратированные метаниобаты щелочных металлов, в частности  $\text{KNbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получены по методике, разработанной в [43]. Указанная методика содержит ряд принципиальных ошибок. Поэтому полученные авторами результаты, по нашему мнению, требуют дополнительной проверки.

Запатентован метод получения  $\text{KNbO}_3$  термическим разложением  $400^\circ$  на воздухе смешанного оксалата калия-ниобия, выделенного из раствора спиртовым высаливанием или упариванием [54]. Приведено подробное описание методики синтеза  $\text{KNbO}_3$  и образование однофазного продукта подтверждено данными рентгенофазового анализа. Предложенный метод технологически прост, однако не лишен некоторых устранимых, но существенных недостатков: использование пиросульфата калия затрудняет получение заданного соотношения  $\text{K:Nb}$  и загрязняет конечный продукт калием и серой ввиду значительной сорбционной способности гидроксида  $\text{Nb}$ .

Опубликованы результаты исследований твердофазной реакции  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [10]. Отмечается заметная летучесть  $\text{K}_2\text{O}$  при температурах выше  $700-800^\circ$  в глубоком вакууме, в атмосфере аргона и во влажном воздухе не только из исходной смеси, но и из образующегося  $\text{KNbO}_3$ . В атмосфере сухого воздуха летучесть  $\text{K}_2\text{O}$  из синтезированного продукта незначительна. На основании проведенных исследований предложена методика твердофазного синтеза двукратным обжигом в атмосфере осушенного воздуха при  $820^\circ$  в течение четырех часов. По нашему мнению, эта методика даст возможность получить однофазный продукт только при использовании мелкодисперсной достаточно активной модификации  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Как показали наши исследования, указанные режимы термообработки недостаточны при использовании  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , выпускаемой в СССР (ос.ч. -3), прокаленной при высоких температурах (размер зерна  $\approx 5$  мкм).

Анализ литературы позволяет сделать вывод, что из всех перечисленных результатов исследований по  $\text{KNbO}_3$  можно считать вполне корректными только указанные в [10, 17, 38, 39, 50, 51, 52, 54] и, видимо [45]. Работы [10, 17, 30-40, 50, 51] посвящены изучению твердофазного метода синтеза. По методам, указанным в этих работах, можно при использовании достаточно чистых и мелкодисперсных реактивов синтезировать относительно чистый  $\text{KNbO}_3$ . Однако однофазный продукт получается только при высоких температурах синтеза, когда дав-



ление паров  $K_2O$  над смесью исходных веществ становится существенным [10]. Так как вопрос о ширине области гомогенности  $KNbO_3$  остается пока открытым и отсутствуют данные о зависимости его свойств от нестехиометрии, нельзя исключить необходимость получения (и контроля) продуктов с высокой точностью заданного состава, что, к сожалению, практически невозможно обеспечить при использовании методик, указанных в [17,38,51,50] из-за неконтролируемого нарушения макросостава. Методики, приведенные в [40,39], также не могут полностью устранить указанный недостаток. Ограничения применения методики [10] изложены выше.

Нетвердофазные методы синтеза [45,54,12] позволяют получить однофазный продукт при температурах окончательной термообработки  $400-600^\circ$  и, следовательно, практически устранить неконтролируемые нарушения макросостава.

Наиболее подробные методические указания о достоинствах и недостатках нетвердофазных методов синтеза содержатся в [55].

Т а б л и ц а 4

Химические реакции, лежащие в основе цитируемых работ по методам синтеза

Литература	Метод синтеза	Химические реакции, лежащие в основе метода
1	2	3
[5]	Твердофазный в присутствии флюса	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \xrightarrow{KF} 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$
[17]	Твердофазный	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$
[18]	Твердофазный в присутствии флюса Твердофазный Разложение	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \xrightarrow{KF} 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$ $K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$ $K_{14}Nb_{12}O_{37} \cdot 28H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 11KNbO_3 + K_3NbO_4 + 28H_2O$

I	2	3
[38]	Твердофазный	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$
[40] 39	То же	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$ 50,05-51,00 мол. % $K_2CO_3$ при первой термообработке и 57,51 мол. % - при второй
[12]	Гидролиз гексаниобата К (8:6)	$K_3NbO_4 \xrightarrow{H_2O} K_8[Nb_6O_{19} \cdot xH_2O] \rightarrow$ $\xrightarrow[CH_3OH]{H_2O} K_6[Nb_6O_{18} \cdot xH_2O] \xrightarrow{t^\circ} \rightarrow$ $\rightarrow 6KNbO_3 + xH_2O$
[41]	Гидролиз ортониобата К	$6KOH + Nb_2O_5 \rightarrow 2K_3NbO_4 + 3H_2O$ $K_3NbO_4 + H_2O \rightarrow KNbO_3 + 2KOH$
[43]	То же	$K_3NbO_4 + H_2O \rightarrow KNbO_3 + 2KOH$
[44]	Гидротермальный	$2KOH + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + H_2O$
[45]	Через смешанный алко- голят или фенолят Nb и К	$KOC_2H_5 + Nb(OC_2H_5)_5 \xrightarrow{C_2H_5OH} \rightarrow$ $\rightarrow KNb(OC_2H_5)_6 \uparrow$ а) $KNb(OC_2H_5)_6 + 6H_2O \rightarrow [KNb(OH)_6] +$ $+ 6C_2H_5OH; [KNb(OH)_6] \rightarrow KNbO_3 + 3H_2O$ б) $KNb(OC_2H_5)_6 + 18O_2 \rightarrow$ $\rightarrow KNbO_3 + 12CO_2 + 15H_2O$
[48]	Твердофазный	$K_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2KNbO_3 + CO_2 \uparrow$
[53]	Разложение $KNbO_3 \cdot 3H_2O$ Разложение дигелатов ниобилата К	$K_3NbO_4 + H_2O \rightarrow KNbO_3 + 2KOH$

I	2	3
[54]	Через смешанные оксалаты К и Nb	$\text{Nb(OH)}_5 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow$ $\rightarrow \text{K}[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{CO}_2^\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\cdot \text{K}[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \xrightarrow{t^\circ}$ $\rightarrow \text{KNbO}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$
[10]	Твердофазный	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{KNbO}_3 + \text{CO}_2^\uparrow$

### Методы выращивания монокристаллов

Синтез  $\text{KNbO}_3$  в виде монокристаллов имеет большое научное, а в последнее время и практическое значение. Получение надежных и воспроизводимых результатов по основным электрофизическим, оптическим, спектральным и нелинейнооптическим свойствам стало возможным только при исследовании достаточно крупных и совершенных монокристаллов.

В табл.5 даны основные технологические режимы и достигнутые результаты при выращивании монокристаллов  $\text{KNbO}_3$  различными методами. Анализ этих работ показывает, что для выращивания монокристаллов  $\text{KNbO}_3$  применяют кристаллизацию из раствора в расплавленном растворителе - I [19,32,56,57], кристаллизацию из гидротермальных растворов - II [58,59], кристаллизацию из расплава с избытком окиси калия - III [8,9,20,35,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71].

В настоящее время наибольшее развитие получили различные модификации III. Это метод Киропулоса МК [61,64,69], в котором затравление производится с поверхности расплава и рост кристалла происходит под поверхностью, без вытягивания, при непрерывном снижении температуры. Теплота кристаллизации отводится через затравку и верхнюю грань

кристалла. Объем выращенного кристалла ограничивается диаметром тигля и градиентом над расплавом, причем малые градиенты способствуют разрастанию кристалла в глубь тигля [9].

Получены монокристаллы объемом до  $40 \times 40 \times 15$  мм<sup>3</sup> [64, 69] высокого качества. Лучшая ориентация затравки -  $\langle 100 \rangle$ . Важным преимуществом этого метода является высокая однородность кристаллов, малое изменение состава в поверхностном слое выросшего кристалла за счет улетучивания щелочного компонента, поскольку основное время выращивания, около 40 часов, кристалл находится в расплаве. Метод пригоден для заводских условий, поскольку процесс роста не требует постоянного наблюдения, и один оператор может обслуживать несколько установок.

К недостаткам следует отнести необходимость больших - от 100 до 250 мл объемом - платиновых тиглей и ограничения в выборе направлений выращивания.

Другой наиболее часто применяемой модификацией метода III является модифицированный метод Киропулоса (МК), называемый также, иногда, методом Миллера [61] или в иностранной литературе (TSS) - методом [8, 9, 35, 63, 65, 68].

Этот метод отличается от вышеописанного тем, что после достижения кристаллом размеров 15-20 мм, начинают медленное непрерывное или ступенчатое вытягивание кристалла из расплава, продолжая снижение температуры.

Это позволяет разрастить кристалл в требуемом направлении и максимально использовать расплав в тигле. Таким способом удалось вырастить кристалл размером  $15 \times 15 \times 60$  мм<sup>3</sup> из тигля 35 мл, используя таким образом до 60% исходного расплава [8]. Проведенные в этой работе анализы однородности полученных кристаллов показывают, что несмотря на значительное изменение состава расплава (по нашему расчету на основании фазовой диаграммы [9] и с учетом улетучивания окиси калия [65] состав расплава изменяется от 52,8 до 54,5 мол.%  $K_2O$ ), состав кристалла изменяется незначительно.

Недостатком этого метода можно считать более сложное аппаратное оформление по сравнению с оформлением при МК.

Т а б л и ц а 5

Методы выращивания монокристаллов метаниобата калия

Методы выращивания	Состав исходной шихты, мол. %	Объем тигля см <sup>3</sup>	Температура гомогенизации расплава, °С	Режимы выращивания $v_k$ - скорость вытягивания, мм/час $n$ - скорость вращения сек $v_{охл}$ - скорость охлаждения, град/час атмосфера (воздух, O <sub>2</sub> )	Ориентация заправки	Характеристики выращенных монокристаллов: $V_k$ - объем кристалла, мм <sup>3</sup> $V_M$ - объем монодоменного образца, цвет, прозрачн.	Литература, год
1	2	3	4	5	6	7	8
I. Спонт. крист.	KF или KCl K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	Синие - с ребром до 1 см; бесцветные - до 3 мм	[19] 1951
III. Спонт. крист.	53,6 K <sub>2</sub> O	5	1000	$v_{охл}=100$ , воздух	-	$V_k=1-4$ бесцветн. прозрачные	[20] 1951
III. Спонт. крист.	-	-	-	Воздух	-	$V_k=3 \times 3 \times 0,3$ , светло-желтые прозрачн.	[22] 1954
I. Спонт. крист.	40 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	$V_k=1-2$	[56] 1956
III. Спонт. крист.	54,5 K <sub>2</sub> O	50	1070	$n=0,95$ ; $v_{охл}=3$ , воздух	-	$V_k=25 \times 25 \times 25$	[61] 1958
III. Спонт. крист.	50 K <sub>2</sub> O	-	1200- 1250	$v_{охл}=60$ , воздух	-	$V_k=1000$ , $V_M=1 \times 1 \times 2$ , от желтого до черного	[62] 1962

I	2	3	4	5	6	7	8
Ш. ММК	53 K <sub>2</sub> O	150	I060	$v_g = 1,5-2$ , воздух	<100>	$V_k = 25 \times 25 \times 19$ , $V_m = 2 \times 2 \times 1$ , светло-желтые	[63] 1964
П.	KOH, H <sub>2</sub> O Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		400-600	Перепад температу- ры в автоклаве 30-80°	-	$V_k = 2 \times 2 \times 1$ , $V_m = 2 \times 1 \times 0,5$ голубые, синие	[58] 1967
П.	KOH, PbO Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	$V_k = 0, 1-1$ , желтые, голубые	[59] 1969
Ш. Спонт. крист.	54,5 K <sub>2</sub> O	50	I070	$v_{охл} = 40$ , воздух	-	Прозрачные пластинки	[67] 1971
Ш. ММК	55 K <sub>2</sub> O	250	I085	$v_g = 0,3-0,5$ ; $n = 0,5-0,6$ $v_{охл} = 0,5$ ; O <sub>2</sub>	<100>	$V_k = 10 \times 10 \times 20$	[35] 1971
Ш. ММК	52,5 K <sub>2</sub> O	150	I200-I300	$v_g < 1$ ; $n = 0,5-2$ $v_{охл} = 0,5-1$ ; O <sub>2</sub>	<100>	$V_k = 30 \times 30 \times 15$ , $V_m = 8 \times 8 \times 8$ . оптического качества	[9] 1972
Ш. ММК	54,5 K <sub>2</sub> O	50	I100	$v_g = 0,15$ ; $n = 0,5$ $v_{охл} = 0,3$ O <sub>2</sub>	<100>	$V_k = 15 \times 15 \times 30$ . $V_m = 4 \times 4 \times 2$	[60] 1973
Ш. МК	52,5 K <sub>2</sub> O	250	I250	$v = 0$ ; $n = 0,5$ ; $v_{охл} = 0,5$ ; O <sub>2</sub>	<100>	$V_k = 40 \times 40 \times 15$ . $V_m = 7 \times 5 \times 9$ , оптического качества	[64] 1974
I. Спонт. крист.	KF, KCl KNbO <sub>3</sub>	-	-	O <sub>2</sub>		Бесцветные и окра- шенные пластинки	[57] 1976
Ш. ММК	53% K <sub>2</sub> O	100	I200	$v_g = 1$ ; $n = 0,3-0,8$ ; $v_{охл} = 0,5-2$ ; воздух	<100>	$V_k = 20 \times 20 \times 20$ . бесцветные, прозрач.	[65] 1976

1	2	3	4	5	6	7	8
II.	52,5	Пря- мо- уголь- ный тигель	-	Вытягивание плоских кристаллов на затравку	-	Монокристалли- ческие пластины	[66] 1976
III. Плав. кристалл	-	-	-	Разрабатывается сво- бодно плавающий кристалл, скорость роста 1 мм/час	-	$V_k = 10 \times 10 \times 5$ , $V_n = 10 \times 10 \times 5$ , бесцветные прозрачные	[71] 1976
III. ММК	51,7 52,8 $K_2O$	35	1085	$v_g = 0,3$ ; $n = 1-1,3$ ; $v_{охл} = 0,3$ ; $0,75$ воздух, $O_2$	$\langle 110 \rangle$ $\langle 100 \rangle$	$V_k = 15 \times 15 \times 60$ , $V_n = 10 \times 10 \times 20$ . оптического качества	[68] 1976
III. ММК	52,8 $K_2O$	45	1150	$v_g = 0,3$ ; $n = 1$ ; $v_{охл} = 0,3$ ; $O_2$	$\langle 110 \rangle$	$V_k = 15 \times 15 \times 60$ , $V_n = 10 \times 10 \times 20$ . оптического качества	[8] 1978
I. Спонт. крист.	$KF$ , $KVO_2$ $K_2CO_3$ $Nb_2O_5$	50	1100	$v_{охл} = 5-15$ ; воздух	-	$V_k = 64$ , от голубого до синего	[32] 1978
III. МК	52 $K_2O$	70	1300	$n = 0,6-0,3$ ; $v_{охл} = 0,15-0,2$ ; воздух	$\langle 100 \rangle$	$V_k = 30 \times 30 \times 10$ . $V_n = 10 \times 10 \times 25$ , оптического качества	[69,70] 1980
III. Темп. град.	51,5 $K_2O$	180	1200	$n = 0,2$ ; воздух градиент в расплаве $0,4$ град/см	$\langle 100 \rangle$	$V_k = 20 \times 20 \times 13$ , $V_n = 5 \times 5 \times 20$ , оптического качества	[34] 1980

Оригинальный метод "плавающего кристалла" [71] заключается в предварительном расплавлении спонтанно образующихся на поверхности расплава кристаллов до тех пор, пока не останется один точечный зародыш. Этот зародыш затем разрастается снижением температуры до размеров  $10 \times 10 \times 5 \text{ мкм}^3$  и извлекается из расплава. К сожалению, авторы не описывают подробно технику процесса, не приводят подробностей технологии или методики. Однако можно предположить, что метод требует большого искусства экспериментатора. Этим методом получены, вероятно, структурно наиболее совершенные монокристаллы  $\text{KNbO}_3$ , поскольку целый кристалл удалось перевести в монокристаллическое состояние.

Еще одной разновидностью метода II является выращивание кристалла при постоянной температуре за счет температурного градиента в расплаве [34]. Рост происходит на затравке в верхней части тигля при растворении кристаллического материала в нижней, более горячей части тигля и конвекции в расплаве. Этот метод принципиально отличается от предыдущих тем, что во время роста не происходит изменения химического состава кристалла по основным компонентам и примесям. Несмотря на сложность аппаратного и методического плана, а также большую длительность цикла выращивания (до I месяца), указанный метод может также найти применение при выращивании легированных кристаллов и кристаллов особой высокой однородности по составу.

Промежуточным между I и III методами является выращивание из расплава с большим избытком окиси калия спонтанной кристаллизацией при медленном охлаждении расплава [20, 62, 67]. Простота этого метода и возможность получения монокристаллов, по геометрическим размерам и качеству пригодных для проведения многих измерений, обуславливают его широкое распространение.

Выращивание из раствора в расплавленном растворителе  $\text{KF}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KVO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [19, 56, 57, 32] до сих пор не привело к получению кристаллов удовлетворительного качества и размеров.



Гидротермальное выращивание [58,59] также пока не дало удовлетворительных результатов, хотя окончательных выводов о применимости этого метода для получения кристаллов  $\text{KNbO}_3$  сделать еще нельзя. Интересной особенностью монокристаллов  $\text{KNbO}_3$  является то, что независимо от метода выращивания они вырастают в форме ортогональных фигур, ограниченных хорошо развитыми гранями  $[001]$  кубической фазы.

Другим общим признаком является появление в выращенных кристаллах окраски от голубой до черно-синей. По мнению многих авторов [8,9,62] эта окраска является следствием частичного восстановления ниобия в кристалле, и предлагается выращивание в среде  $\text{O}_2$ . Однако, по нашим наблюдениям и рекомендациям [64,68], устранению этой окраски в значительной большей мере способствует тщательное высушивание исходных компонентов и устранение длительного контакта синтезированной шихты с атмосферой.

Анализ литературных данных позволяет нам сделать вывод, что в настоящее время достигнут заметный процесс в синтезе монокристаллов  $\text{KNbO}_3$ . Проведены точные измерения основных структурных и физико-химических свойств этих кристаллов.

Фазовая диаграмма системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  требует дальнейших исследований, особенно в области существования  $\text{KNbO}_3$ . В литературе практически отсутствуют данные о ширине области гомогенности  $\text{KNbO}_3$ , которые совершенно необходимы для получения сегнетокерамики и повышения качества монокристаллов.

Обзор сведений по синтезу порошкового  $\text{KNbO}_3$  убеждает нас в том, что свойства конечного продукта зависят от химической предистории, что всегда надо учитывать при выборе метода синтеза.

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук Б.К. Трунову и канд. хим. наук В.В. Шишову за помощь при составлении настоящего обзора.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шапиро Э.И., Трунов В.К., Шишов В.В. Методы получения ниобатов щелочных металлов. Обзорная информация. Сер. "Реактивы и особо чистые вещества". М., 1978.
2. Reisman A., Holtzberg F. Phase Equilibria in the system  $K_2CO_3-Nb_2O_5$  by the Method of Differential Thermal Analysis. - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1955, vol.77, p.2115-2119.
3. Reisman A., Holtzberg F., Berkenblit M. Metastability in Niobate System. - *J.Amer.Chem.Soc.*, 1959, vol.81, p.1292-1295.
4. Guerchais J.E. Reactions entre l'oxyde de niobium et le carbonate de potassium par voie sèche; hydrolyse des produits obtenus. - *Bull.Soc.Chim.France*, 1962, vol.22, p.103-107.
5. Whistton C.D., Swith A.J. Double Oxide Containing Niobium or Tantalum, I Systems Including Alkali Metals. - *Acta crystallogr.*, 1965, vol.19, p.169-173.
6. Nassau K., Shiver J.W., Bernstein J.L. Crystal Growth and Properties of Mica-like Potassium Niobate. - *J.Electrochem.Soc.*, 1969, vol.116, N 3, p.348-353.
7. Roth R.S., Parker H.S., Brower W.S., Minor D. Alkali Oxide-Tantalum Oxide and Alkali Oxide-Niobium Ionic Conductors. - Report. NASA, 1974, CR-134899.
8. Flückiger U., Arend H. On the Preparation of Pure, Layered and Reduced  $KNbO_3$  Single Crystals. - *J.Cryst.Growth*, 1978, vol.43, p.406-416.
9. Fukuda T., Umatsu Y. Preparation of  $KNbO_3$  Single Crystal for Optical Applications. - *Jap.J.Appl.Phys.*, 1972, vol.11, N 2, p.163-169.
10. Flückiger U., Arend H., Oswald H.R. Synthesis of  $KNbO_3$  Powder. - *Ceram.Bull.*, 1977, vol.76, N 6, p.575-577.
11. Rohmer R., Guerchais J. Etude des niobates de potassium. - *Bull.Soc.Chim.France*, 1961, (I), N 25, p.317-340.
12. Jander G., Ertel D. The Products of High-Temperature Interaction Potassium Hydroxide and Niobium Oxide. - *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 1967, vol.14, p.77-90.
13. Воскресенская Н.К., Будова Г.П. О продуктах взаимодействия пятиоксида ниобия с безводным фторидом калия. - Докл.АН СССР, 1966, т.170, № 2, с.329-332.

14. Dartiguenave M. Propriétés basiques de l'hydroxyde de niobium. I. Action sur le sulfate acide de potassium. - Bull.Soc.Chim.France, 1967, N 3, p.904-910.
15. Barth T. On Contact Minerals from Pre-combrian Limestones in S.Norway. - Norsk geol.Tidsskr., 1925, vol.8, N 3, p.201-206.
16. Goldschmidt V. Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandten Verbindungen. - Geol.Vert. der Elem., 1926, vol.7, N 2, p.79-85.
17. Quill L. Über die Gitterdimensionen des Niobs, des Tantals und einiger Niobate und Tantalate. - Z.anorg. Chem., 1932, vol.208, p.257-272.
18. Лапичкий А.В. Безводный метаниобат калия. - Ж. общ.химии, 1952, т.22, с.379-384.
19. Matthias B.T., Remick J.P. Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates. - Phys.Rev., 1951, vol.82, N 5, p.727-729.
20. Wood E.A. Polymorphism in Potassium Niobate, Sodium Niobate and other  $Al_2O_3$  Compounds. - Acta crystallogr., 1951, vol.4, p.353-362.
21. Vousden P. A Study of the Unit-cell Dimensions and Symmetry of certain Ferroelectric Compounds of Niobium and Tantalum at Room Temperature. - Acta crystallogr., 1951, vol.4, p.545-551.
22. Shirane G., Danner H., Pavlovic A., Pepinsky R. Phase Transitions in Ferroelectric  $KNbO_3$ . - Phys.Rev., 1954, vol.93, N 4, p.672-673.
23. Katz L., Ueda R., Megaw H.D. The Structure of  $KNbO_3$  (a Perovskite-type Ferroelectric). - Acta Cryst.Suppl., 1963, vol.16, part 13, p.18.
24. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Рентгенографическое и микроэлектроннографическое исследование атомной структуры сегнетоэлектрика  $KNbO_3$ . - Кристаллография, 1968, т.13, вып.5, с.791-795.
25. Katz L., Megaw H.D. The Structure of Potassium Niobate at Room Temperature: the Solution of a Pseudosymmetrik Structure by Fourier Methods. - Acta crystallogr., 1967, vol.22, p.639.

26. Comes R., Lambert M., Guinier A. The Chain Structure of  $BaTiO_3$  and  $KNbO_3$ . - Solid State Commun., 1968, vol.6, p.715-719.
27. Comes R., Lambert M., Guinier A. Désordre de structure dans  $BaTiO_3$  et  $KNbO_3$ . - C.R.Acad.Sc.Paris, 1968, vol.266 ser.B. p.959-962.
28. Lambert M., Comes R. The Chain Structure and Phase Transition of  $BaTiO_3$  and  $KNbO_3$ . - Solid State Commun., 1969, vol.7, p.305-306.
29. Comes R., Lambert M., Guinier A. Désordre Lineaire dans les Cristaux (cas du Silicium, du Quartz et des Pérovskites Ferroélectriques). - Acta crystallogr., 1970, A26, p.244-254.
30. Hewat A.W. Soft Modes and the Structure, Spontaneous Polarization and Curie Constants of Perovskite Ferroelectrics: Tetragonal Potassium Niobate. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1973, vol.6, p.1074-1084.
31. Hewat A.W. Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral Ferroelectric Transitions in Perovskite Potassium Niobate: Neutron Powder Profile Refinement of the Structures. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1973, vol.6, p.2559-2572.
32. Смотряков В.Г., Раевский И.П., Малицкая М.А. и др. Выращивание и исследование пластичных кристаллов  $KNbO_3$ . - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т.14, № 7, с.1317-1319.
33. Дьяков В.А., Звиргзде Д.А., Капустиньш П.П. и др. Влияние условий выращивания на структурные свойства монокристалла ниобата калия. - Тезисы докладов I-й Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1980, с.82.
34. Дьяков В.А. Выращивание монокристаллов метаниобата калия из расплава с избытком окиси калия методом температурного градиента. - Тезисы докладов 6-й Международной конференции по росту кристаллов. М., 1980, т.3, с.91-92.
35. Hurst J.J., Linz A. Crystal Growth and Neutron Characterization of Potassium Niobate. - Mat.Res.Bull., 1971, vol.6, p.163-168.
36. Cotts R.M., Knight W.D. Nuclear Resonance of  $Nb^{93}$  in  $KNbO_3$ . - Phys.Rev., 1954, vol.96, N 5, p.1285-1293.

37. Пятигорская Л.И., Ободовская А.Е., Шапиро З.И. и др. Особенности структуры и свойств твердых растворов  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_{3,3}$  и  $Na_{0,95}Li_{0,05}NbO_3$ , синтезированных нетвердофазными методами. - В кн.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М., 1978, с.108.
38. Wainer Eugene, Wentworth Chandler. Dielectric Compounds of Niobium and Tantalum. - J.Amer.Ceram.Soc., 1952, N.8, p.207-214.
39. Reisman A., Holtzberg F. Preparation of Pure Potassium Metaniobate. - J.Amer.Chem.Soc., 1956, vol.78, N 20, p.719-720.
40. Пат. США 252-625, 1956, N 275008, (COlg/35/00). Reisman A., Holtzberg F. Preparation of Pure Potassium Metaniobate.
41. Григорьева Н.К., Селезнева К.Н., Луганова В.М. Перекисные соединения ниобия. - Изв.АН СССР. Отд-ние хим. наук, 1962, № 6, с.937-942.
42. Левина М.Е., Соколов В.В., Шапиро З.И. и др. Синтез метаниобатов щелочных металлов через перекисные соединения. - В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1976, вып.6, с.119-123.
43. Мамбетов А.А., Аббасова Ф.Г. Синтез гидрата метаниобата калия. - Учен.зап.Азерб.ун-та. Сер.хим.наук, 1963, № 4, с.3-9.
44. Орехов М.А., Зеликман А.Н. Исследование взаимодействия  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  с растворами КОН при температуре выше 100 °С. - Изв.высш.учебн.завед. Цветная металлургия, 1963, № 5, с.99-107.
45. Пат. ФРГ 1968, N 1257125 (COlg/C23c). Zumstein F., Assman E. Die Herstellung von Alkaliniobaten und Alkalitanalaten.
46. Кутолин С.А., Булих А.Н., Сергеева А.Е. Влияние атмосферы газов на термический синтез и свойства соединений типа  $Me^VI O_3$  и  $Me^IV Me^V O_3$ . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1965, т.1, № 3, с.388-391.
47. Кутолин С.А., Булих А.И., Друзь И.А. Зависимость структуры и свойств соединений  $AB_2O_4$  и  $ABO_3$  от состава газовой атмосферы. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1966, т.11, № 3, с.1803-1810.
48. Кутолин С.А., Булих А.Н., Шимасова А.Е. Влияние атмосферы и термических условий синтеза на структуру и свойства  $ABO_3$ . - Промышленность химреактивов и особо чистых веществ, 1967, т.16, с.17-20.

49. Addison C.C., Barker M.D., Lintonbon R.M. Interaction Between Niobium-Oxide and Metallic Potassium. - Chem.Soc.London, Apes.publ., 1967, vol.22, p.460-464.
50. Цивилев Р.П., Бедулов С.А. Механизм и кинетика образования метаниобата калия твердофазным синтезом. - Изв.АН СССР. Неорган. материалы, 1970, т.6, № 8, с.1541.
51. Дамбекалне М.Я. Синтез и исследование ниобатов калия и натрия, модифицированных окислами различных элементов. Автореф.дис.на соиск.учен.степени канд.техн.наук, Рига, 1971.
52. Беляев Э.К., Аннопольский В.Ф., Панащенко Н.М. и др. Изучение процессов взаимодействия в смесях карбонатов натрия и калия с пятиокисью ниобия. - Ж.прикл.хим., 1975, т.48, № 12, с.2589-2592.
53. Fadnil J. The Products of Thermal Decomposition of Potassium Niobate-Hidrate and -dichelat. - Thermochim. Acta, 1973, vol.6, p.439-454.
54. Waku S., Haysaki S. Micropowders of Niobates and Tantalates. - Jap.Kokai, 7379.200 (01 15.po) 1968.
55. Шишов В.В. Исследование особенностей синтеза и свойств метаниобатов лития, натрия, калия и их твердых растворов. Автореф.дис.на соиск.учен.степени канд.хим. наук. М., 1978.
56. Bickford L., Goodman G. Ferroelectric Ceramics. - Ceramic Industry, Chicago, 1956, vol.3, p.79-82.
57. Wojcik K., Olech J. Production of Some Ferroelectrics Single Crystals by Crystallization from a Salt Melt. - Pr.Nank.Uniw.Slask, Katowicach, 1976, vol.127, p.13-21.
58. Штернберг А.А., Лапскер Я.Э., Кузнецов В.А. Гидротермальный синтез ниобатов и танталатов калия. - Кристаллография, 1967, т.12, № 5, с.957-958.
59. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. О кристаллизации ниобатов натрия, калия и свинца. - Изв.АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т.5, № 5, с.975-976.
60. Wiesendanger E. Domain Structures in Orthorhombic  $\text{KNbO}_3$  and Characterisation of Single Domain Crystals. - Czech.J.Phys., 1973, vol.23, p.91-99.

61. Miller C.E. Method for Growing Single Crystals of Potassium Niobate. - J.Appl.Phys., 1958, vol.29, p.233.

62. Тимофеева В.А., Попова А.С. Некоторые особенности роста монокристаллов ниобата и танталата калия. - Кристаллография, 1962, т.7, № 2, с.300-304.

63. Тимофеева В.А., Бычков В.З. Выращивание кристаллов ниобата калия из раствора в расплаве поташа на затравках. - Рост кристаллов, 1964, т.4, с.140-143.

64. Fukuda T., Uematsu Y., Ito T. Kyropoulos Growth and Perfection of  $\text{KNbO}_3$  Single Crystal. - J.Cryst.Growth, 1974, vol.24/25, p.450-453.

65. Гаффар М.А., Копчик В.А., Яновский В.К. Выращивание кристаллов ниобата калия оптического качества из раствора в расплаве. - Кристаллография, 1976, т.21, № 3, с.626-627.

66. Fukuda T., Ito T., Matsumura S. The Monocrystalline-Plate Growth. - Jap.Kokai 7638,284 (cl.ВОIJ 17/18), 1976.

67. Deshmukh K.G., Ingle S.G. Interferometric Studies of Domain Structures in Potassium Niobate Single Crystals. - J.Phys.D: Appl.Phys., 1971, vol.4, p.124-132.

68. Flückinger U., Arend H. On the Growth and Preparation of Large Single Domain  $\text{KNbO}_3$  Crystals for Optical Storage. - Ferroelectrics, 1976, vol.13, p.505-506.

69. Барышев С.А., Дьяков В.А., Прялкин В.И. и др. Параметрические генераторы света на кристаллах ниобата калия и бария-натрия ниобата с многомодовой накачкой. - Тезисы докладов 10-й Всесоюзной конференции по когерентной оптике. Киев, 1980, ч.1, с.46-47.

70. Дьяков В.А., Козлов Т.В., Магницкий С.А. и др. Получение монокристаллов метаниобата калия, пригодных для модуляции интенсивного лазерного излучения. - Кристаллография, 1980, т.26, № 1, с.121-124.

71. Metrat G., Deguin A. Poling of Tetragonal  $\text{KNbO}_3$  Single Crystals by Thermal Gradient and Light. - Ferroelectrics, 1976, vol.13, p.527-529.

Статья поступила 2 марта 1981 года.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА  
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЦТСЛ

И.В.Бранте, М.Я.Дамбекалне, М.К.Антонова,  
М.Э.Штернберга, Л.А.Шебанов  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Рентгенографическим и дериватографическим методами исследован процесс образования твердого раствора ЦТСЛ X/65/35, синтезированного двумя методами - реакцией в твердой фазе и соосаждением пероксигидроксополимеров. Показано, что в первом случае синтез твердого раствора проходит через стадию образования промежуточных компонентов  $PbZrO_3$  и  $PbTiO_3$  и реакция завершается при температурах синтеза около  $1000^\circ C$ . Во втором случае температура завершения синтеза снижается до  $800^\circ C$ .

### В в е д е н и е

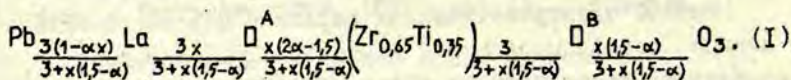
Впервые электрооптическая керамика цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ X/65/35, цифры указывают молярное соотношение  $La/Zr/Ti$ ) была получена из порошков, синтезированных методом реакции в твердой фазе из смеси исходных окислов. Этот метод и в настоящее время достаточно широко применяется из-за доступности исходных окислов металлов, хотя ясны его основные недостатки: сложность получения высокоомогенной шихты, невысокая активность к спеканию. Повышению гомогенности шихты способствуют такие технологические приемы как длительный помол исходных окислов, многократный синтез при различных температурах от  $750$  до  $970^\circ C$  [1-5] и др.

В литературе имеется немного сообщений об исследовании процесса синтеза твердых растворов системы ЦТСЛ X/65/35 методом реакции в твердой фазе. По мнению Ибрагимова и со-



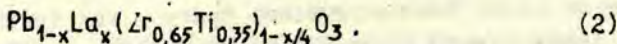
авторов [6], исследовавших механизм образования твердых растворов цирконата-титаната свинца, определенное влияние на ход реакции оказывает предыстория получения исходных окислов, карбонатов и др. Из приведенных примеров получения цирконата-титаната свинца вытекает, что при низких температурах синтеза часто образуются промежуточные компоненты, например,  $PbTiO_3$  и/или  $PbZrO_3$ , на базе которых в дальнейшем образуется твердый раствор цирконата-титаната свинца.

Исследованию механизма образования твердого раствора ЦТСЛ X/65/35 посвящена работа [7]. Автор показал, что при температурах синтеза 590–635 °С получается компонента со структурой  $PbTiO_3$ , затем при 760–850 °С компонента со структурой  $PbZrO_3$ , которые реагируют друг с другом при температурах 950–1150 °С, причем конечным продуктом реакции является твердый раствор со структурой перовскита. Автор обсуждает результаты синтеза твердого раствора ЦТСЛ 8/65/35, состав которого рассчитан по так называемой А-формуле (предполагается распределение вакансий в подрешетке А перовскитовой структуры  $ABO_3$ ), с параметром вытеснения  $\alpha = 1,5$  в формуле (I) [8,9]:



Однако керамика, полученная нами по этой расчетной формуле, характеризуется низким оптическим качеством (малой прозрачностью).

Большинство исследователей для расчета состава применяют так называемую В-формулу, предполагающую распределение вакансий в подрешетке В :



В последнее время получил развитие метод химического соосаждения пероксогодроксополимеров [10] (ПП). В качестве твердой фазы берется смешанное окисное соединение циркония-титана-лантана, предварительно приготовленно-

го способом соосаждения гидроксополимеров указанных элементов. Окись свинца вводится в соединение циркония-титана-лантана в виде нитрата свинца осаждением его на поверхности (как осадитель используется смесь аммиака и пергидроля).

Задачами настоящего исследования являлись:

1) рентгенодифрактометрическая проверка степени завершенности синтеза в порошках, полученных в системе ЦТСЛ X/65/35: а - методом реакции в твердой фазе в зависимости от режимов синтеза и формулы расчета состава (А - формула с  $L = 0,87$  и В - формула), б - методом химического соосаждения ПП;

2) исследование влияния незавершенности твердофазной реакции на микроструктуру прозрачной керамики, полученной методом горячего прессования.

Объекты исследований.

1. Исходные компоненты, используемые в качестве сырья для твердофазной реакции. Их характеристика дана в табл. I.

2. Синтезированные при помощи твердофазной реакции материалы системы ЦТСЛ X/65/35 ( $X = 0-13$  ат. % La). Расчеты составов велись по В - формуле, однако в отдельных случаях вместо  $La_2O_3$  вводилась  $La(OH)_3$ , что привело к снижению фактической концентрации лантана в керамике. Расчеты показали, что образование твердого раствора возможно при предположении, что действительный состав описывается формулой (I) с  $\alpha = 0,87$ .

Режимы одно- и двухкратного синтеза варьированы: температура от 850 до 1050 °C, время выдержки 1-2 часа, количество вводимой сверх стехиометрии окиси свинца от 0 до 15 мол. %.

3. Синтезированные соосаждением ПП порошки ЦТСЛ X/65/35 ( $X = 8-10$  ат. % La).

4. Сегнетокерамические образцы (диаметром 10 мм), полученные методом горячего прессования в воздухе из порошков, синтезированных реакцией в твердой фазе.

Т а б л и ц а I

Характеристика исходного сырья для изготовления керамики ЦТСЛ X/65/35

Исходные компоненты	Технические условия	Кристаллическая модификация
Оксид свинца ос.ч.	6-09-879-76	Тетрагональная-красная
Двуокись циркония ос.ч. 9-2	6-09-19-82-74	Моноклинная
Двуокись титана ос.ч.	6-09-38II-74	Тетрагональная-рутил
Оксид лантана ССМ	48-4-182-72	Гексагональная - $\text{La}(\text{OH})_3$ Моноклинная - $\text{La}_2\text{O}_3$ *

\*  $\text{La}_2\text{O}_3$  получена разложением  $\text{La}(\text{OH})_3$  при температурах, превышающих  $700^\circ\text{C}$ .

#### Методика исследований

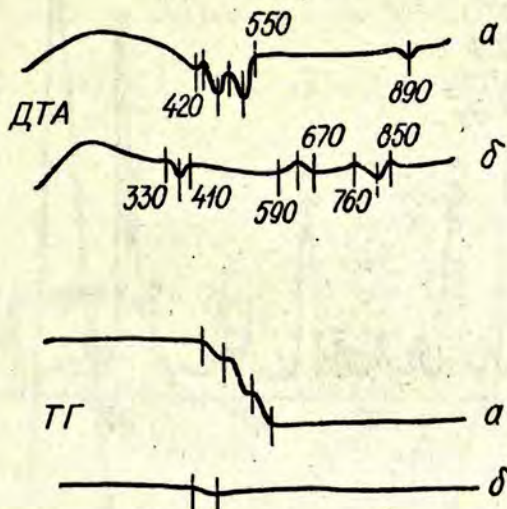
Рентгеноструктурные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (отфильтрованное излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ), используя запись дифрактограмм на электронном потенциометре КСП-4 со скоростью  $\pm 2$  град/мин и  $1/4$  град/мин.

Дифференциально-термический анализ проведен с помощью дериватографа фирмы "Паулик".

Микроструктура керамики исследована электронным микроскопом УЭМВ-100К методом угольных реплик.

#### Результаты

На рис. I, а представлена комплексная кривая термограммы шихты ЦТСЛ 10/65/35, полученной соосаждением ПП. Зафиксированные в области  $20-550^\circ\text{C}$  эффекты связаны с процессами дегидратации и разложения нитратов и гидроксидов. Как следует из кривой потери веса, этот процесс является

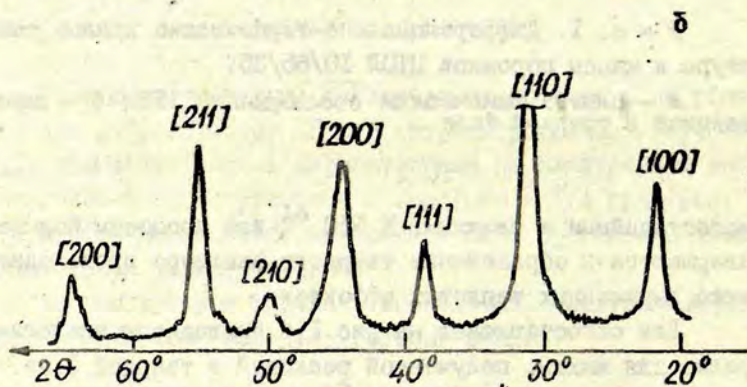
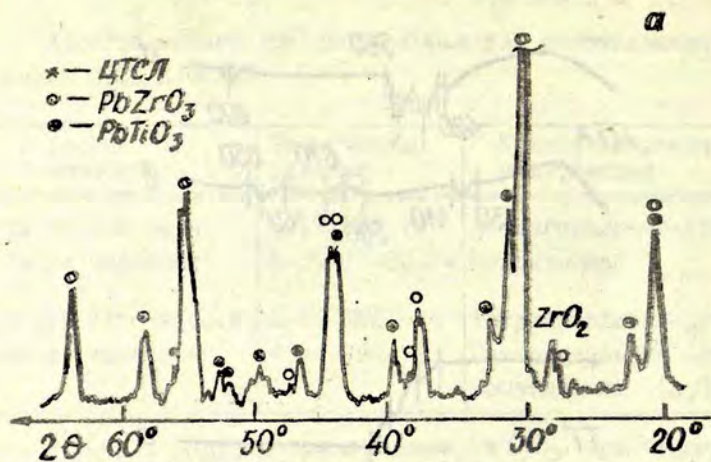


Р и с. 1. Дифференциально-термические кривые температуры и массы порошков ЦТСЛ 10/65/35.

а - синтез химическим соосаждением ПП; б - синтез реакцией в твердой фазе.

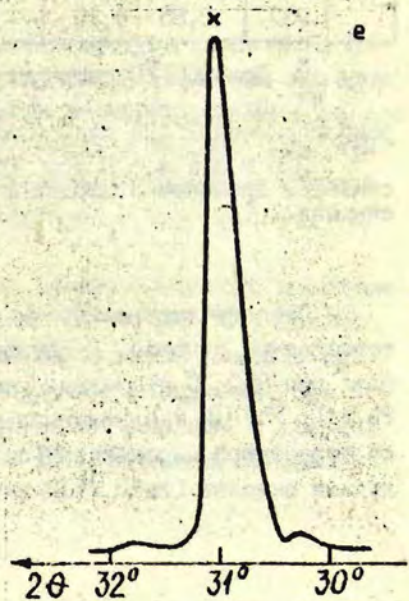
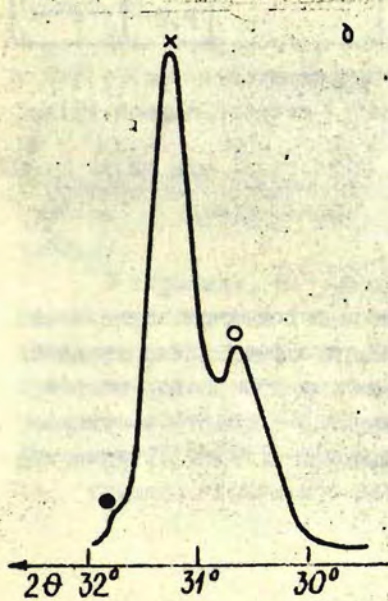
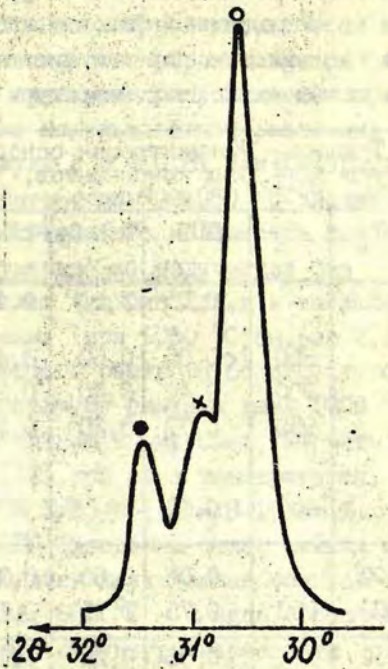
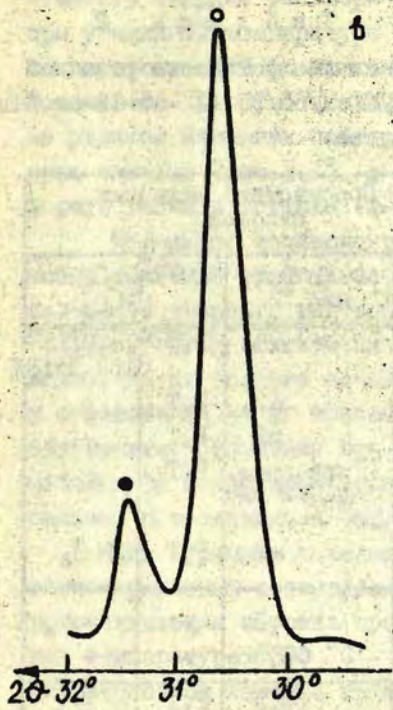
многостадийным и сложным. К 550 °С все процессы полностью завершаются и образование твердого раствора происходит без четко выраженных тепловых эффектов.

Для сопоставления на рис.1,б приводятся аналогичные кривые для шихты, полученной реакцией в твердой фазе. В интервале температур 330-410 °С происходит разложение соединений на основе свинца, образовавшихся в процессе помола шихты [II]. При более высоких температурах первой появляется фаза  $PbTiO_3$  (590-670 °С), затем фаза  $PbZrO_3$  (760-850 °С), которые постепенно реагируют друг с другом. Обнаруженные в работе [7] эндоэффекты в области температуры синтеза 950-1150 °С позволяют предположить, что указанный интервал соответствует стадии наиболее интенсивного образования твердого раствора со структурой перовскита.



Р и с. 2. Дифрактограммы порошков системы ЦТСЛ X/65/35, синтезированных реакцией в твердой фазе (а, в, г, д, е) и со-осаждении ПП (б) при разных температурах синтеза: а - 850 °С ( $T_1$ ); б - 600 °С ( $T_1$ ), 800 °С ( $T_2$ ); в - 850 °С ( $T_1$ ), 850 °С ( $T_2$ ); г - 850 °С ( $T_1$ ), 900 °С ( $T_2$ ); д - 850 °С ( $T_1$ ), 950 °С ( $T_2$ ); е - 850 °С ( $T_1$ ), 1050 °С ( $T_2$ ).

На рис. 2, в, г, д, е выделены характерные дифракционные максимумы [110] перовскитовых фаз.



Т а б л и ц а 2

Усредненный фазовый состав синтезированного реакцией в твердой фазе порошка системы ЦТСЛ X/65/35 (X = 5-12 ат.%La) в зависимости от температуры синтеза

Температура синтеза, °С		Концентрация основных компонентов, мол.доли			Присутствие исходных окислов		
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	ЦТСЛ	PbZrO <sub>3</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> , мас.%	PbO <sup>++</sup>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
850	-	<0,05	0,60	0,40	≈5	P, T	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при X>10%
	850	<0,05	0,60	0,40	≈3	P, T	-
	900	0,40	0,40	0,20	≈2	P, T	-
	950	0,70	0,20	0,10	0 при врем. выд. > 2 часа	P, T	-
	1050	0,95	-	-	≈2	P, T	TiO <sub>2</sub>
900*	-	0,05	0,60	0,35	≈3	-	-
900	950	0,75	0,15	0,10	<0,5	-	-
950	-	0,66	0,23	0,12	<0,5	P, T	-
	950	0,85	0,15	-	-	P, T	-

\* При 900 °С температура выдержки один час.

\*\* Окись свинца присутствует в тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (Р) модификациях.

П р и м е ч а н и е. Проводился одно- или двукратный синтез с временем выдержки 2 часа при каждой температуре синтеза.

Степень завершенности синтеза в основном зависит от температуры синтеза. Продуктом синтеза реакцией в твердой фазе при 850 °С является смесь компонентов со структурой PbZrO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> и ничтожного количества твердого раствора со структурой перовскита (см.рис.2,а), а также остатка исходных окислов (табл.2). В качестве исключения следует

отметить твердые растворы с  $X = 0-3$  ат. % La, в которых уже при указанной температуре обнаружено значительное количество перовскитовой фазы, концентрация которой уменьшается с повышением  $X$ .) Относительное количество образовавшихся фаз не удается изменить повторным синтезом при той же температуре синтеза (рис. 2, в), а также использованием различных формул расчета состава (А-формулу с  $\alpha = 0,87$  или В-формулу).

Повышение температуры синтеза до  $900-950$  °С влечет за собой заметное увеличение относительного количества перовскитового твердого раствора, уменьшение количества фаз  $PbZrO_3$ ,  $PbTiO_3$  и исходных окислов (см. рис. 2, г, д и табл. 2) вплоть до их полного исчезновения (при  $1050$  °С, см. рис. 2, е) и образования на их основе твердого раствора со структурой перовскита. Появление при температуре синтеза выше  $1000$  °С небольшого количества окислов свинца и циркония, вероятно, связано с разложением  $PbZrO_3$  [12] при этих температурах.

Для порошков системы ЦТСЛ X/65/35 ( $X = 8-10$  ат. % La), синтезированных соосаждением ПП (введение окиси свинца и кристаллизация порошка производятся двукратным обжигом при температурах  $600$  °С - 1 час,  $800$  °С - 2 часа), получена дифракционная картина однофазной структуры перовскита (рис. 2, б).

Для исследования влияния температуры синтеза на фазовый состав и микроструктуру спеченной керамики, методом горячего прессования в воздухе получено несколько образцов из порошков, синтезированных реакцией в твердой фазе при различных температурах (варьирование температуры синтеза приводит к изменению фазового состава после синтеза, см. табл. 3).

В керамике, полученной из синтезированного многокомпонентного порошка (температура синтеза  $850$  и  $950$  °С), помимо твердого раствора со структурой перовскита заметно присутствие небольшого количества двуокиси циркония. При использовании порошков, синтезированных реакцией в твердой фазе при  $1050$  °С и соосаждением ПП, керамика однофазна



Таблица 3

Фазовый состав материала, синтезированного реакцией в твердой фазе и соосаждением ПГП, и керамики ЦТСЛ X/65/35, полученной методом горячего прессования

Содержание лантана, ат.%	Режимы двухкратного синтеза		Концентрация основных компонентов, мол. доли		Средний параметр перовскитовой ячейки твердого раствора $a = \sqrt[3]{V}$ , Å
	темпер. синтез, °С	время выд., час	синтезированный порошок	керамика по методу горячего прессования	
X=7	850;850	2;2	ЦТСЛ - 0,10 PbZrO <sub>3</sub> - 0,45 PbTiO <sub>3</sub> - 0,40	ЦТСЛ ZrO <sub>2</sub> (≈3 мас.%)	4,058
X=9,25 (+3 мол.% PbO)*	950;950	2;2	ЦТСЛ - 0,80 PbZrO <sub>3</sub> - 0,17	ЦТСЛ следы ZrO <sub>2</sub>	4,068
	850;1050	2;1,5	ЦТСЛ ZrO <sub>2</sub> (≈2 мас.%)	ЦТСЛ	4,074
X=9 <sup>жж</sup> (+3 мол.% PbO)	600;800	1;2	ЦТСЛ	ЦТСЛ	4,082

\* Количество окиси свинца, вводимой сверх стехиометрии.

жж Порошок синтезирован методом соосаждения ПГП.

Примечание. Параметр решетки приведен для керамики после горячего прессования в следующем режиме: температура 1170 °С, давление 300 кг/см<sup>2</sup>, время 2 часа.

(см. табл. 3). Из приведенных в табл. 3 данных следует, что значения параметров элементарной ячейки твердого раствора со структурой перовскита для близких по составу образцов различны. Это, вероятно, связано с выделением некоторого количества окиси циркония, о присутствии которой в виде микронеоднородностей сообщалось также авторами работы [13], исследовавшими керамику ЦТСЛ, полученную методом горячего прессования в вакууме из порошков, синтезированных методом реакции в твердой фазе.

Керамика, полученная методом горячего прессования из порошков, синтезированных методом реакции в твердой фазе при высоких температурах (950, 1050 °C), имеет более плотную упаковку зерен, без включений других фаз по сравнению с керамикой из исходной шихты, синтезированной при 850 °C. В последней нами обнаружены включения другой (не перовскитовой) фазы.

### В ы в о д ы

1. Степень завершенности реакции в твердой фазе при синтезе порошка ЦТСЛ X/65/35 (X=3-12 ат. % лантана) с применением как А-формулы, так и В-формулы в основном зависит от температуры синтеза.

2. При температурах синтеза 850-950 °C образуются промежуточные компоненты со структурой  $PbZrO_3$  и  $PbTiO_3$ , на основе которых при повышении температуры синтеза более 900 °C образуется твердый раствор ЦТСЛ.

3. Синтез методом реакций в твердой фазе завершается при температуре ~ 1000 °C.

4. Синтез методом химического соосаждения ШП завершается при более низких температурах (температура синтеза 800 °C).

5. Незавершенность твердофазной реакции влияет на фазовый состав и на микроструктуру керамики (при этом меняется также параметр элементарной ячейки полученного

твердого раствора со структурой перовскита). Присутствие двуокиси циркония значительно ухудшает микроструктуру спеченной керамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schulze W.A., Miller T.G., Biggers J.V. Solubility Limit of La in the Lead Zirconate - Titanate System. - J.Amer.Ceram.Soc., 1975, vol.58, N 1-2, p.21-23.
2. Okazaki K., Nagata K. Effects of Grain Size and Porosity on Electrical Properties of PLZT Ceramics. - J. Amer.Ceram.Soc., 1973, vol.56, N 2, p.83-86.
3. Wolters M., Burggraaf A.J. Phase Relations and Dielectric Behaviour of  $(\text{Pb},\text{La})\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$  Ceramics with Diffuse Phase Transition Region. - Phys.status solidi, a, 1974, vol.24, N 1, p. 341-350.
4. Okazaki K., Ohtsubo I., Toda K. Electrical, Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two Stage Processing. - Ferroelectrics, 1976, vol.10, p.195-197.
5. O'Bryan H.M. Phase Relations in  $(\text{Pb},\text{La})\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ . - J.Amer.Ceram.Soc., 1973, vol.56, N.7, p.385-388.
6. Ибраимов Н.С., Трошин Н.Е., Силантьева Н.А. и др. Об образовании титаната-цирконата свинца. - Изв.АН СССР. Не-орган. материалы, 1978, т.14, N 2, с.276-279.
7. Kala T. Príspevek ke zkoumani vlivu pripravy praškovych materialu PLZT na pruben slivovani. - 5-th Conference on Ceramics for electronics 22-24 April 1974. Liblice CSSR, 1974, p.7-11.
8. Hardtl K.H., Hennings D. Distribution of A-Site and B-Site Vacancies in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  Ceramics. - J. Amer.Ceram.Soc., 1972, vol.55, N 5, p.230-231.
9. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.73-93.
10. Белов В.В., Вигдорович В.Н., Пожарский Б.Г. Исследование кинетики и механизма образования твердого раствора цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. Депонировано в ВИНТИ, 1978, 9 ноября N 3451-78 деп.

11. Янсон Г.Д. Реакции образования и другие химические свойства некоторых свинецсодержащих сегнетоэлектриков. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1966. 26 с.

12. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.

13. Лапсинаш Р.Р., Звиргэдс Ю.А. Распределение химических элементов в ЦТСЛ-керамике при различных технологиях спекания. - В кн.: Тезисы докладов 4-го Северно-западного научно-техн. межведомств. семинара, 10, 11 апреля 1980 г. Рига, 1980, с.59.

Статья поступила 21 ноября 1980 года.

## СПЕКАНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Ю.А.Звиргзде, М.Г.Ливиньш, О.Г.Балодис  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследован процесс усадки электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ 10/65/35 при использовании двухступенчатых методов спекания: обжиг в вакууме - обжиг в атмосфере паров свинца и горячее прессование в вакууме - горячее прессование на воздухе. Выявлены общие и отличительные черты скорости усадки образца. Показана возможность использования светопропускания и ширины брэгговских отражений для относительной оценки степени завершения спекания.

Прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, легированная лантаном (ЦТСЛ), является перспективным материалом для использования в электрооптических устройствах. Однако проблема получения материала пока оптимально не решена, потому что до конца не выяснены основные особенности спекания керамики: препятствует сложность технологического процесса и влияние многих других факторов. Целью настоящей работы является дальнейшее изучение процесса спекания для последующей его оптимизации.

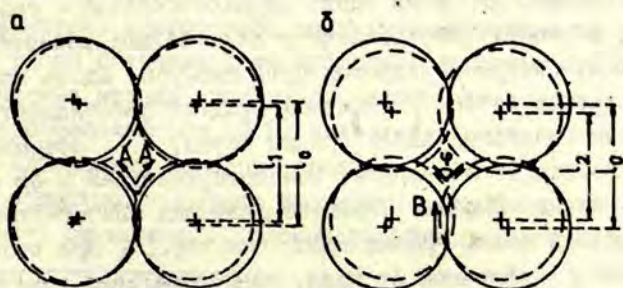
Под спеканием понимают высокотемпературный процесс, во время протекания которого уменьшается объем пор и увеличивается плотность спрессованного порошка. Цель спекания - при возможно низкой температуре получить поликристаллический материал с необходимой плотностью и микроструктурой. Процессу спекания предшествует предварительная стадия: формирование решетки частиц образованием границ зерен на точках соприкосновения частиц, а также могут иметь место процессы перемещения самих частиц. Начальная и промежуточ-

ная стадии спекания характеризуются существованием непрерывных каналов открытой пористости, без уменьшения числа пор и без роста зерен в первой стадии и с уменьшением числа пор и ростом зерен во второй. Конечная стадия характеризуется закрытой пористостью и ростом зерен. В реальной системе, содержащей частицы различной величины, состава и плотности, эти стадии трудно разделить. С технологической точки зрения наиболее важен момент перехода системы от промежуточной к конечной стадии, т.е. момент образования закрытой пористости.

Движущей силой процесса спекания является разница свободной энергии

$$dG = \gamma_{гр} dA_{гр} + \gamma_{ноб} dA_{ноб} , \quad (I)$$

где  $\gamma_{гр}$  и  $\gamma_{ноб}$  - удельные свободные энергии для границ зерен и раздела твердой - газовой фазы,  $dA_{гр}$  и  $dA_{ноб}$  - площади этих поверхностей, соответственно. Первый член в выражении (I) положительный, а второй отрицательный: поверхность раздела зерен увеличивается, а поверхность раздела твердой - газовой фазы уменьшается. До тех пор, пока суммарная свободная энергия отрицательная, существует движущая сила для дальнейшей усадки. Этот процесс можно проиллюстрировать на модели соприкасающихся сфер (рис. I [1]). На месте их соприкосновения образуется шейка. Геометрия последней определяет



Р и с. I. Модель соприкасающихся сфер.

а - усадка  $l_0 - l_1$  при преобладании поверхностной диффузии (стрелка A); б - усадка  $l_0 - l_2$  при преобладании объемной диффузии (стрелка B);  $\varphi$  - угол равновесия.

ся соотношением скорости объемной и поверхностной диффузии. При объемной диффузии передвижение массы осуществляется от начальной точки соприкосновения в основном вдоль границы зерен для установления равновесного угла  $\varphi_{рав}$ , который определяется уравнением

$$\chi_{гр} / \chi_{пов} = 2 \cos (\varphi_{рав} / 2) . \quad (2)$$

При поверхностной диффузии передвижение массы происходит по поверхности раздела твердая - газовая фаза в направлении от шейки. Если объемная диффузия более быстрая, то угол становится больше равновесного значения и поверхностная диффузия старается его уменьшить. Скорость усадки контролируется более медленным процессом - поверхностной диффузией. Тогда передвижение ионов по поверхности сферы осуществляется от точки соприкосновения частиц - объем между частицами уменьшается. Если поверхностная диффузия проходит быстрее, чем объемная, то передвижение ионов по поверхности сфер направлено к шейке - пора в этом случае увеличивается, усадка проходит медленнее. Следовательно, такое упрощенное представление показывает, что для более интенсивной усадки и получения более высокой конечной плотности материала необходимо, чтобы объемная диффузия проходила быстрее поверхностной.

Для начальной стадии спекания определяющим обычно является процесс диффузии вдоль раздела твердая - газовая фаза [1], поскольку образование угла  $\varphi$ , больше равновесного, происходит быстрее - короток путь диффузии вдоль границ зерен. В промежуточной и конечной стадиях преобладает механизм движения ионов вдоль границ зерен, т.е. объемная диффузия происходит медленнее, чем поверхностная и ею определяется усадка. Влияние внешнего давления способствует объемной диффузии вдоль границ зерен (см. рис.1). При внешнем давлении  $p$ , отличном от нуля, тангенциальная составляющая напряжения в точке соприкосновения сфер (частиц) получается:

$$\sigma_{\tau} = \alpha \frac{p_0}{r} , \quad (3)$$

где  $\rho$  - плотность материала,  $\alpha$  - коэффициент, учитывающий долю тангенциальной составляющей. При внешнем давлении  $300 \text{ кг/см}^2$  для ЦТСЛ получаем  $\sigma_T \approx 75\alpha \text{ кг}$ . Величина тангенциальной составляющей напряжения может быть сравнима с силами поверхностного натяжения в керамике (около  $25 \text{ кг/см}^2$ ).

Для каждой стадии спекания имеется математическое описание в виде формул, но их использование затруднительно. Это в основном потому, что все модели предполагают существование частиц в виде одинаковых идеальных сфер, хотя в реальных системах как форма частиц, так и их размеры сильно отличаются. Обычно для описания процесса спекания используется наиболее простое выражение для зависимости усадки от времени:

$$\Delta l / l_0 = At^n, \quad (4)$$

где  $l_0$  - линейный размер образца перед усадкой,  $\Delta l$  - величина усадки,  $t$  - время,  $n$  - показатель степени, или кинетический коэффициент,  $A$  - постоянная, зависящая от концентрации вакансий, коэффициента диффузии и размера зерен.

Процесс спекания электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ иногда осложняется тем, что каждая партия шихты перед началом спекания может быть кристаллически многофазной: получение однородного химического состава методом реакции в твердой фазе не обеспечивается. Выравнивание химического состава и, следовательно, физических свойств в процессе диффузии ограничено; многофазное состояние материала не устраняется во время спекания даже продолжительностью в 100 часов. Химические методы, например, химическое соосаждение пероксигидроксополимеров (ПГП) позволяют получать преимущественно однофазный исходный состав.

Как известно, конечная плотность керамического материала зависит от начальной плотности образца, достигнутой

---

\* Бранте И.В., Дамбекалне М.Я., Антонова М.К., Штернберга М.Э., Шобанов Л.А. Физико-химические исследования процесса синтеза электрооптических материалов ЦТСЛ, см. наст. сб., с.39.



при холодной формовке. Это эмпирический закон постоянства относительного сокращения объема пор [3]. При использовании методов горячего прессования влияние давления холодной формовки уменьшается: дальнейшее уплотнение образцов происходит во время спекания. Однако приложение внешнего давления целесообразно только после удаления остатков воздуха и абсорбированных газов и после образования закрытой пористости. В противном случае внутреннее давление газов в порах может препятствовать дальнейшему уплотнению даже при значительных внешних давлениях ввиду значительного уменьшения пор (3). Так как из составов ЦТСЛ при повышенных температурах непрерывно испаряется свинец, то в порах давление газа будет равно давлению насыщенного пара свинца.

Величина давления холодной формовки имеет критический предел - при формовке не должны образовываться закрытые поры - в них даже при повышенной температуре могут сохраниться газы. В случае образования пор формовку предпочтительнее проводить в вакууме. Если закрытые поры не образуются, что определяется степенью пластичности материала, то следует использовать двустороннее прессование, позволяющее повысить давление прессовки до  $1000 \text{ кг/см}^2$ .

Особенно перспективно использование изостатического или гидростатического давления. При достаточно высоком давлении -  $\sim 80$  кбар процесс спекания может происходить при комнатной температуре [4].

В зависимости от условий эксперимента процесс спекания может протекать по-разному. Следовательно, наибольший интерес представляют те условия, при которых возможно использование наиболее распространенных методов спекания электрооптической керамики - двухступенчатого метода горячего прессования в вакууме (ГПВ) и двухстадийного обжига в вакууме (ВО).

Проведем сравнение процессов спекания на первых стадиях осуществления этих методов - горячего прессования в вакууме и обжига в вакууме. Объектом исследований был выбран состав ЦТСЛ 10/65/35, синтезированный методом реакции в твердой фазе (РТФ) и методом соосаждения ПП. Количество до-

бавки окиси свинца сверх стехиометрии 4 мол.%. По методу РТФ синтезированный порошок содержит частицы размером 1-2 мкм, а по методу соосаждения ПП - частицы размером менее 1 мкм. Заготовки размером  $\Phi$  50 мм спрессовывались двусторонним давлением 1000 кг/см<sup>2</sup>. Камеры для горячего прессования и обжига в вакууме были оборудованы индукционными dilatометрами, температура контролировалась системами программного управления температуры с точностью  $\pm 1$  °C. Температура, степень усадки, остаточное давление воздуха в камере как функция от времени записывались электронным потенциометром КСП-4.

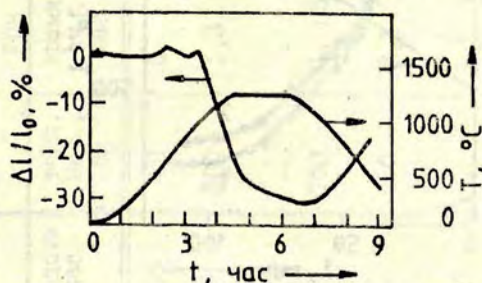
Первые ступени методов ВО и ППВ охватывают все три стадии спекания, поскольку их цель достичь усадки материала, достаточной для образования закрытой пористости. Однако различие между методами в достижении усадки и рекристаллизации в том, что для уплотнения материала методом вакуумного горячего прессования используется внешнее давление 150-300 кг/см<sup>2</sup>.

При использовании метода ВО до температуры 700 °C имеет место линейное расширение спрессованного порошка (рис.2). В интервале температур 700-900 °C наблюдается небольшой минимум на кривой усадки, при 950 °C начинается резкая усадка образца, которая через 3,5 часа достигает примерно 35%. На основе экспериментальной кривой на рис.2 и соотношения (4) можно выделить два этапа усадки (рис.3). Для первого продолжительностью около часа показатель степени  $n$  равен 0,7-1,5 в различных образцах и для второго, продолжительностью тоже около часа, показатель  $n$  равен 0,4-0,22 в зависимости от максимальной температуры выдержки. При повышении температуры выдержки изменение скорости усадки происходит раньше. Первый этап усадки проходит частично во время линейного возрастания температуры со скоростью 250 град/час. Отсутствие на кривой изломов соответствующих переходу от равномерно возрастающей температуры к постоянной, свидетельствует, что коэффициент пропорциональности в выражении (4), зависящий от коэффициента диффузии, объема вакансий и зерен [4], мало меняется в этом интервале температур. Показатель степени указывает на то, что только после усадки до 35% опре-

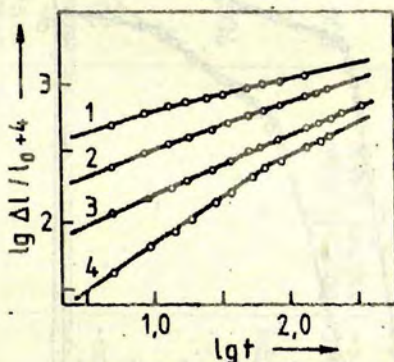
деляющими становятся процессы диффузии. До этого усадка происходит в основном за счет механического уплотнения под воздействием сил поверхностного натяжения и образования границ зерен. Величина зерен достигает 2-4 мкм. Небольшой минимум на кривой усадки при 850 °С можно объяснить образованием жидкой фазы, содержащей окиси свинца при этой температуре.

1. первой тупени вакуумного горячего прессования усадка начинается уже при 750 °С (рис.4). По показателю степени  $n$  можно выделить три этапа на кривой усадки (рис.5): первый ( $n=8-12$ ) - от температуры 750 до 850 °С, второй ( $n=0,8-1,5$ ) - от 850 до 950 °С и третий ( $n=0,31-0,33$ ) - от 950 °С и выше. Как и в случае вакуумного обжига, о чисто собирательной рекристаллизации можно говорить только на последнем этапе. В результате величина зерна керамики достигает 1-2 мкм. Переход от первого ко второму этапу усадки в вакуумном горячем прессовании сопровождается резким увеличением вакуума в камере (уменьшением газовыделения из образцов). Это свидетельствует об образовании либо закрытой пористости, либо о закрытии открытых пор жидкой фазой окиси свинца. Отсутствие на данном этапе при этих температурах высоких скоростей усадки указывает на большую вероятность описанного механизма.

Для синтезированного по методу соосаждения ПП состава ЦТСЛ усадка при обжиге в вакууме и при горячем прессовании в вакууме начинается при температуре, которая примерно на 50 °С ниже, чем температура в случае состава ЦТСЛ, полученного методом реакции в твердой фазе. Причина в том, что синтезированный методом соосаждения ПП порошок имеет активные и более мелкодисперсные частицы. Высокая активность (высокая концентрация вакансий и дислокаций) частиц сохраняется из-за пониженной температуры синтеза (560 °С) и приводит к более высокому градиенту вакансий при спекании. Размер частиц оказывает воздействие такого же характера: длина диффузии ионов в первом приближении пропорциональна размерам частиц, и силы поверхностного натяжения больше для малых частиц [2].

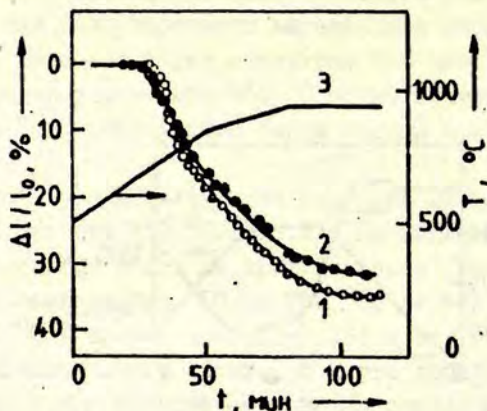


Р и с. 2. Зависимость усадки образца  $\Delta l / l_0$  от времени  $t$  обжига в вакууме.

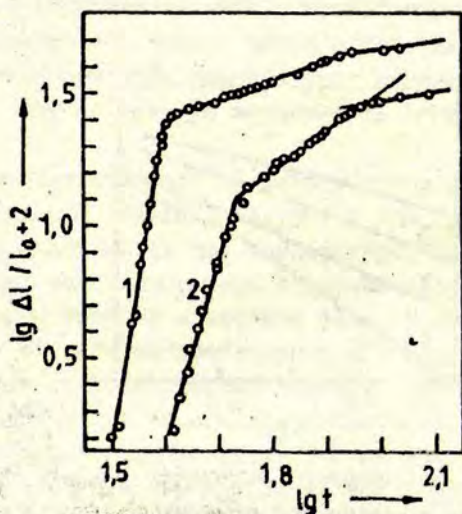


Р и с. 3. Зависимость логарифма усадки от логарифма времени выдержки образца при постоянных температурах.

1 - при 1200 °С; 2 - при 1150 °С; 3 - при 110 °С; 4 - при 1070 °С.



Р и с. 4. Зависимость усадки двух различных образцов (кривые 1 и 2) от времени. Время отсчитывается с момента приложения внешнего давления  $150 \text{ кг/см}^2$ .



Р и с. 5. Зависимость логарифма усадки от логарифма времени при возрастающей температуре двух образцов (кривые 1 и 2).

Т а б л и ц а I

Численные значения параметров процесса усадки при обжиге в вакууме и при горячем прессовании в вакууме

Процесс усадки	Стадия спекания	В0			ГПВ		
		темп. нач., °С	время нач., час	продолж. час	темп. нач., °С	время нач., час	продолж. час
Расширение порошка		20	-	2,5	20	0	+1,3
Давление 150 кг/см <sup>2</sup>	-	-	-	-	500	1,3	-
Усадка с разгачки при ГПВ	-	700	+2,8	0,5	-	-	-
Начало усадки при ГПВ	-	-	-	-	750	1,85	-
Минимум усадки, возрастание вакуума	Образование жидкой фазы	800	3,1	-	850	2,1	-
Начало усадки при В0		950	3,5	-	-	-	-
Усадка ~t <sup>10</sup>	Предв.уплотнение	-	-	-	750	1,85	0,2
Усадка ~t <sup>0,8-1,5</sup>	Начально-промеж.	100	3,5	+1	850	2,1	0,3
Усадка ~t <sup>0,3</sup>	Промеж.-конечн.	1150	4,5	1	950	2,6	0,5
Усадка 30%		1150	7		950	2,6	-

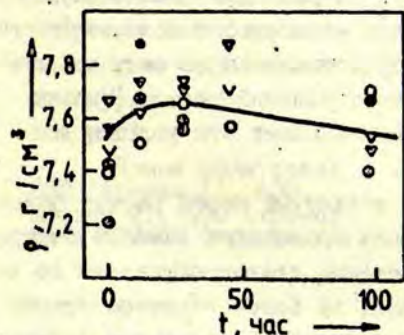
Численные данные о процессе усадки для первых ступеней обоих методов спекания даны в табл. I.

Из полученных результатов следует, что давление, действующее при горячем прессовании в вакууме, понижает температуру начала усадки на 150-200 °С. Наиболее интересным обстоятельством является то, что дальнейшее уплотнение керамики при горячем прессовании в вакууме идет по аналогии с обжигом в вакууме. Очевидно, по достижении усадки примерно 20% внешнее давление понижает только энергию усадки и рекристаллизации (в смысле понижения температуры), но не ускоряет сам процесс. В то же время скорость уплотнения на втором этапе значительно выше ( $n = 0,8-1,5$ ), чем можно было ожидать, предполагая существование только механизма объемной и поверхностной диффузии (как известно [2],  $n_{об} = 0,3$ ;  $n_{поб} = 0,5$ ). Одно из возможных объяснений - на скорость уплотнения существенно влияет напряжение сжатия, возникающие в местах соприкосновения зерен или частиц [1]. Это влияние начинает преобладать под влиянием внешнего давления 150 кг/см<sup>2</sup> при достижении усадки 20%, т.е. силы поверхностного натяжения становятся больше тангенциальной составляющей внешнего давления в точках соприкосновения сфер (см. рис. I). Если это так, то в зависимости от величины внешнего давления, замедление скорости усадки должно меняться при различных величинах усадки. Возможным существованием напряжений сжатия, сравнимых по влиянию на процесс спекания с внешним давлением 150 кг/см<sup>2</sup>, объясняется следующий факт - то, что обжиг в вакууме дает те же самые значения усадки, плотности и прозрачности, что и горячее прессование в вакууме, следовательно, процесс рекристаллизации сам себе создает движущую силу для дальнейшего развития.

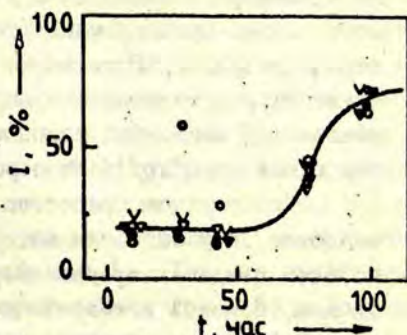
Конечной стадии спекания, которая характеризуется закрытой пористостью и ростом зерен, соответствует вторая ступень двухступенчатых методов спекания. Усадка материала на этой ступени мала, значительная ошибка при ее измерении

не позволяет использовать эти данные для дальнейшего анализа. Поэтому для анализа процессов усадки обычно используют параметр плотности образцов. В случае сегнетокерамики ЦТСЛ из-за улетучивания окиси свинца и связанного свинца плотность образца определяется как усадкой (уменьшением пористости), так и уменьшением количества свинца в образце, причем последний процесс является преобладающим (рис.6). В связи с этим для анализа процесса усадки и рекристаллизации необходимо использовать другие методы: измерение величины зерна, рассеяния света, средних параметров решетки.

Уплотнение материала при обжиге на воздухе в отсутствие внешнего давления после обжига в вакууме наиболее наглядно характеризуется светопропусканием образцов (рис.7).



Р и с. 6. Зависимость плотности  $\rho$  образцов от времени выдержки  $t$  при обжиге на воздухе. Различные точки соответствуют различному количеству окиси свинца сверх стехиометрии, т.е. 3; 6; 9 и 12%.



Р и с. 7. Зависимость светопропускания  $I$  от времени выдержки  $t$  при обжиге на воздухе.

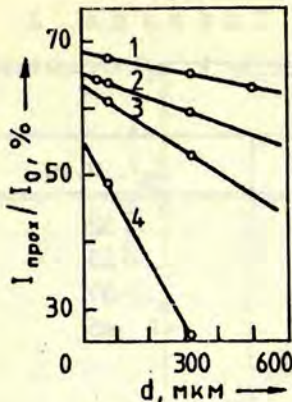


С увеличением прозрачности коррелирует увеличение размера зерен - после выдержки 90 часов размер зерна достигает 10-15 мкм. При более длительной выдержке светопропускание уменьшается, что не следует объяснять дальнейшим развитием рекристаллизации, так как последнее должно было бы привести к увеличению светопропускания. По-видимому, это явление связано с уменьшением концентрации свинца в образце ниже дехиметрии и возрастанием химических неоднородностей.

При спекании под внешним давлением  $200 \text{ кг/см}^2$  на второй ступени метода горячего прессования в вакууме - горячее прессование на воздухе для достижения той же прозрачности требуется времени примерно в два раза меньше, чем для обжига в вакууме. Однако величина зерна после этого примерно в пять раз меньше, (2-3 мкм): внешнее давление замедляет рост зерен. Причину можно понять на основе модели, представленной на рис. I. Рост зерен осуществляется за счет их объединения и существования неравных условий роста. Внешнее давление в некоторой степени выравнивает эти условия и тем самым тормозит рост зерен.

При горячем прессовании в вакууме зерна растут более медленно, а уплотнение материала происходит намного быстрее. Об этом свидетельствует возрастание светопропускания до величины, близкой к теоретической, за более короткое время. В конечной стадии спекания внешнее давление позволяет сохранить скорость усадки. Возможно, что оно помимо обычной рекристаллизации ускоряет процесс скольжения вдоль линейных дефектов упаковки [5]. Таким образом внешнее давление не ускоряет процесс усадки только в конце промежуточной и в начале конечной стадий спекания.

Следует отметить, что процесс рекристаллизации как под внешним давлением, так и без него приводит к одинаковой прозрачности образцов. Как оценить степень приближения к теоретически возможной прозрачности или плотности для образца? Интенсивность света, проходящего через образцы толщиной 0-600 мкм, в видимой области спектра линейно зависит от толщины этих образцов (рис. 8). Это объясняется взаимо-



Р и с. 8. Зависимость светопропускания  $I$  от толщины  $d$  образца, полученного по двухстадийному методу (обжиг в вакууме и обжиг на воздухе).

Длина волны света 630 (кривая 1), 500 (кривая 2), 450 (кривая 3) и 400 нм (кривая 4).

ся от технологии изготовления образцов, то и  $I_p$  будет одной и той же величины для образцов данного состава. Поэтому для сравнения пористости образцов (поглощение также мало зависит от технологии) или степени завершения процесса усадки необходимо сравнить суммарный коэффициент ослабления  $k = k_1 + k_2$  для различных образцов, в частности, достаточно одного измерения пропускания при одной толщине образца.

Результаты для изучаемой партии образцов приведены в табл.2.

зависимостью количества оптических неоднородностей и коэффициента поглощения. Малость последнего позволяет ограничиться первыми двумя членами ряда при разложении закона Бугера - Ламберта. В результате для относительного светопропускания получаем

$$I/I_0 = (1 - k_1 d - k_2 d), \quad (5)$$

где  $k_1$  - коэффициент поглощения, а  $k_2$  - коэффициент, равный относительной проекции пор от слоя образца единой толщины. Однако настоящий эксперимент не позволяет отделить  $k_1$  и  $k_2$ , что вообще является трудной самостоятельной задачей. Пересечение прямой  $I/I_0(d)$  с осью ординат дает величину интенсивности отраженного света от поверхностей образца  $I_p$ . Так как коэффициент преломления ( $n \approx 2,5$ ) мало меняется

Зависимость коэффициента поглощения  $k$  и интенсивности отраженного света  $I_p$  от длины волны  $\lambda$

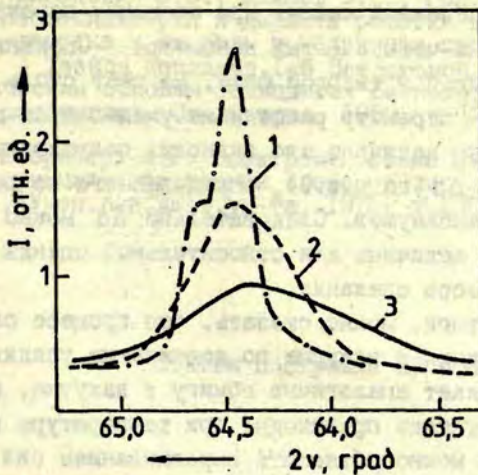
$\lambda$ , нм	$k$ , см <sup>-1</sup>	$I_p$ , проц.
630	1,5	32
500	2,7	35
450	5,1	37
400	16,6	45

Следовательно, для длины волны 400 нм использование линейного приближения может привести к неверной оценке. Полученные значения коэффициентов ослабления согласуются с литературными данными [6] (они ниже последних), что указывает на более низкую пористость исследованных образцов.

По достижении прозрачности образцов, близкой к теоретической, появляется возможность оценить величину химической неоднородности по уровню деполяризации света, прошедшего через образец. Уровень деполяризации света зависит и от количества пор, но вклад химических неоднородностей преобладает ввиду рассеивания порами света в основном назад и под большими углами.

Параметры решетки при рекристаллизации вообще не должны меняться: ведь не меняется и химический состав. Однако в керамике имеется огромное число дислокаций вакансий, а также более макроскопических дефектов упаковки решетки: границ блоков и границ зерен. В дефектах и вблизи них параметр элементарной ячейки может отличаться. Изменение концентрации дефектов во время спекания обуславливает изменение параметра решетки (рис.9).

В табл.3 дается сравнение двух структурных характеристик различных образцов.



Р и с. 9. Перемещение и сужение дифракционного максимума [220] ( $\text{CuK}\alpha$  -излучение) при уменьшении дефектов кристаллической решетки.

Т а б л и ц а 3

Зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  и полуширины его распределения  $\Delta a$  от способа получения

Способ получения	Метод синтеза массы	$a$ , нм	$\Delta a$ , нм
Синтезированная масса	ПГП	0,4408	$1,4 \cdot 10^{-3}$
ВГП-ГП, 30 час.	ПГП	0,4000	$1,4 \cdot 10^{-4}$
ВГП-ГП, 60 час.	ПГП	0,4001	0, точка отсчета
ВГП-ГП, 10 час.	РТФ	0,4003	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Значительно больше параметр решетки  $a$  для синтезированной, но не спеченной массы. При спекании параметр решетки уменьшается на четыре сотых нанометра. Спекание массы, полученной реакцией в твердой фазе, не дает столь идеальной микроструктуры - параметр решетки не уменьшается до тех же величин. Особенно наглядно это видно из полуширины распределения параметра  $\Delta a$  (см.рис.9), определенного по расширению дифракционных максимумов. Следовательно  $\Delta a$  можно использовать в качестве величины для относительной оценки степени завершения процесса спекания.

Подводя итоги, можно сказать, что процесс спекания при горячем прессовании в вакууме по достижении усадки примерно на 20% далее протекает аналогично обжигу в вакууме, однако уменьшение скорости усадки происходит при температуре ниже на 150-200 °С. Это можно объяснить выравниванием сил поверхностного натяжения и тангенциальной составляющей внешнего давления в точках соприкосновения частиц. Возможное существование высоких напряжений сжатия на границах зерен может стать причиной высоких усадок (до 35%) при обжиге в вакууме.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Wong B., Pask J.A. Models for Kinetics of Solid State Sintering, - J.Amer.Ceram.Soc., 1979, vol.62, N3-4, p.138-141.
2. Ивенсен В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. М., 1971. 272 с.
3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.
4. Акимов А.И., Гусева И.П., Попова И.В. Особенности получения керамики ЦТСЛ - 3 и титаната бария и свинца методом холодного прессования. - Тезисы докладов I-й Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1980, с.67.

5. Приседский В.В., Климов В.В., Голубецкий В.М., Бут В.Е. Нестехиометрия и дефекты решетки цирконата-титаната свинца-лантана и их роль в получении прозрачной сегнето-керамики. - Тезисы докладов I-й Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1980, с.128.

6. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на их основе. Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.250, с.21-133.

Статья поступила 27 ноября 1980 года.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛР.Р.Лапсиньш, М.Г.Ливиньш  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Микрорентгеновским методом установлено распределение химических элементов Ti, Pb, La и Zr по локальным участкам образцов твердых растворов состава ЦТСЛ. Указываются характерные технологические режимы кристаллизации неоднородностей различной формы, размеров и химического состава.

Структура и свойства материала в значительной степени определяются составом и характером распределения входящих в него компонентов. До разработки рентгеновского микроанализа не существовало удовлетворительного способа исследования распределения компонентов в веществе с микронным разрешением. Однако именно такого рода информация необходима при решении большого числа задач, связанных с производством сегнетокерамики [1,2].

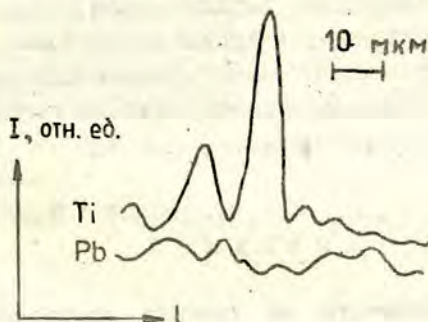
Целью исследования являлось установление связи между технологией изготовления керамики состава ЦТСЛ 8,5/65/35 и неравномерностью распределения химических элементов в ней. Методом рентгеновского микроанализа исследовалось распределение титана, свинца, циркония и лантана. Анализы проводились рентгеновским микроанализатором MAP-2 с использованием кристаллов кварца и слюды по аналитическим линиям  $TiK\alpha, III$ ,  $PbL\alpha, I$ ,  $LaK\alpha, II$  и  $ZrK\alpha, I$ . Электронный зонд имел диаметр 1,5 мкм при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе 100 нА.

Образцы изготавливали двумя различными технологическими способами.

1. Шихта, полученная из окислов свинца, циркония, титана и лантана при различных концентрациях (3,6,10 мас.%) окиси свинца сверх стехиометрии прессовалась в таблетки давлением  $1 \text{ т/см}^2$ . Образцы синтезировались реакцией в твердой фазе при температурах 1150–1300 °С; обжигались при температуре 1250 °С в атмосфере паров свинца продолжительностью 12, 28, 44 и 99 часов, соответственно.

2. Шихта из вышеупомянутых окислов при 6 мас.% окиси свинца сверх стехиометрии прессовалась в таблетки давлением  $1 \text{ т/см}^2$ . Образцы синтезировались в течение часа при температуре 1045 °С и давлении  $0,2 \text{ т/см}^2$  в пресс-форме из карбида кремния. Потом в той же пресс-форме выдерживались в течение часа при температуре 1250 °С и давлении  $0,5 \text{ т/см}^2$ , после чего температура снижалась до 1160 °С и так образцы выдерживались в течение еще 6 часов.

Установлено, что во всех образцах, изготовленных первым способом, имеются неоднородности, содержащие титан в повышенной концентрации. В тех же местах наблюдается дефицит свинца (рис. I). Число этих неоднородностей приходится на один кубический миллиметр порядка десяти. В случае увеличения времени выдержки при более высокой температуре



Р и с. I. Распределение концентраций титана и свинца в керамике ЦТСЛ.



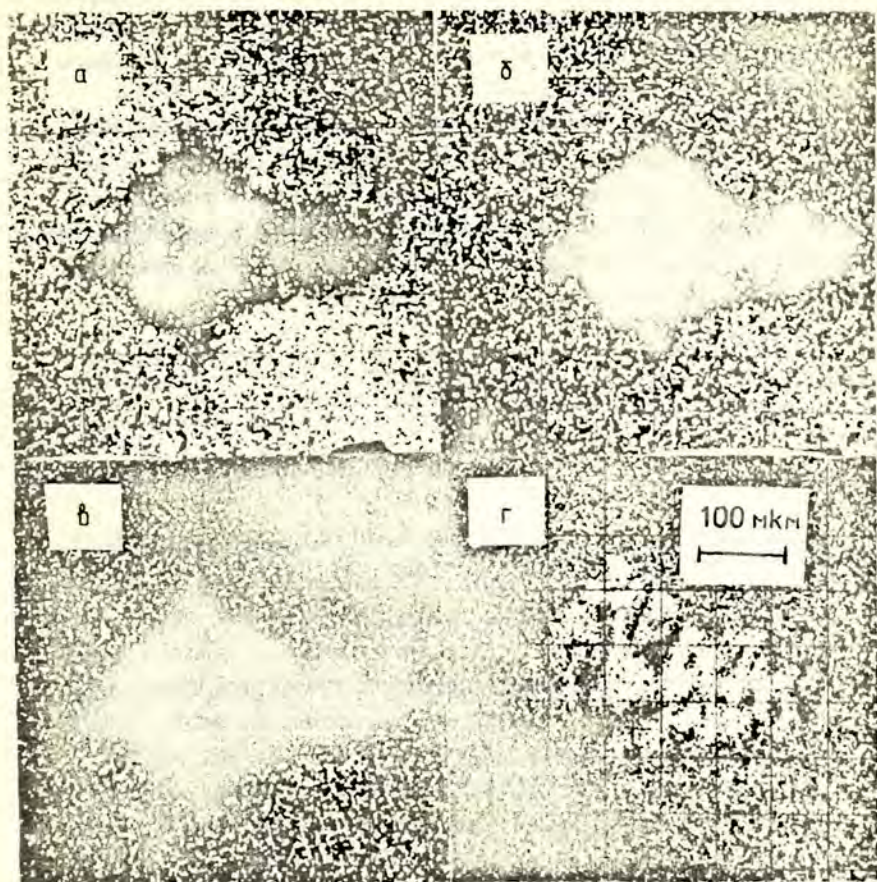
синтеза - 1300 °С и (или) при увеличении добавки окиси свинца сверх стехиометрии, размер неоднородностей по титану уменьшается от 10 до нескольких микрометров. В упомянутой реакции при 1180 °С появляется другой тип неоднородности размером ~100 мкм с повышенным содержанием циркония и дефицитом свинца и титана, причем в характеристическом рентгеновском излучении  $ZrK\alpha_1$  видна явно выраженная дендритная структура (рис.2, а, б, в, г).

В образцах, изготовленных вторым технологическим способом, размер неоднородностей составляет ~1 мкм, часть из них расположена на прямых линиях, которые параллельны между собой или пересекаются под углами 90° и (или) 45°. Химический состав этих неоднородностей отличается от матрицы избытком циркония, который образуется за счет увеличения относительного количества лантана и свинца. Возможные причины образования вышеупомянутых неоднородностей - сегрегация на границах зерен под воздействием напряжения при прессовании и восстановление соединений циркония под влиянием материала пресс-формы.

Полученные результаты указывают, что при различных режимах изготовления керамики ЦТСЛ неоднородности могут быть разного состава и величины. По технологии, предложенной в первом варианте, при повышении температуры реакции в твердой фазе, состав более выравнивается посредством диффузии. Во втором варианте материал пресс-формы при долгосрочном воздействии может создать восстановительную среду и тем самым благоприятствовать образованию соединений с повышенным содержанием циркония.

### Выводы

1. В зависимости от способа изготовления керамики ЦТСЛ, встречающиеся в ней неоднородности могут иметь разный состав и величину. Так, увеличивая количество окиси свинца до 10 мас.% сверх стехиометрии и (или) увеличивая



Р и с. 2. Включения в характеристическом рентгеновском излучении.

а -  $Ti\alpha_1, III$ ; б -  $PbL\alpha_1, I$ ; в -  $LaK\alpha_1, II$ ; г -  $ZrK\alpha_1, I$ .

время обжига от 12 до 99 часов, неоднородности по содержанию титана уменьшаются. При более низкой температуре реакции в твердой фазе - 1180 °С появляются неоднородности большого размера (~ 100 мкм) с повышенным содержанием циркония.

2. При изготовлении керамики подобного состава методом горячего прессования в пресс-форме из карбида кремния появляются неоднородности диаметром ~ 1 мкм с повышенным содержанием циркония, большая часть которых расположена на прямых линиях, параллельных между собой и пересекающихся друг с другом под углом 45° и (или) 90°.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.

2. Электронно-зондовый микроанализ. /Под ред. И.В.Боровского. М., 1974. 260 с.

Статья поступила 18 февраля 1981 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ДВУПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ДЕФЕКТОВ  
В ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ ЦТСЛА.Г.Сегалла, В.В.Белов, В.А.Головнин, В.А.Буланцев  
г. Москва

Методом микрорентгеновского спектрального анализа и путем моделирования возможных источников двупреломляющих окрашенных локальных включений в керамике ЦТСЛ показано, что причиной появления указанных дефектов является технологическое загрязнение синтезированного порошка ЦТСЛ соединениями железа.

Одним из препятствий на пути создания оптоэлектронных приборов на базе керамики ЦТСЛ является ее дефектность. Весьма часто встречается дефект, представляющий собой локальную область с аномальным двупреломлением. Характерная окраска и конфигурация позволяют применить к данному типу дефектов условное наименование "желтое пятно".

Целью данной работы является выяснение природы "желтых пятен", которая, судя по литературным источникам, не изучена. В литературе отсутствуют также сведения о морфологии этого дефекта. Можно упомянуть лишь работу [1], в которой наличие оранжевых пятен в керамике ЦТСЛ связывается с избыточным (более 4 ат.%) содержанием оксида свинца в синтезированном порошке.

В качестве объекта исследования был выбран состав ЦТСЛ 9/65/35 (ЦТСЛ La/Zr/Ti), на основе которого в настоящее время уже разработаны цифровые индикаторы, затворы и другие устройства. Порошки ЦТСЛ синтезировали способами соосаждения гидроксидов и пероксигидроксополимерным [2], изготавливали брикеты и подвергали горячему прессованию либо только на воздухе, либо в вакууме [3]. Светопропуска-

ние полированных керамических пластин толщиной 0,20-0,25 мм на длине волны 0,63 мкм в зависимости от способов синтеза и горячего прессования составляло 59-68%.

При визуальном наблюдении дефект "желтое пятно", как правило, имеет вид сферического образования диаметром 0,2-0,3 мм желтой или желтовато-бурой окраски, интенсивность которой постепенно снижается от центра к периферии. В центрах наиболее интенсивно окрашенных дефектов обнаруживаются раковины или крупные поры размером 10-200 мкм. При увеличении времени спекания в процессе горячего прессования наблюдается рост размеров "желтых пятен" и ослабление интенсивности их окраски. По нашим наблюдениям, концентрация дефектов при использовании порошков, синтезированных пероксигидрополимерным способом и способом соосаждения гидрооксидов, колеблется в пределах  $3-6 \text{ см}^{-3}$  и  $15-20 \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Исследование распределения "желтых пятен" по объему горячепрессованного блока, проведенное более чем на 100 блоках, не выявило какой-либо закономерности.

При наблюдении образцов керамики в местах расположения дефектов обнаруживается аномальное, чем в основной матрице керамики двупреломление, которое при светопропускании пластин выше 63% в основном обуславливает остаточный световой поток в системе поляризатор - керамика - анализатор - на темном фоне основной матрицы в местах расположения "желтых пятен" резко выделяются светлые области.

Исследование зависимостей концентрации, размеров и распределения "желтых пятен" от содержания в синтезированном порошке ЦТСИ избытка оксида свинца, достигавшего 12 мас%, не обнаружило корреляции указанных характеристик. Следовательно, предположение, высказанное в [1], в нашем случае не подтвердилось.

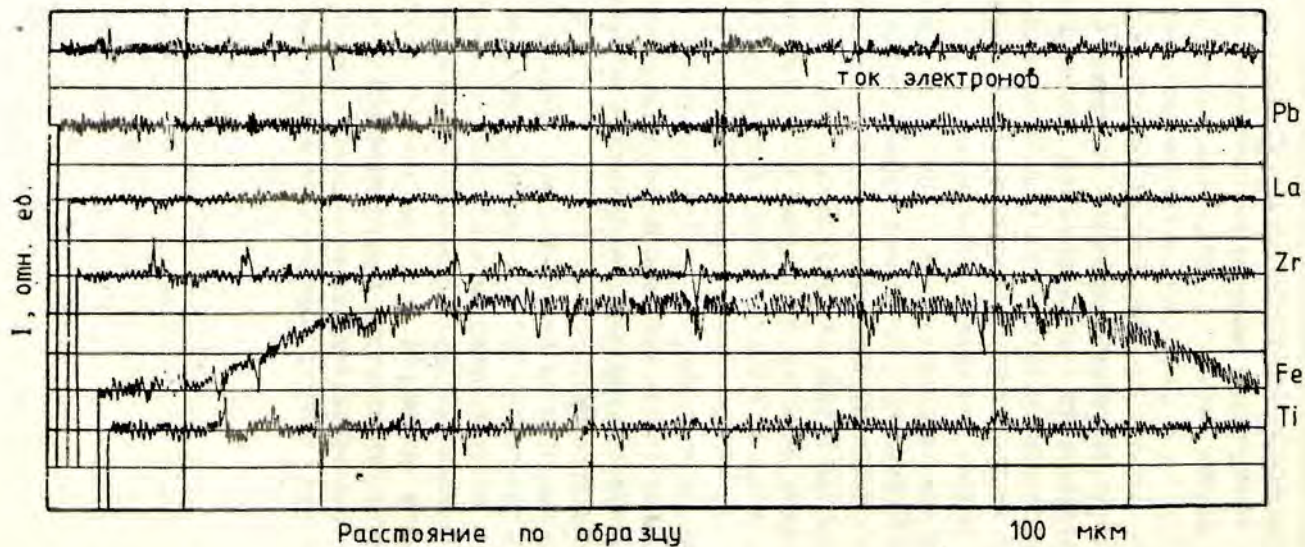
Характер распределения интенсивности окраски и ее изменение в процессе горячего прессования явно указывают на диффузию вещества из центра дефекта. По-видимому, изменение коэффициента термического расширения и, возможно, модуля Юнга приводит к появлению локальных механических напряжений, которые в конечном счете индуцируют наблюдаемое в керамических пластинах локальное двупреломление.

Микрорентгеновское спектральное исследование, проведенное с помощью локального рентгеноспектрального анализатора JXA-3, не обнаружило изменений стехиометрии, превышающих чувствительность метода (1% отн.) для элементов основного состава (Pb, Zr, Ti, La) и наличия наиболее вероятных примесей Si, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Hf. Однако в местах наиболее интенсивно окрашенных дефектов наблюдалось увеличение характеристического излучения железа, превышающее фон в 2-3 раза. Показанное на рисунке распределение железа в области дефекта не противоречит предположению о диффузии вещества, т.е. железа, из центра дефекта.

Таким образом, с учетом всего комплекса полученных данных с высокой степенью вероятности дефект "желтое пятно" можно считать включением, содержащим железо. Это предположение подтверждается результатами экспериментального моделирования локальных дефектов в керамике ЦТСЛ, которое проводилось путем введения в синтезированный порошок при изготовлении брикетов тонкого слоя порошка  $Fe_2O_3, Al_2O_3$ , ЦТСЛ (соединение оксидов Zr, Ti, La) и стекла  $SiO_2 \cdot nNa_2O$ . После горячего прессования брикетов с указанными включениями характерная желто-бурая окраска прослойки наблюдалась только в образцах с  $Fe_2O_3$ .

Появление аналогичных дефектов можно ожидать также при загрязнении материала ЦТСЛ включениями, содержащими Ni, Cr, Mn, Co, которые приводят к образованию кислородных вакансий и потемнению окраски пьезокерамики системы цирконата-титаната свинца [4].

В заключение отметим, что двупреломляющий дефект "желтое пятно" образуется в результате технологического загрязнения синтезированного порошка соединениями железа.



Р и с. Интенсивности тока отраженных электронов и характеристического излучения лантана, свинца, циркония, железа и титана при сканировании электронным лучом диаметром 1 мкм поверхности полированного образца в области дефекта "желтое пятно".

## ЛИТЕРАТУРА

1. O'Bryan H.M. Phase Relations in  $(\text{Pb}, \text{La})\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}$   
J.Amer.Ceram.Soc., 1973, vol.56, N 7, p.385-388.

2. Белов В.В., Вигдорович В.Н., Пожарский Б.Г. Исследование кинетики и механизма образования твердого раствора цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - Деп. в ВИНТИ 9 ноября 1978 г., № 3451-78 Деп.

3. Сегалла А.Г., Белов В.В., Новиков С.Н., Долгая Ж.А., Абросимова В.И. Исследование влияния вакуумного горячего прессования сегнетокерамики ЦТС на ее керамические и электрофизические характеристики. - Тезисы докладов VI межотраслевой конференции по состоянию и перспективам развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезокерамических конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них. Донецк, 1978, с.13.

4. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. III с.

Статья поступила 28 марта 1981 года.



## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ФАЗОВОЙ ПЛАСТИНЫ ИЗ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ

А.Э.Капениекс, М.П.Озолиньш, А.Р.Штернберг  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Изучены факторы, определяющие неоднородность модуляции света электроуправляемой фазовой пластины из сегнетокерамики ЦТСЛ. Показано, что преобладающий вклад в эту неоднородность вносится интерференцией света и неоднородностью внешнего электрического поля.

### В в е д е н и е

Сведения о возможностях применения прозрачной сегнетокерамики в качестве рабочей среды для создания активных элементов оптоэлектронных устройств приводятся во многих публикациях, например, [1-3]. Предполагается главным образом использовать поперечный квадратичный электрооптический эффект в сегнетокерамике состава ЦТСЛ X/65/35 (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном). Настоящий эффект, в частности, применен для создания линейного транспаранта [4] и светотермозащитных очков, выпускаемых промышленностью [5].

Основным активным элементом вышеупомянутых оптоэлектронных устройств является электроуправляемая фазовая пластина (ЭУФП), электрооптические свойства которой характеризуются светопропусканием, полуволновым напряжением, коэффициентом контрастности [2].

Помимо указанных свойств, качество ЭУФП зависит от ее способности не исказить оптическую информацию, определяемую временно-пространственной однородностью фазовой модуляции. Существует ряд причин, вызывающих искажение фазовой модуляции в реальных ЭУФП. Во-первых, оптическая неоднородность, зависящая от приложенного управляющего электрического поля  $E$  и вызывающая рассеяние проходящей через

ЭУФП световой волны. Во-вторых, неоднородность управляющего поля, создаваемая с помощью электродов, преимущественно планарных, конкретных конфигураций. В-третьих, заметно отличающиеся значения электрооптических параметров вследствие появляющихся предположительно из-за инжекции носителей объемного заряда в приэлектродной области. Нельзя также пренебречь влиянием интерференции, проходящей через сегнетокерамическую пластину, и отраженных от поверхностей световых волн, которые при коэффициенте преломления материала  $n = 2,5$  могут иметь заметную амплитуду.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение неоднородности фазовой модуляции линейно-поляризованного монохроматического света при прохождении через реальную ЭУФП из сегнетокерамики ЦТСЛ и определение основных факторов, вносящих вклад в суммарное значение неоднородности фазовой модуляции.

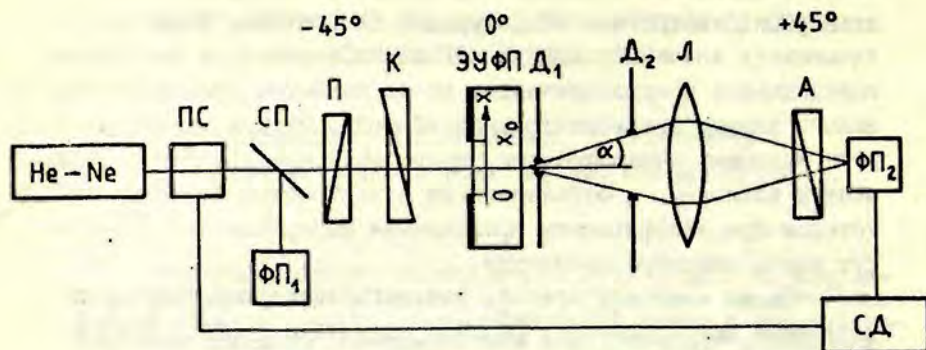
#### Объекты и методика исследований

Прозрачная сегнетокерамика состава ЦТСЛ 10/65/35 была получена из химически соосажденного сырья методом горячего прессования в вакууме с последующей выдержкой на воздухе\*. Образцы имели форму пластин толщиной  $d = 350$  мкм. На образцы вакуумным напылением наносились планарные алкминиевые электроды, образующие зазор  $x_0 = 500$  мкм.

Для исследования ЭУФП помещалась в поляризационно-оптическую систему, состоящую из He-Ne-лазера ЛГ-36, поляризатора, компенсатора Бабиня - Солейла, образца, диафрагмы, линзы, анализатора и фотоприемника ФП-2 (рис.1). Поляризатор и анализатор тщательно устанавливались так, чтобы их оптические оси образовали угол  $45^\circ$  с направлением электрического поля в образце. Интенсивность падающего луча контролировалась при помощи светоделительной пластины и фотоприемника ФП-1.

---

\* Звиргдзе Ю.А., Ливиньш М.Г., Балодис О.Г. Спекание электрооптической сегнетокерамики, см. наст. сб., с.52.



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки.

He-Ne- лазер. ПС - прерыватель света, П - поляризатор, СП - светоделительная пластинка, К - компенсатор Бабине - Солейла, ЭУФП - исследуемая электроуправляемая фазовая пластинка,  $D_1, D_2$  - диафрагмы ( $D_1$  устанавливается непосредственно за ЭУФП), Л - линза, А - анализатор, ФП<sub>1</sub>, ФП<sub>2</sub> - фотоприемники, СД - синхродетектор.

Были проведены следующие измерения:

$$I_1 = I_1(U) \quad \text{при } \delta_0 = 0, \quad (1)$$

$$\chi = I_{\text{мин}} / I_{\text{макс}} = \chi(U, \alpha, D_1, x), \quad (2)$$

$$\delta = \delta(x), \quad (3)$$

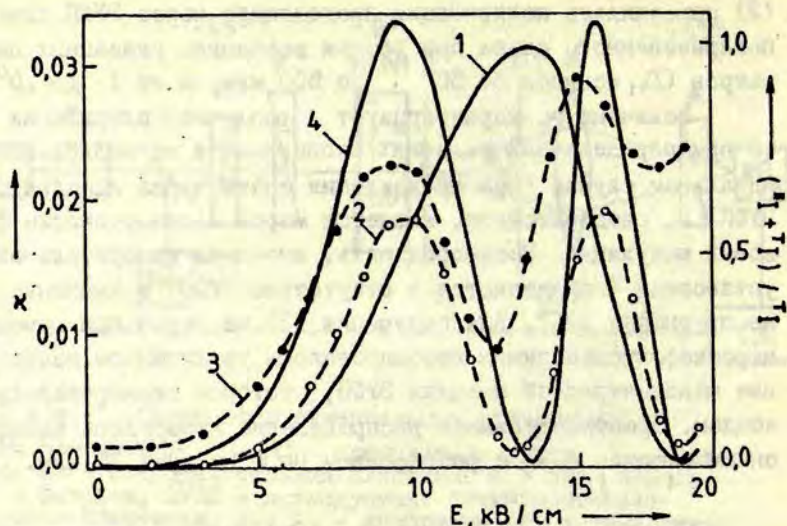
где  $U$  - напряжение на электродах,  $\alpha$  - угловая апертура (рис.1),  $\delta_0$  - разность фаз компенсатора,  $\delta$  - разность фаз ЭУФП,  $D_1$  - диаметр измеряемой области межэлектродного пространства (рис.1),  $x$  - координата измеряемой области в направлении управляющего электрического поля  $E = U / x_0$ ,  $I_{\text{мин}}$  и  $I_{\text{макс}}$  - интенсивность проходящего через поляризационно-оптическую систему света при значениях разности фаз компенсатора  $\delta_0$  и средней разности фаз  $\delta$  ЭУФП:  $\delta_0 = 0$ ;  $\delta_0 + \delta = 0$  и  $\delta_0 + \delta = \pi$ , соответственно. Из зависимости (1) определялись напряжения  $U_{\text{к}\lambda/4}$ , при которых разность фаз ЭУФП соответству-

ет целому числу четвертьволны ( $\delta = k\pi/2$ ). Из зависимости (2) определялась поляризация проходящего через ЭУФП линейно-поляризованного света при разных значениях указанных параметров ( $D_1$  менялся от 50 до 500 мкм,  $\alpha$  от  $1^\circ$  до  $10^\circ$ ).

Величина  $\chi$  характеризует различие поляризации света при определенных условиях эксперимента от поляризации в идеальном случае (при прохождении света через идеальную ЭУФП) и, следовательно, является мерой неоднородности фазовой модуляции. Неоднородность, вносимая измерительной установкой (определяется в отсутствие ЭУФП) в значение  $\chi$  не превышает  $10^{-4}$ . Для получения (3) на экран при помощи короткофокусной линзы проецировалось увеличенное изображение межэлектродной площади ЭУФП, которое сканировалось зондом. Пространственное распределение измерялось компенсационным методом  $\delta(x)$  с разрешением по  $x$  не хуже 30 мкм.

### Результаты и их обсуждение

Зависимость значения  $\chi$  от величины приложенного напряжения  $U$ , определенная на оси симметрии пластины с диаметром измеряемой области  $D_1 = 50$  мкм, показана на рис.2, кривая 2. В таких условиях эксперимента практически исключается влияние неоднородности управляющего электрического поля (рис.3, а). В зависимости от угловой апертуры  $\alpha$  значение  $\chi$  претерпевает некоторое возрастание при увеличении  $\alpha$  от  $0$  до  $2^\circ$ , далее оставаясь практически постоянной. Для однозначности приводятся результаты при значении  $\alpha = 10^\circ$ . Из рис.2, кривая 2 видно, что зависимость  $\chi(U)$  характеризуется периодом с максимумами при  $\delta = (2k+1)\pi/2$  и минимумами при  $\delta = k\pi$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots$ , что можно определить из зависимости  $I(U)$  - рис.2, кривая 1. Значение  $\chi$  в минимумах увеличивается по мере возрастания электрического поля. Предполагается, что вклад  $\chi$  обусловлен в основном двумя факторами: электроуправляющим светорассеянием, зависящим



Р и с. 2. Электрооптические зависимости образца.

1 - зависимость светопропускания  $I_{\perp} / (I_{\perp} + I_{\parallel})$  поляризационно-оптической системы и неоднородности  $\chi$  от внешнего электрического поля  $E$ ; 2 -  $\chi(E)$  при диаметре зонда 50 мкм; 3 -  $\chi(E)$  для всего зонда перед электродами; 4 -  $\chi(E)$  - теоретическая зависимость.

от электрического поля (при  $E = 13,0$  кВ/см, что соответствует  $\delta = \pi$ , дающим 0,001 в значение  $\chi$ ) и интерференцией света в плоско-параллельной пластине.

Для оценки вклада интерференции приведем приближенный расчет на основе формализма Джонса, учитывая взаимодействие прямо проходящего и первого отраженного луча [6]. Для получения вектора напряженностей проходящей световой волны (составляющие  $E_{\perp}, E_{\parallel}$ ) умножаем вектор напряженностей падающей волны (модуль вектора  $E_0$ ) на матрицы Джонса образца, компенсатора и анализатора:

$$\begin{bmatrix} E_{\perp} \\ E_{\parallel} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-i\delta_0} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{-i\delta} + R^2 e^{-3i\delta} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sqrt{2}/2 \\ \sqrt{2}/2 \end{bmatrix} E_0, \quad (4)$$

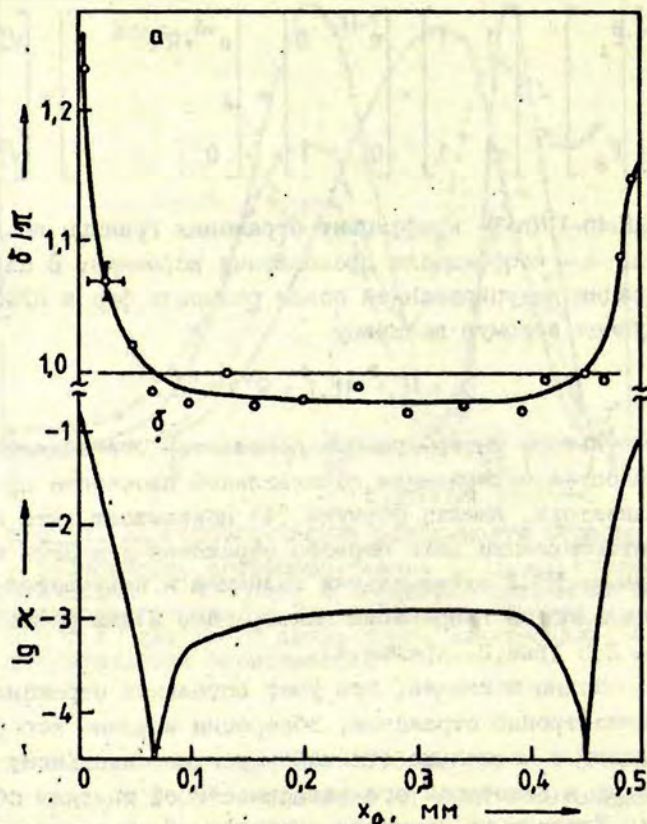
где  $R=(n-1)/(n+1)$  - коэффициент отражения границы воздух - керамика,  $n$  - коэффициент преломления керамики. В случае компенсации индуцированной полем разности фаз в ЭУФП  $\delta_0 = -\delta$  получаем искомую величину

$$\chi = |E_{\perp}|^2 + |E_{\parallel}|^2 = R^4 \sin^2 \delta. \quad (5)$$

В результате интерференции появляется составляющая света с плоскостью поляризации параллельной плоскости пропускания анализатора. Анализ формулы (4) показывает, что при учете в интерференции лишь первого отражения для ЭУФП из сегнетокерамики ЦТСЛ максимальная величина  $\chi$  получается при четвертьволновом напряжении на образце, и она равна 0,0335 при  $n = 2,5$  (рис.2, кривая 4).

Можно показать, что учет остальных отражений, а также анизотропии отражения, абсорбции и длины когерентности приводит к несколько отличающемуся максимальному значению  $\chi$ , а также к некоторой его зависимости от толщины образца.

Увеличение диаметра диафрагмы  $D_1$  влечет за собой возрастание значения  $\chi$  из-за влияния неоднородности электрического поля в ЭУФП [7]. На рис.2, кривая 3 показана зависимость  $\chi(U)$  для всего зазора размером 0,5x1 мм между планарными электродами. Учитывая, что вклад интерференционных эффектов существенно не меняется, о чем свидетельствует лишь небольшое изменение амплитуды периодической составляющей, из разности значений  $\chi(U)$  в минимумах кривых 2 и 3 можно судить о вкладе, внесенном в  $\chi$  неоднородностью электрического поля.



Р и с. 3. Пространственное распределение фазового сдвига  $\delta$  и рассчитанного значения  $\lg \chi$  в зависимости от  $x$  при  $E = 14 \text{ кВ/см}$ .

Прямой линией показано среднее значение фазового сдвига.

При  $E = 14$  кВ/см это составляет 0,008. Вклад можно также оценить, исходя из экспериментально определяемого пространственного распределения разности фаз  $\delta(x)$  в ЭУФП (см. рис.3,а). Находя минимум для  $\int_0^{x_0} \sin^2 1/2[\delta(x)-\delta_0] dx$ , получаем пространственное распределение вклада неоднородности  $\delta(x)$  в  $x$ , а также его среднее значение - 0,006, что в пределах погрешности эксперимента хорошо согласуется с результатом, показанным на рис.2. Увеличение значения  $x$  при  $E = 0$  по сравнению с измеренным значением при  $\Delta_1 = 50$  мкм может быть вызвано инжекцией носителей в приэлектродные области. Более подробное исследование данного эффекта возможно с использованием предложенной нами методики [8].

### В ы в о д ы

В настоящей работе исследована неоднородность фазовой модуляции реальной ЭУФП из сегнетокерамики ЦТСН и определены основные факторы, дающие вклад в неоднородность. Ими являются: интерференция прямопроходящего и отраженных от поверхностей пластины лучей света, неоднородность управляющего электрического поля в ЭУФП с планарными электродами и электроуправляемое светорассеяние.

Вклад, связанный с эффектом интерференции, имеет периодическую зависимость от электрического поля. Максимумы и минимумы соответствуют разности фаз ЭУФП равным нечетным и четным числам четвертьволн. Неоднородность, обусловленная двумя последними факторами, возрастает с увеличением электрического поля. Вклад упомянутых трех факторов в значение  $x$ , являющейся мерой неоднородности фазовой модуляции, составляет 0,02; 0,006 и 0,001, соответственно, при разности фазы ЭУФП равной четвертьволне. Эффект интерференции для ЭУФП, используемых в режиме светового затвора, где требуемая разность фаз равна полуволне, менее значителен, поскольку выполняются условия интерференционного минимума.



В заключение авторы выражают благодарность Ю.Котлерису за активное участие при обсуждении результатов эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Land C.E., Thacher S.D., Haertling G.H. *Electrooptic Ceramics*. - *Appl.Solid State Sci.*, 1974, vol.4, p.137-233.
2. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики (обзор). - В кн.: *Электрооптическая сегнетокерамика*. Рига, 1977, с.5-104: (Изд. Латв.ун-та.)
3. Компанец И.Н. Управляемые транспаранты. - *Зарубежн. радиоэлектроника*, 1977, № 4, с.46-76.
4. Laguna G.R. *PLZT Linear Array Page Composers*. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.10, N 1-4, p.35-39.
5. *Session 10. PLZT Goggles*. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.27, p.173-202.
6. Джерард А., Берч Дж.М. Введение в матричную оптику. М., 1978, 344 с.
7. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Ауза В.А. и др. Распределение электрического поля в электрооптическом модуляторе света с планарными электродами. - *Учен. зап. Латв. ун-та*, 1975, т.235, с.247-277.
8. Капениекс А.Э. Определение матрицы Мюллера прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСЛ в поперечном электрическом поле. - *Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук*, 1980, № 6, с.61-65.

Статья поступила 15 мая 1981 года.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ТИТАНАТА СВИНЦА

М.Ж.Фреймане, В.А.Гаевска  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Обсуждены особенности получения образцов чистого титаната свинца с использованием специального метода упаковки. Полученные образцы имеют повышенные значения плотности ( $7,95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) и пониженную открытую пористость (1-2%). Их микроструктура состоит из кристаллитов размером 5-7 мкм.

## В в е д е н и е

Титанат свинца является сегнетоэлектриком со структурой перовскита с высокой температурой Кюри ( $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), большой спонтанной поляризацией ( $\sim 75 \text{ мкЛ} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и большой спонтанной деформацией, которая в керамике вызывает внутренние механические напряжения [1]. Несмотря на то, что титанат свинца входит в состав ряда твердых растворов (например, известных керамик ЦТС, ЦТСЛ), широко используемых в качестве эффективных пьезоэлектрических и электрооптических материалов, керамика чистого титаната свинца, полученная по обычной технологии изготовления [2,3], не находит применения из-за вышеупомянутой слабой механической прочности и высокой электропроводимости.

Следовательно, керамические и диэлектрические свойства титаната свинца изучены значительно меньше, чем физико-химические свойства других сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. Трудности получения образцов поликристаллического титаната свинца с достаточно хорошими физико-механическими свойствами объясняются термической диссоциацией материала при высоких температурах ( $> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Данные по технологии изготовления образцов поликристаллического титаната свинца, приведенные в работах [2,4], противоречивы и недостаточны для уверенного получения керамики с повторяющимися свойствами.

В настоящее время известно, что введением небольших количеств (0,5-10 мас.%) некоторых добавок ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , стекла,  $\text{GeO}_2$ ) [5,6] удается получить относительно хорошо спеченные образцы. Эти добавки уменьшают спонтанную деформацию или способствуют сохранению малого размера зерен. Однако и таким образом полученные образцы часто характеризуются большим разбросом значений керамических и диэлектрических свойств.

#### Методика и обсуждение результатов

Для приготовления образцов использовали следующие исходные материалы: окись свинца  $\text{PbO}$  марки ос.ч. 5-3 и окись титана  $\text{TiO}_2$  марки ос.ч. 5-2.

Известно, что многие свойства титаната свинца зависят от содержания примесей в исходных материалах. Методом инструментального нейтронно-активационного анализа, измеряя спектры облученных образцов и эталонов полупроводниковым  $\text{Ge}(\text{Li})\gamma$ -спектрометром (объем детектора  $30 \text{ см}^3$ ) с 1024-канальным анализатором амплитуд [7], и методом эмиссионно-спектрального анализа (кварцевый спектрограф ИСП-28) был проведен общий качественный и количественный анализ  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Полученные результаты даны в таблицах 1 и 2. Несомненно, часть определенных примесных элементов из-за малой концентрации не окажет влияния на свойства конечного продукта. Однако степень влияния каждой конкретной примеси неизвестна, и это обязывает следить за концентрацией всех примесных элементов, переходя от одной партии исходных материалов к другой. На основе полученных результатов (табл. 1 и 2) можно сделать вывод, что разброс этих концентраций в разных партиях исходных материалов может привести к отсут-

Т а б л и ц а I

Содержание примесных элементов в PbO, определенное инструментальным нейтронно-активационным анализом (1 мас.%)

Элемент	PbO		
	ос.ч.5-3 партия 3	ос.ч. 5-3 партия 12	ос.ч. 5-3 партия 7
Ca	$7 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Ni	<u><math>6,3 \cdot 10^{-5}</math></u>	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$
Cr	<u><math>5,8 \cdot 10^{-5}</math></u>	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$	<u><math>20 \cdot 10^{-4}</math></u>	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Al	$0,9 \cdot 10^{-4}$	<u><math>3,5 \cdot 10^{-4}</math></u>	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Na	$0,3 \cdot 10^{-4}$	<u><math>1,2 \cdot 10^{-4}</math></u>	$4,3 \cdot 10^{-4}$
Sr	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$
Zn	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Sc	$1,0 \cdot 10^{-4}$	<u><math>2,5 \cdot 10^{-4}</math></u>	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Mn	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
V	$0,2 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,1 \cdot 10^{-5}$
Se	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$
Ag	$0,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Br	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Co	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$
Sb	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	<u><math>1,5 \cdot 10^{-4}</math></u>
Cs	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	<u><math>2,7 \cdot 10^{-7}</math></u>
Au	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$	<u><math>2,3 \cdot 10^{-7}</math></u>
Ta	$0,3 \cdot 10^{-7}$	<u><math>8,0 \cdot 10^{-7}</math></u>	<u><math>0,3 \cdot 10^{-7}</math></u>
Sa	$0,6 \cdot 10^{-6}$	<u><math>1,7 \cdot 10^{-6}</math></u>	$1,6 \cdot 10^{-6}$

П р и м е ч а н и е. Подчеркнутые количества содержания примесных элементов Ni, Cr, Si, Al, Sc, Sb, Au, Ta в соответствующих партиях сильно отличаются от количества указанных примесных элементов в других партиях исходных материалов. Ошибки измерений интервала концентраций элементов 2-3%.

Т а б л и ц а 2

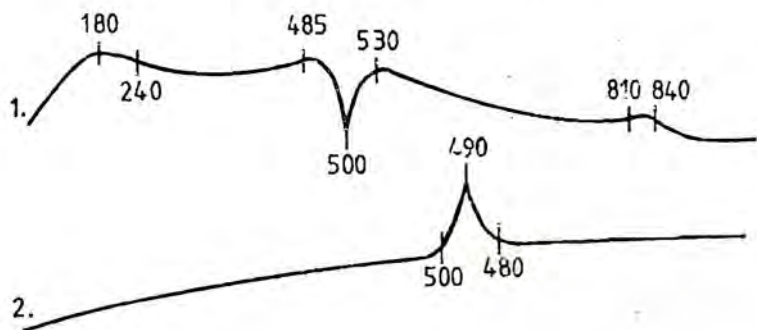
Содержание примесных элементов в  $TiO_2$ , определенное эмиссионно-спектральным анализом (мас.%)

Элемент	$TiO_2$		
	ос.ч. 5-2 партия I	ос.ч. 5-2 партия 2	ос.ч. 5-2 партия 8
Fe	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Na		$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
V	$9,8 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Sb	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Ta	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$

ствию повторяемости при изготовлении сегнетокерамики и, следовательно, препятствовать отработке оптимальных условий технологического процесса.

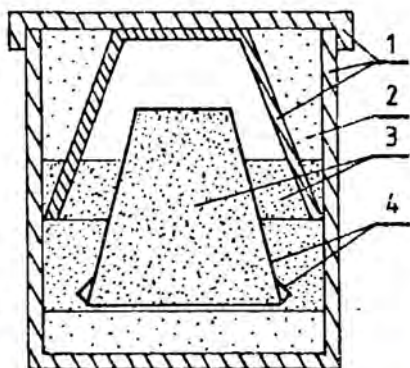
Синтез образцов титаната свинца проводили по обычной технологии изготовления керамики [2,3]. Гомогенизация осуществлялась в яшмовых шаровых мельницах в среде этилового спирта. Сушка шликера проходила по возможности быстрее во избежание расслоения компонентов, имеющих различный удельный вес. Для выбора оптимальных условий синтеза и определения температуры фазового перехода были использованы данные дифференциально-термического анализа (рис.1). Дифференциально-термический анализ проводился с помощью дериватографа системы "Паулик" в интервале температур от комнатной до  $1040^\circ C$ . Точность определения изменения массы 1-2%. Скорость нагревания 10 град/мин, навеска 0,5 г. Эталонном служила прокаленная окись алюминия.

Из анализа эндо- и экзотермических эффектов на термограмме нагревания следует, что титанат свинца начинает образовываться в результате твердофазной реакции между  $PbO$  и  $TiO_2$  выше  $240^\circ C$ , а уже при температурах  $485-530^\circ C$  реакция



Р и с. 1. Дифференциально-термические термограммы образца титаната свинца:

1 - нагревания (скорость 10 град/мин); 2 - охлаждения.



Р и с. 2. Метод упаковки для синтеза титаната свинца:

1 - корундовые тигли; 2 - окись алюминия; 3 - синтезируемый материал; 4 - платиновые тигль и подставка.

доходит до полного завершения. Незначительный пик при 840 °С характеризует плавление свободной PbO (см. рис. 1). Аномалии при 500 °С на термограмме нагревания и 490 °С на термограмме охлаждения (см. рис. 1) обуславливаются фазовым переходом [8].

Шихту титаната свинца нагревали до температуры 850 °С и выдерживали до 24 часа. Это обеспечило полное завершение реакции образования титаната свинца. Для уменьшения потерь PbO синтез материала производили специальным методом упаковки (рис. 2).

Синтезируемый материал помещался в платиновый тигль. Свободное пространство между платиновым и корундовым тиг-

лями заполнялось засыпкой (99 мас.% титаната свинца, 1 мас.% окиси алюминия). В процессе нагрева из синтезируемого титаната свинца и засыпки испарялась  $PbO$ , создавая атмосферу, обогащенную парами  $PbO$ . При некоторой температуре достигалось динамическое равновесие, т.е. количество улетучивающейся  $PbO$  из синтезируемого материала равнялось количеству  $PbO$ , диффундируемой из засыпки в синтезируемый материал. В этом случае потери  $PbO$  из синтезируемого материала не превышали 1 мас.%.

При обжиге образцов титаната свинца употреблялся аналогичный метод упаковки (см. рис.2), однако засыпка содержала 90 мас.%  $PbTiO_3$  и 10 мас.%  $Al_2O_3$ . Исследования показали, что такая композиция засыпки легко диссоциирует при высоких температурах с выделением  $PbO$  и в то же время не спекается с образцами.

В табл.3 приведены технологические и керамические свойства образцов чистого и модифицированного различными добавками титаната свинца (литературные и экспериментальные данные). Образцы получены в оптимальных технологических условиях.

На рис.3 представлены зависимости объемной плотности  $\rho$  и открытой пористости  $P_{от}$  керамики титаната свинца от температуры обжига и времени выдержки. Сопоставляя эти результаты, выявилось, что более качественной является керамика титаната свинца, обжиг которой проводился при температуре 1200 °С с последующей выдержкой в течение часа. При дальнейшем понижении или повышении температуры обжига свойства керамики ухудшаются.

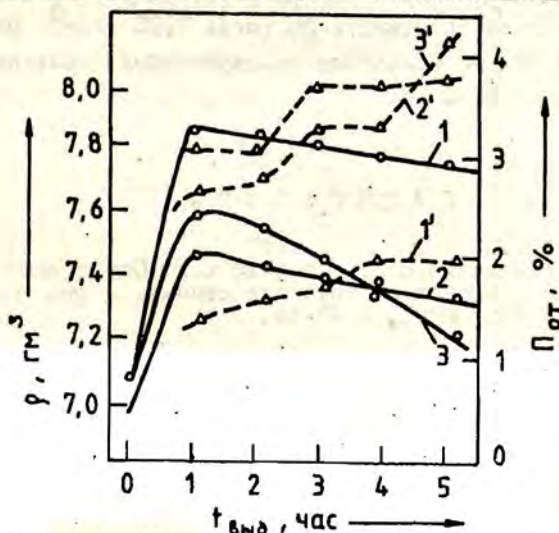
Проведенный рентгенофазовый анализ указал на существование при комнатной температуре тетрагонально-искаженной ячейки типа перовскита и на практическое отсутствие в материале свободной  $PbO$  (< 1%). Рентгенофазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки проводились с помощью дифрактометра ДРОН-2.

Тепловое расширение измерялось дифференциальным кварцевым dilatометром. Математическая обработка  $\Delta l / l(T)$  приво-

Таблица 3

Технологические и керамические свойства образцов чистого и модифицированного титаната свинца

Свойства	Режим синтеза		Режим обжига		Потери свинца, мас. %	Керамические свойства		Лит.
	температура, °C	время выдержки, час	температура, °C	время выдержки, час		плотность, г/см <sup>3</sup>	пористость, %	
PbTiO <sub>3</sub>	850	8-10	1100	8-10	I	7,85-7,9	2	[9]
	850	24	1200	I	I	7,95	1-2	[5]
PbTiO <sub>3</sub> + 0,5% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850	28					6,0	[10]
	850	24	1200	I	I	7,5	4,4	[5]
PbTiO <sub>3</sub> + 0,5% BaF <sub>2</sub>	850	28						
	850	24	1200	5	I	7,8	2,0	[5]
PbTiO <sub>3</sub> + 1,0% GeO <sub>2</sub>	850	28						
	850	24	1100	I		7,54	1,1	[5]



Р и с. 3 Изменение объемной плотности (кривые 1, 2, 3) и открытой пористости (кривые 1', 2', 3') образцов чистого титаната свинца в зависимости от длительности выдержки при температурах обжига 1200, 1140 и 1220 °C (кривые 1, 1', 2, 2' и 3, 3', соответственно).



дит к температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  и позволяет определить характерные параметры фазового перехода, в частности, температуру фазового перехода ( $T_c = 482,6^\circ\text{C}$ ).

Микрофотографии поверхности образцов титаната свинца, полученных после термического травления при  $T = 1100^\circ\text{C}$  (10 мин) показывают, что они состоят из относительно плотно упакованных кристаллитов размером 5-7 мкм. Открытая пористость, определенная оптическим микроскопом ОИ-12 с использованием точечного анализа, не превышает 2%.

### В ы в о д ы

1. Применяемый способ упаковки при синтезе и обжиге показал возможность получения образцов чистого поликристаллического титаната свинца с хорошей механической прочностью.

2. Образцы титаната свинца показали улучшенные керамические свойства (плотность достигла  $7,95 \text{ г}\cdot\text{см}^3$ , открытая пористость 1-2%) по сравнению со свойствами, приведенными в литературе [9,10].

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гавриляченко В.Г., Фесенко Э.Г. Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле титаната свинца. - Физ. твердого тела, 1970, т.12, вып.5, с.47-49.

2. Глозман И.А. Пьезокерамика. М., 1967. 288 с.

3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 335 с.

4. Shirane G., Hoshino S. On the Phase Transition in Lead Titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1951, vol.6, N 2, p.265-269.

5. Фреймане М.Ж., Калване А.И., Цируле О.А., и др. Синтез и исследование свойств твердых растворов в системе  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ . - В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Свердловск, 1978, ч.1, с.201.

6. Дидковская О.С., Климов В.В., Веневцев Ю.Н. Влияние германия на структуру и свойства сегнетоэлектрика  $PbTiO_3$ . - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т.5, вып.1, с.157-159.

7. Попова И.Л., Пелекис З.Э., Брантс А.Э. Исследование накопления примесей в окисях свинца и магния методом нейтронно-активационного анализа при помоле их в яшмовых мельницах. - Изв.АН ЛатвССР, 1977. № 3, с.3-7.

8. Шварц Е.М., Гроскауфман А.Я. Что происходит с веществом при нагревании? Рига, 1973, 40 с.

9. Феронов А.Д., Кулешев В.В., Дудкевич В.П. и др. Свойства плотной химически чистой керамики  $PbTiO_3$ . - Ж. техн.физ., 1980, т.50, вып.3, с.621-623.

10. Гольцов Ю.И., Белова Л.А., Загоруйко Т.Д. и др. Синтез, получение поликристаллических образцов титаната свинца и их электрические свойства. - В кн.: Кристаллизация и свойства кристаллов. Новочеркасск, 1975, вып.2, с.41-46.

Статья поступила 25 марта 1981 года.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ МИКРОРЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

Р.Р.Лалсиньш, З.Б.Заянчковский  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Методом микрорентгеновского анализа установлена количественная взаимосвязь между распределением интенсивностей характеристических рентгеновских линий и технологией изготовления керамических твердых растворов состава  $(\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{0,85})\text{TiO}_3$  и  $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ba}_{0,55})\text{TiO}_3$ . Выявлены оптимальные технологические параметры изготовления данных керамик.

Одним из путей улучшения физических свойств сегнето-керамических материалов является целенаправленный выбор технологического режима их изготовления [1]. Такую цель преследует и микрорентгеновский анализ, позволяющий судить об однородности распределения химических элементов в исследуемых сегнетокерамических образцах [2,3]. Нами проводились измерения интенсивностей характеристических рентгеновских линий титана, стронция, бария и свинца в образцах состава  $(\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{0,85})\text{TiO}_3$  и  $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ba}_{0,55})\text{TiO}_3$  и была установлена взаимосвязь между распределением интенсивностей характеристических рентгеновских линий химических элементов в образцах и технологией изготовления сегнетокерамики. Сделана попытка выразить эту взаимосвязь в количественном виде.

Рентгеновский микроанализатор MAP-2<sup>+</sup> позволяет определить интенсивность характеристических рентгеновских линий любых химических элементов, входящих в состав исследуемых сегнетоэлектрических материалов, кроме кислорода [4,5]. В данном случае определены распределения интенсивностей линий  $\text{PbL}\alpha, \text{I}$ ,  $\text{TiK}\alpha, \text{III}$ ,  $\text{SrK}\alpha, \text{I}$  и  $\text{BaL}\alpha, \text{I}$ . Измерения были прове-

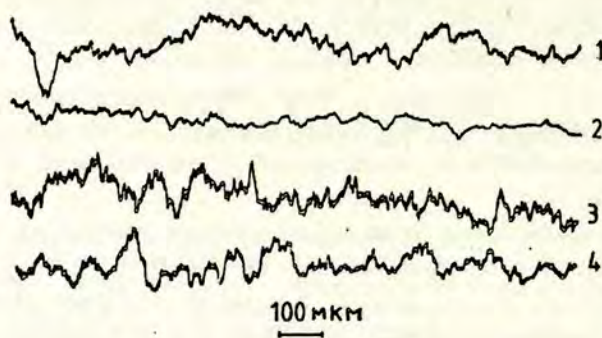
дены методом счета импульсов, т.е. электронным лучем облучался участок поверхности образца и импульсным счетчиком фиксировалось число импульсов характеристического рентгеновского излучения. Под интенсивностью рентгеновской линии в данном случае понимается среднее число импульсов в момент времени. Образец находился в непрерывном равномерном движении, таким образом электронный луч диаметром ~2 мкм сканировался прямолинейно по исследуемой поверхности на протяжении 500 мкм.

Образцы были изготовлены по обычной технологии изготовления керамики одноразовым или двухразовым синтезом при температурах от 1240 до 1380 °С и времени выдержки от 0,5 до 3 часов в упаковке из окиси циркония, окиси алюминия и сырой массы такого же состава как и образец. Непосредственно перед началом исследования поверхность образцов шлифовали, полировали и в вакууме покрывали слоем углерода.

Установлено влияние температуры синтеза и режима синтеза, а также вида упаковки. Кривые распределения интенсивностей в зависимости от технологического процесса изготовления образцов состава  $(\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{0,85})\text{TiO}_3$  показывают, что более равномерное распределение свинца, бария и титана для данного состава достигается, проведением синтеза один раз при температуре 1350 °С, используя в виде упаковки сырую массу состава образца.

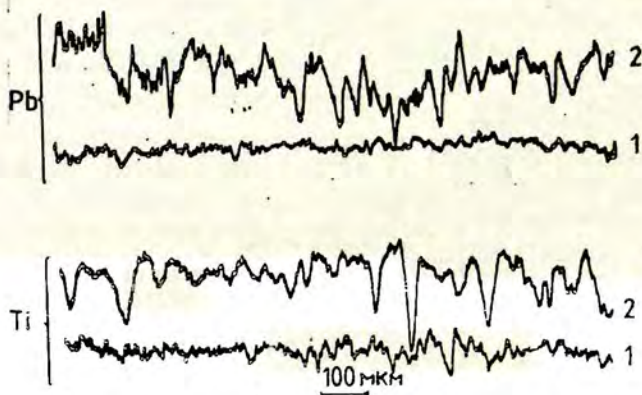
Сравнение образцов состава  $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ba}_{0,55})\text{TiO}_3$ , изготовленных по обычной технологии при температуре обжига 1450, 1480 и 1500 °С с различными временами выдержки, показывает, что равномерность распределения титана и бария несколько улучшается с повышением температуры и увеличением времени синтеза. Экспериментально полученные распределения интенсивностей указанных элементов показывают места с повышенной концентрацией одного элемента и дефицитом другого, причиной чему могут быть непрореагировавшие частицы шихты.

Распределение интенсивностей характеристических рентгеновских линий имеет чрезвычайно сложный характер, и объективная оценка его очень затруднена. Основная причина



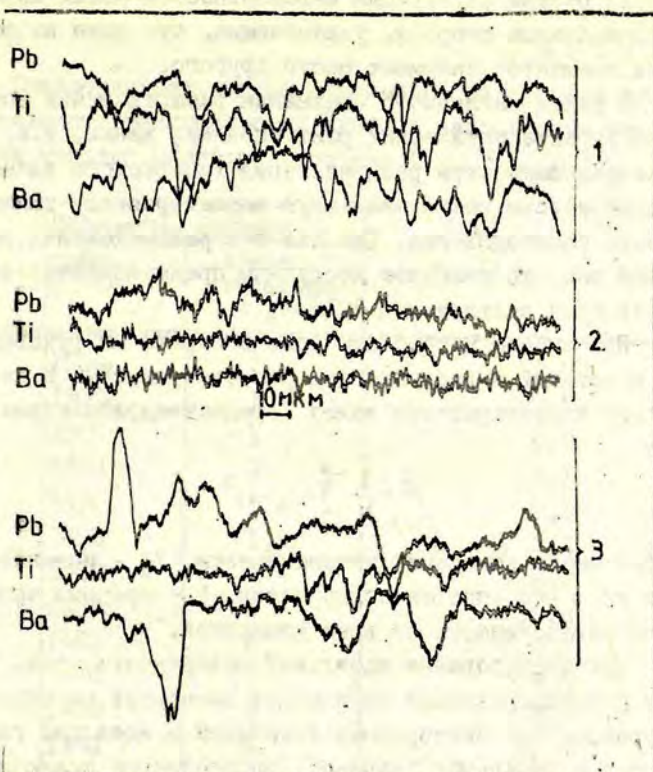
Р и с. 1. Влияние температуры синтеза на равномерность распределения титана в образце.

1 - при 1380 °С; 2 - при 1350 °С; 3 - при 1320 °С; 4 - при 1240 °С.



Р и с. 2. Влияние режима синтеза на равномерность распределения свинца и титана в образце.

1 - одноразовый синтез; 2 - двухразовый.



Р и с. 3. Влияние вида упаковки на равномерность распределения свинца, бария и титана в керамическом образце  $(Pb_{0,15}Ba_{0,85})TiO_3$  ;

1 -  $Al_2O_3$  ; 2 - масса исходного состава ; 3 -  $ZrO_2$  .

флуктуаций связана с неравномерностью распределения химических элементов, входящих в состав образцов. При рассмотрении графического изображения распределения интенсивностей характеристических рентгеновских линий указанных элементов можно выделить два случая, представляющих наибольший интерес:

1) резкие флуктуации интенсивностей обеих линий в одну сторону, что отражает отсутствие диспропорции концентраций обоих анализируемых элементов в данном месте;

2) резкие флуктуации интенсивностей обеих линий в противоположные стороны, указывающие, что один из анализируемых элементов занимает место другого.

В целях наглядного сравнения распределения интенсивностей характеристических рентгеновских линий, т.е. для оценки равномерности распределения химического элемента необходимо ввести некую численную характеристику каждого отдельного распределения. Так как эти распределения имеют сложный вид, то наиболее доступным представляется их описание методами статистики [6,7].

При выборе математического аппарата мы руководствовались простотой и доступностью расчетов на ЭВМ. В качестве основной характеристики взято среднеквадратическое отклонение

$$\bar{i}^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (I_n - \bar{I})^2,$$

где  $N$  - число измерений интенсивности,  $I_n$  - интенсивность линии от  $n$ -го участка поверхности,  $\bar{I}$  - средняя арифметическая интенсивность от всех измерений.

При исследовании идеальной поверхности, т.е. поверхности с распределением химических элементов на молекулярном уровне, без посторонних включений и идеально гладкой,  $\bar{i}^2$  имеет минимальное значение, определяемое исключительно экспериментальной ошибкой.

В табл. I представлены численные характеристики распределения Ва в образцах состава  $(Sr_{0,45}Ba_{0,55})TiO_3$  в зависимости от режима синтеза. Следует отметить, что вышеупомянутые величины для образцов, изготовленных в одном режиме, находятся в хорошем согласии. Видно, что наиболее качественные по распределению элемента Ва образцы получены при более высоких температурах синтеза и более длительной выдержке, что в полной мере согласуется с представлениями о диффузионной природе формирования структуры керамики.

График распределения интенсивностей характеристических рентгеновских линий можно использовать для оценки

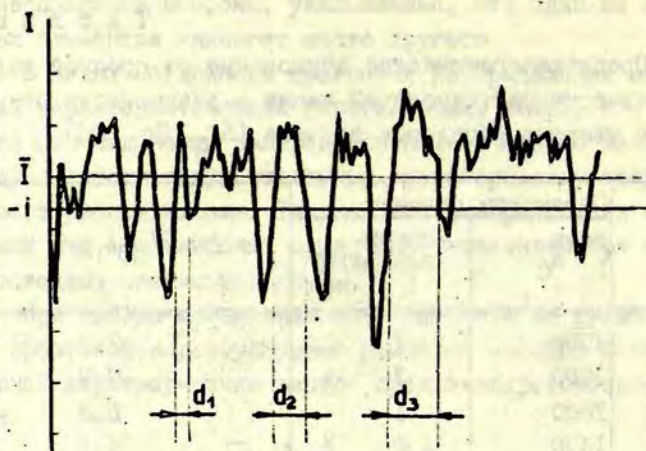
Таблица I

Среднеквадратическое отклонение от средней величины интенсивности рентгеновской линии в зависимости от режима синтеза твердых растворов состава  $(Sr_{0,45}Ba_{0,55})TiO_3$

№ образца	Параметры синтеза		$\bar{i}^2 \cdot 10^4$
	температура, °C	время выдержки, час	
I	1500	1	2,7
2	1500	1	7,7
3	1500	1	8,8
4	1490	2	4,1
5	1490	0,5	8,5
6	1490	1,5	2,2
7	1480	2	16,7
8	1480	3	13,4
9	1480	3	9,2
10	1470	1	18,0
11	1470	2	57,9
12	1470	2	34,7
13	1470	2	163
14	1470	2	95,2
15	1450	2	22,3
16	1450	2	17,3
17	1450	3	10,2

размеров зерен в изучаемых образцах. Для этого на расстоянии  $-\bar{i}$  от  $\bar{i}$  проводится линия, параллельная оси абсцисс. Идентифицируя расстояние между пересечениями с линией интенсивности с линейным размером зерна, можно вычислить средний размер зерен для образца (рис.4). Часть полученных таким образом результатов приведена в табл.2, в которой





Р и с. 4. Определение линейных размеров зерен рентгеновским микроанализатором.

$\bar{I}$  - средняя арифметическая интенсивность рентгеновских линий от всех измерений;  $-i$  - среднее отклонение;  $d_{1,2,3}$  - диаметры зерен.

Т а б л и ц а 2

Размеры зерен керамического образца состава  $(Sr_{0,45}Ba_{0,55})TiO_3$ , измеренные с помощью рентгеновского микроанализатора и оптического микроскопа

№ образца	Размеры зерен						$d/d'$
	$d$ мкм			$d'$ мкм			
	мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.	
1	2	66	26	6	30	16	1,6
2	4	100	33	14	46	24	1,4
3	6	120	32	5	52	30	1,1
4	5	60	35	13	80	33	1,1
5	10	96	30	8	62	27	1,1
6	18	88	32	8	52	25	1,1
7	15	70	62	8	52	30	2,0
8	6	100	47	8	30	25	1,8

П р и м е ч а н и е.  $d$  - диаметр зерен, измеренный с помощью рентгеновского микроанализатора;  $d'$  - оптического микроскопа.

для сравнения даются также сведения о размерах зерен, полученных методом оптической микроскопии для тех же образцов. Как видно, полученные рентгеновским методом численные значения имеют тенденцию к завышению примерно на 25%. Объясняется это тем, что диаметр электронного луча может превысить размеры границы зерна.

### В ы в о д ы

Из полученных результатов по распределению интенсивностей характеристических рентгеновских линий для сегнето-керамических образцов следует:

1) более равномерное распределение свинца, бария и титана в образцах состава  $(\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{0,85})\text{TiO}_3$  наблюдается при одноразовом синтезе при температуре  $1350^\circ\text{C}$  с использованием упаковки сырой массы состава образца;

2) увеличивая температуру и время синтеза образцов состава  $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ba}_{0,55})\text{TiO}_3$ , достигается более равномерное распределение бария и стронция (см. табл. I).

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Окадзак К. Технологии керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.
2. Хариман Ж.Г., Дедегкаев Т.Т. Микрорентгеноспектральные исследования влияния методов получения твердого раствора  $\text{Ba}_{0,52}\text{Sb}_{1,48}\text{Te}_3$  на его неоднородность. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т.13, № 7, с.1206-1209.
3. Заславский А.И., Лейкина Б.Б., Дедегкаев Т.Т. Исследование концентрационных неоднородностей в твердых растворах титаната бария. - Электронная техника, 1969, Сер. I4, В.Н.(20), с.83-88.
4. Бирке Л.С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. М., 1966. 218 с.

5. Болтовец Н.С., Конников С.Г. Исследование полупроводникового стекла методом рентгеноспектрального анализа. - Электронная техника. Сер. "Материалы". 6, 1976, вып.7, с.98-100.

6. Акио Исоя, Коити Некедзима. Анализ неоднородных пробных образцов электронным зондирующим микроанализатором. - Бунсеки Кики, 1970, т.10, № 5, с.324-333. (Перевод с японского № 186/75, Б.Е.Васильев)

7. Гарцман К.Г., Дедегкаев Т.Т. Использование математической статистики при обработке результатов исследования однородности твердых растворов методом рентгеноспектрального микроанализа. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., 1978, с.23-27.

Статья поступила 18 февраля 1981 года.

О КОРРЕКТНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДАЗ. Б. Заянчковский  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проанализировано влияние условий проведения опыта на кинетические параметры химического превращения при помощи учета явления теплопередачи. Показана возможность более строгого подхода к эксперименту с использованием дериватографического метода путем подбора соответствующих условий для проведения опыта.

Дериватографы различных конструкций в настоящее время нашли широкое применение при изучении кинетики химических превращений. Экспериментально получаемая дериватограмма содержит временные зависимости ряда величин, по которым можно определить кинетические параметры реакции; важнейшими из них являются энергия активации  $E$  и скачок энтальпии  $\Delta H$ . Естественно считать, что эти параметры характерны для определенного химического превращения, однако сравнивая литературные данные, видна иная картина. Например, экспериментально определенная энергия активации разложения карбоната кальция колеблется от 19 до 96 ккал/мол [1-8]. Такое расхождение, наблюдаемое и для большинства других химических превращений, привело даже к мнению об отсутствии возможности экспериментального определения энергии активации [9].

Проведенные нами опыты по разложению карбонатов, а также данные других авторов [2, 6, 10-13] дают основание считать, что протекание химического превращения сильно зависит от условий проведения опыта, а именно от скорости линейного нагрева, навески, размера частиц исследуемого материала и

даже от формы и размера тигля. Следовательно, при математической обработке дериватограмм необходимо учитывать условия проведения опыта. Этому и посвящена данная работа.

Исследуемое вещество в течение опыта занимает определенный объем в тигле, в то же время температура измеряется в одной точке (в большинстве случаев термомпара находится в контакте с тиглем, фиксируя таким образом температуру тигля), следовательно, было бы неправильно принимать данную температуру за температуру всего вещества. Температура любой частицы или микрообласти вещества зависит от ее расстояния до источника тепла и величины коэффициента теплопроводности. В наиболее простом случае, т.е. если в рассматриваемом объеме нет локальных источников или поглотителей тепла, а коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость и плотность вещества не зависят от температуры, то распространение теплоты описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \Delta T, \quad (1)$$

где  $a^2$  - отношение коэффициента теплопроводности вещества к его удельной теплоемкости и плотности. К уравнению (1) следует приписать начальные условия

$$T \Big|_{t=0} = T_H, \quad (2)$$

где  $T_H$  - температура начала опыта и граничные условия

$$T \Big|_S = T_H + \gamma t, \quad (3)$$

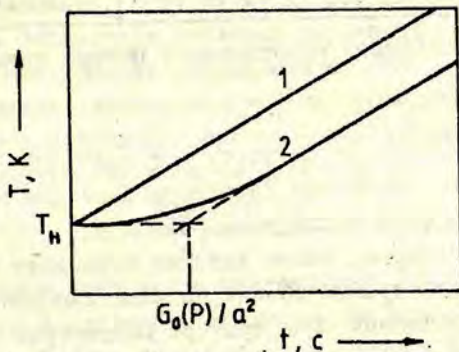
где  $\gamma$  - скорость линейного нагрева.

Поверхность  $S$  исследуемого объема обусловлена формой и размером тигля, а также степенью заполнения тигля веществом. Решение задачи (1-3) не представляет трудностей [14], и можно показать, что при любой форме и размерах исследуемого объема решение имеет вид

$$T = T_H + \gamma t - \gamma \frac{G(P, t)}{a^2}, \quad (4)$$

где  $G(P, t)$  - функция, зависящая от координат  $P$ , характеризующих расположение частицы или микрообласти вещества в исследуемом объеме, и от времени. Аналитический вид функции зависит от формы исследуемого объема.

На рисунке показаны временные зависимости экспериментально фиксируемой температуры (кривая 1) и температуры в точке с координатами  $P$  (кривая 2). Для объяснения хода кривой 2 рассмотрим первое приближение функции  $G(P, t)$



$P$  и  $s$ . Кривые временных зависимостей температур.

1 - экспериментально определяемая, 2 - в точке с координатами  $P$  исследуемого вещества.

$$G(P, t) \approx G_0(P) \left( 1 - e^{-\frac{\pi^2 a^2}{l^2} t} \right), \quad (5)$$

где  $l$  - линейные размеры исследуемого объема. Нетрудно заметить, что при условии  $t \gg l^2 / (\pi^2 a^2)$  экспоненциальный член в выражении (5) практически равен нулю и  $G(P, t) = G_0(P)$ , а выражение (4) принимает вид

$$T = T_n + \gamma t - \gamma \frac{G_0(P)}{a^2}. \quad (6)$$

У большинства веществ в твердой фазе коэффициент  $a^2$  имеет значение около  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, однако у непрессованных порош-

## Т а б л и ц а

Разность температур  $\Delta T$  между поверхностью исследуемого объема и центром его симметрии

Форма объема, заполненного веществом	$G_0^* / a^2, \text{ см}^2$	$\Delta T$ при $\gamma = 0,2 \text{ K/s}$ $a^2 = 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{с}$
Шар ( $r = 0,5 \text{ см}$ )	0,051	100
Куб ( $l = 1 \text{ см}$ )	0,070	140

\*  $G_0$  рассчитано относительно центра симметрии.

ков из тех же материалов  $a^2$  достигает значений  $10^{-4}$ - $10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ . В таблице собраны численные характеристики для некоторых наиболее простых форм исследуемых объемов.

Возникает вопрос, какое влияние оказывает градиент температуры в исследуемом объеме на кинетические параметры химического превращения. Для примера рассмотрим зависимость степени превращения от температуры, по которой можно определить энергию активации. Так как экспериментально фиксируемая температура  $T_3$  меняется по линейному закону, то температура любой частицы или микрообласти вещества будет описываться выражением

$$T = T_3 - \gamma \frac{G(P, t)}{a^2} \quad (7)$$

и если степень превращения во всех местах исследуемого объема обусловлена одним и тем же законом  $\alpha = \alpha(T)$ , то степень превращения для всего объема будет

$$\alpha(T_3) = \frac{1}{V_0} \iiint_V V(P) \alpha \left( T_3 - \gamma \frac{G(P, t)}{a^2} \right) dP, \quad (8)$$

где  $V_0$  - объем всего вещества,  $V(P)$  - объем частицы или микрообласти вещества с координатами  $P$ . Так как энергия

активации определяется из экспериментально получаемой зависимости  $\alpha = \alpha(T_2)$ , то согласно выражению (8) энергия активации зависит от скорости линейного нагрева, от коэффициента  $a^2$ , который в свою очередь зависит от коэффициента теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности вещества и от функции  $G(P, t)$ , обусловленной формой и размером тигля и навеской.

Таким образом, показано, что даже наиболее простой учет теплопроводности позволяет объяснить влияние условий проведения опыта на величину кинетических параметров химического превращения. В то же время методика определения кинетических параметров согласно выражению (8) резко осложняется и не мыслима без использования ЭВМ. Другая возможность устранения влияния условий на проведение опыта заключается в более корректном подборе этих условий, а именно следует добиваться выполнения неравенства

$$t \gg \frac{G(P, t)}{a^2} \quad (9)$$

Для этого необходимо знать теплоемкость, коэффициент теплопроводности и плотность исследуемого вещества, а также найти функцию  $G(P, t)$ , характеризующую форму тигля и степень его заполнения веществом. Практически выполнения условия (9) можно добиться, например, путем изменения степени измельчения вещества (меняется плотность и коэффициент теплопроводности) или путем подбора формы тигля (меняется значение функции  $G(P, t)$ ).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. - Nature, 1964, vol.201, p.88-89.

2. Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии. - Ж.неорг.химии, 1968, т.13, с.3174-3178



3. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. - Analytical Chem., 1957, vol.29, p.1702-1706.

4. Пилюян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термogravиметрический методы определения энергий активации процессов диссоциации. - Ж.неорг.химии, 1967, т.12, с.602-604.

5. Šplíchal J., Škramovský S., Goll J. A Stathomographic and Kinetic Investigation of the Thermal Decomposition of Lime-Stone. - Coll.Czech.chem.commun., 1937, vol.9, p.302-314.

6. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. - М., 1964. 197 с.

7. Freeman E.S., Carroll B. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. - J.Phys.Chem., 1958, vol.62, p.394-397.

8. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. - М., 1969. 342 с.

9. Garn P.D. Kinetics Parameters. - J.Therm.Analysis, 1978, vol.13, p.571-593.

10. Логвиненко В.А., Николаев А.В. Твердофазные термически активированные превращения координационных соединений. - Изв.сиб.отд.АН СССР.Сер.хим., 1977, т. , с.99-103.

11. Saugier M.T., Noailly M., Cohen-Adad R. etc. Equilibres Solide Liquide Vapeur ou Systeme Binaire  $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . - J.Ther.Analysis, 1977, vol.11, p.87-100

12. Fevre A., Murat M., Comel C. Analyse Theoretique des Lois Cinetiques Couramment Utilisees en Thermoanalyse pour Letude des Reactions Solid-Gas. - J.Therm.Analysis, 1977, vol.12, p.429-447.

13. Oswald H.R., Wiedemann H.G. Factors Influencing Thermoanalytical Curves. -J.Therm.Analysis, 1977, vol.12, p.147-168.

14. Riekstīņš E. Matemātiskās fizikas metodes. R., 1969, 622 lpp.

Статья поступила 23 марта 1981 года.

РЕЗОНАНСНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИКИ  
УПЛОТНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Т.Перро

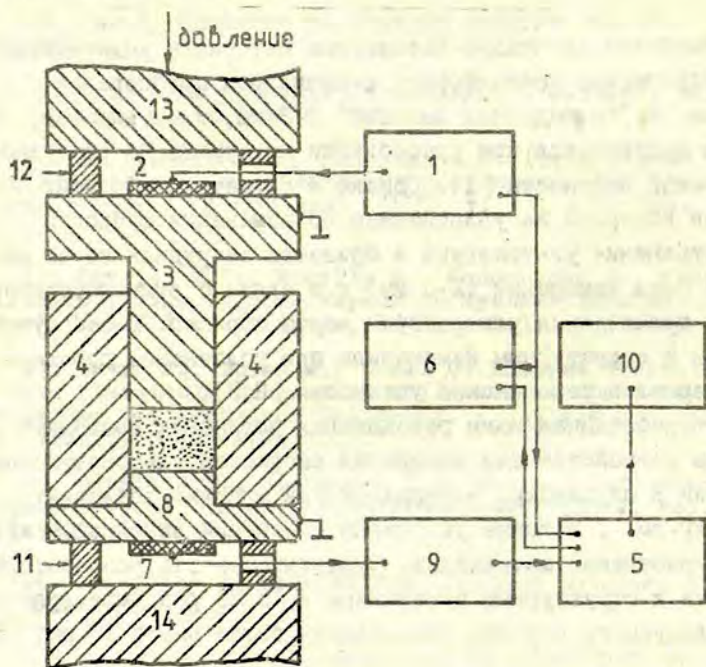
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

По изменению спектра акустических резонансов брикета из порошкового материала, помещенного в пресс-форму под давлением до  $600 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ , можно судить о кинетике уплотнения брикета и об оптимальном давлении, при котором происходит гомогенное уплотнение всего образца. Этой установкой определяется спектр резонансных частот самого брикета, а не только резонансные частоты всей пресс-формы. Резонансная установка пригодна для проведения экспресс-исследований при выборе оптимальных давлений холодного изостатического прессования в лабораториях и цехах керамического синтеза.

Наиболее однородно порошковые материалы уплотняются в цилиндрических пресс-формах с диаметром прессования 10–15 мм, и "приведенной высотой" 2–3 мм, т.е. высотой, которая достигается при прессовании материала до рентгенографической плотности [1]. Однако в брикетах небольших размеров контроль за уплотнением по изменению скорости распространения ультразвука в брикетах затруднен из-за небольшой базы измерений (2–3 мм) и в связи с этим небольшого времени прохождения ультразвука через образец. Более чувствительны к структурным изменениям при уплотнении порошковых материалов резонансные установки [2,3].

Разработанная нами резонансная установка позволяет заменить устройства для измерения скоростей ультразвуковых колебаний в порошковых материалах при высоких давлениях до  $600 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ , а также установки измерений линейной усадки при уплотнении материалов. Чувствительность резонансной установки к структурным изменениям в 15–20 раз выше, расход исследуемого порошка уменьшается более чем в 10 раз [4].

Блок-схема описываемой установки для определения кинетики структурообразования брикета изображена на рис. I. К свипп-генератору электрических колебаний (XI - 27) I подключен прикрепленный к верхнему пуансону 3 возбудитель акустических колебаний 2, пресс-форма центрируется кольцом 4. Для отображения резонансных спектров акустических колебаний использован индикатор 5 с электронно-лучевой трубкой и двухкоординатный самопишущий потенциометр ПДС-021 6. Приемник акустических колебаний - пьезоуп из поляризованной сегнетокерамики 7, прикрепленный к нижнему пуансону 8, соединен через широкополосный усилитель 9 с ПДС-021 6 и индикатором 5, к которому подключен частотомер 10. Кроме того, установка содержит защитные кольца 11 и 12, через которые при помощи пуансонов 13 и 14 подается давление от гидравлического прессы.



Р и с. I. Блок-схема резонансной установки для определения кинетики уплотнения порошковых материалов.

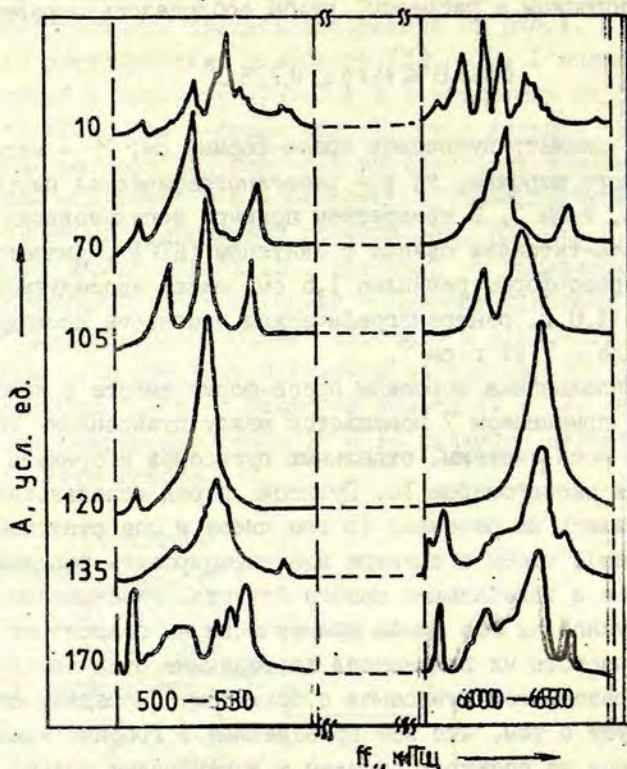
Для проведения испытаний пресс-форму наполняют исследуемым порошком с расчетом, чтобы соблюдалось неравенство:

$$0,157 D^2 \leq M / \rho \leq 0,235 D^2, \quad (I)$$

где  $D$  - диаметр пуансонов пресс-формы, см;  $M$  - масса исследуемого порошка, г;  $\rho$  - рентгенографическая плотность порошка, г·см<sup>-2</sup>. В конкретном примере использовался порошок цирконата-титаната свинца с лантаном (ЦТСЛ), диаметр пуансонов пресс-формы равнялся 1,5 см, масса исследуемого порошка - 4,0 г, рентгенографическая плотность исследуемого материала - 7,91 г·см<sup>-3</sup>.

Наполненная порошком пресс-форма вместе с возбудителем 2 и приемником 7 помещается между пуансонами. Точные частоты всей системы, отдельных пуансонов и брикета определяются частотомером 10. Пуансоны перед использованием испытывались на резонанс (в том числе и под статическим давлением), чтобы в спектре идентифицировать резонансы, не связанные с колебаниями самого брикета. Резонансные явления в пуансонах без пробы практически не зависят от давления, а частоты их резонансов по величине отличаются от частот резонансов пуансонов с брикетом. Последнее свидетельствует о том, что все приведенные в графике изменения максимумов на спектрах связаны с изменениями только в брикете. Смена картины спектра резонансных максимумов (рис.2) характеризует изменение состояния порошкового материала под статическим давлением. Следует отметить, что из-за низкой интенсивности вводимых ультразвуковых колебаний ультразвуковые волны являются только средством диагностики состояния брикета, а не средством влияния на него.

Спектры резонансных колебаний на рис.2 получены при давлении на исследуемый порошок (цифры у кривых указывают средние значения давления в кг·см<sup>-2</sup>). С увеличением статической нагрузки резонансные частоты брикетов повышаются; при больших давлениях появляются неупругие изменения в брикетах: необратимые (пластические) видоизменения, трещи-



Р и с. 2. Спектры акустических резонансов брикета данного порошка (ЦТСЛ), уплотненного при различных давлениях.  $120 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$  - оптимальный вариант давления.

ны, некомпенсированные внутренние механические напряжения и т.п. Значительное упрощение спектра при  $\sim 120\text{--}150 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$  свидетельствует о гомогенном уплотнении всего брикета.

Таким образом, наблюдая изменения спектра акустических резонансов при холодном прессовании брикетов, оператор на экране индикатора может определить нужные пределы приложенной статической нагрузки для порошкового материала конкретного состава.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Царева Н.В. Распространение упругих волн в песке. - Изв.АН СССР. Сер.геофиз., 1966, № 9, с.1046-1047.

2. Спасская И.А. Исследование кинетики вибрационного уплотнения сыпучих материалов. - Автореф.дис.на соиск.учен. степени канд.физ.-мат.наук. М., 1970. 17 с.

3. Кузянов В.Г. Изостатическое прессование порошковых материалов. - Обзоры по электронной технике. Сер.6. Материалы, 1976, вып.11, с.4-11.

4. Колесников А.Е. Ультразвуковые измерения. М., 1970. 238 с.

Статья поступила 19 марта 1981 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ 9/65/35  
МЕТОДОМ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИГ.С.Либертс, В.И.Димза  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованием восстановленных и невосстановленных образцов керамики ЦТСЛ 9/65/35 установлено, что интенсивность второй гармоники, указывающая на локальное понижение симметрии в центросимметричной структуре керамики, зависит от степени восстановления. Обнаружено, что в высокотемпературной области сигнал второй гармоники подчиняется закону энергии активации.

Интенсивно развивающиеся в последние годы исследования фазовых переходов в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ), позволяют говорить о существенном влиянии дефектов решетки на процесс таких переходов [1,2]. Естественно ожидать, что искажение структурного каркаса перовскитов - кислородных октаэдров, вызванное примесными ионами, вакансиями или нестехиометрией, должно понижать локальную симметрию в параэлектрической фазе. Одним из наиболее эффективных подходов к изучению влияния дефектов на полярное упорядочение в сегнетоэлектриках заключается в выявлении запрещенных макросимметрией полярных свойств в параэлектрической фазе, которая в сегнетоэлектриках типа перовскита обычно является центросимметричной.

Для определения локальных искажений кубической фазы керамики ЦТСЛ 9/65/35 нами был применен чувствительный метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Способом восстановления кислорода в исследованных образцах варьировали относительную концентрацию вакансий в подрешетке кислорода.

Температурную зависимость интенсивности второй гармоники  $I_{2\omega}$  в керамике ЦТСЛ 9/65/35 мы измеряли с помощью установки с неодимовым лазером ЛТИПЧ-7 на АИГ с модуляцией добротности и двухканальной системы стробоскопического счета фотонов [3]. Образцы находились в термостате, поэтому измерения могли проводиться на воздухе при температуре 20-700 °С и скорости нагрева или охлаждения 1-20 град/мин. Оптическую плотность образцов мы определяли автоматическим спектрофотометром "Бекман Акта-3".

Восстановление образцов керамики ЦТСЛ 9/65/35 проводилось в специальной установке для отжига в вакууме при следующем режиме: вакуум  $10^{-4}$  торр, время выдержки 1,5 часа, температура выдержки менялась (700 и 800 °С). Перед восстановлением образцы имели толщину около 3 мм; после восстановления их шлифовали и полировали с обеих сторон до толщины 500, 300 и 200 мкм. Степень восстановления контролировалась путем измерения оптической плотности образцов различной толщины, кроме того, оптическое качество керамических пластин проверялось с помощью микроскопа.

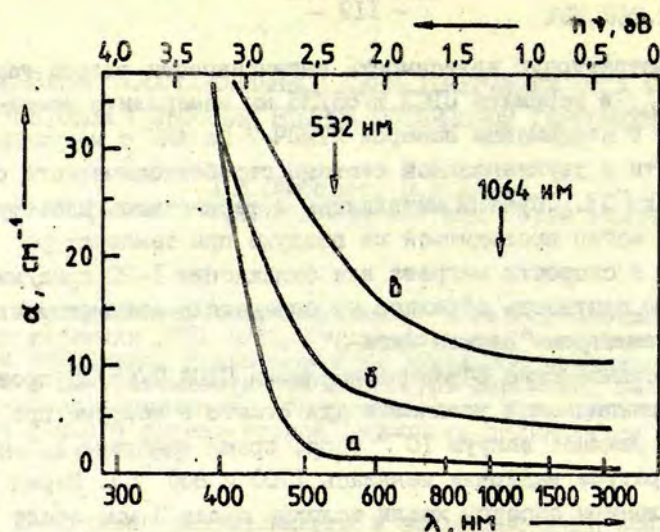
Как видно по спектральным зависимостям коэффициента поглощения  $\alpha$  для восстановленных и невосстановленных образцов (рис.1), в области длин волн излучения лазера ( $\lambda=1064$  нм) и второй оптической гармоники ( $\lambda=532$  нм) кривые имеют пологий характер без каких-либо экстремумов.

Типичные температурные зависимости интенсивности второй оптической гармоники восстановленных и невосстановленных образцов керамики ЦТСЛ 9/65/35 сходны (см.рис.2).

Температурные зависимости сигнала второй оптической гармоники всех образцов характеризуются следующими общими закономерностями:

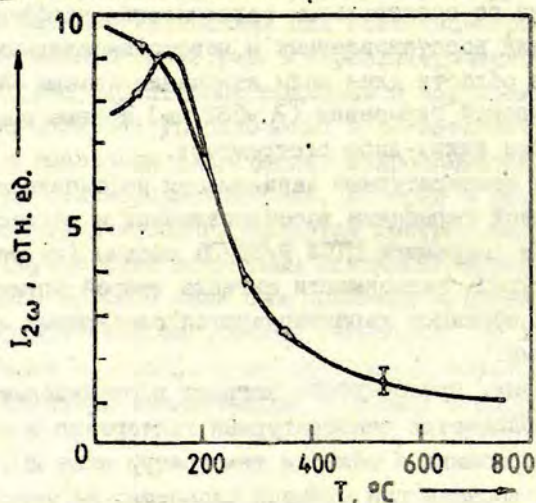
- во-первых, при скорости нагрева и охлаждения около 15 град/мин наблюдается температурный гистерезис интенсивности второй гармоники в области температур ниже 200 °С, который слабее выражен при меньших скоростях нагрева или охлаждения;





Р и с. 1. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  керамики ЦТСЛ 9/65/35 от длины волны излучения.

а - невосстановленная керамика; б - восстановленная при 700 °С; в - восстановленная при 800 °С. Измерения проведены при 20 °С.

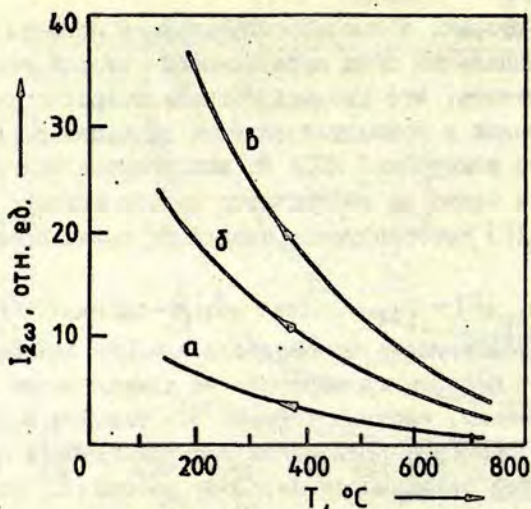


Р и с. 2. Интенсивность второй оптической гармоники  $I_{2\omega}$  невосстановленной керамики ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от температуры.

- во-вторых, в высокотемпературной области наблюдается экспоненциальный спад интенсивности второй гармоники. Следует отметить, что уровень сигнала второй гармоники в восстановленных и невосстановленных образцах различен. Ввиду того, что в керамике ЦТСЛ не выполняются условия синхронизма [4], а также не наблюдаются полосы Мейкера [5], для анализа  $I_{2\omega}(T)$  воспользуемся следующим выражением:

$$I_{2\omega}(T) \sim (\alpha_2 - \alpha_1)^{-1} [\exp(-2\alpha_1 x) - \exp(-\alpha_2 x)] d^2(T) I_{\omega}^2(I)$$

где  $I_{\omega}$  - интенсивность основного излучения лазера,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - коэффициенты поглощения керамики на длинах волны лазера и второй гармоники, соответственно,  $x$  - толщина образца,  $d(T)$  - эффективное значение нелинейной восприимчивости материала. На основе этой зависимости авторами работы [5] было показано, что эффект генерации второй оптической гармоники в керамике ЦТСЛ является объемным эффектом, что также подтверждается проведенными нами экспериментами. Предполагая, что поглощение на длинах волн более 500 нм мало зависит от температуры, а также учитывая относительно высокие скорости нагрева и охлаждения образцов (по сравнению с временем выдержки и охлаждения при восстановлении), можно ввести коррекцию для  $I_{2\omega}(T)$  на поглощение согласно (1); это позволяет в первом приближении оценить температурную зависимость эффективной нелинейной восприимчивости. Корректированные кривые  $I_{2\omega}(T)$  для исследованных образцов керамики ЦТСЛ 9/65/35 даны на рис.3. Из приведенных кривых видно, что по мере увеличения степени восстановления образцов соответственно увеличивается также и эффективная нелинейная восприимчивость (или нормированная  $I_{2\omega}(T)$  на рис.3). Последнее, вероятно, связано с увеличением числа областей с нецентросимметричной структурой, образовавшихся в процессе восстановления, т.е. в результате образования вакансий в подрешетке кислорода и вызванных ими искажений идеальной решетки перовскита. Предполагается, что понижение локальной симметрии из-за наличия вакансий не является статическим явлением и в первом приближении может носить релакса-



Р и с. 3. Характер температурной зависимости интенсивности второй оптической гармоники керамики ЦТСЛ 9/65/35 с учетом поправки на поглощение (в отн.ед.).

а - невосстановленная керамика; б - восстановленная при 700 °С; в - восстановленная при 800 °С.

ционный характер [6,7]. При таком подходе подразумевается, что релаксируют ионы, не занимающие идеальные позиции в решетке. Кроме того, как предполагается [5], основной вклад в локальную поляризацию вносится ионами лантана и релаксацией ионов кислорода на вакансии в подрешетке А. При рассмотрении явления локальной поляризации уместно ввести понятие когерентного смещения ионов, которые образуют зародыши полярной фазы - кластеры [6]. Для их описания удобна активационная модель, развитая в работах [8,9], которая применена для анализа результатов по генерации второй оптической гармоники в параэлектрической фазе ряда сегнетоэлектриков со структурой перовскита [3] и, в частности, предсказывает экспоненциальный спад числа полярных областей при высоких температурах.

Полученные нами данные по генерации второй оптической гармоники в ЦТСЛ 9/65/35 позволяют утверждать, что, во-первых, кислородные вакансии, которые наиболее вероятно образуются в процессе восстановления, существенно увеличивают число областей - зародышей с нецентросимметричной структурой, во-вторых, в широком температурном интервале полученное из выражения (I) число таких областей подчиняется экспоненциальному закону.

Оказывается, что показатели экспонент (по данным рис.3) в виде энергии активации для всех исследованных образцов близки по своему численному значению и составляют примерно 0,1 эВ. Это позволяет сделать предположение, что в процессе восстановления керамики ЦТСЛ 9/65/35 осуществляется накопление одного типа дефектов - вакансий кислорода (см. кривые б, в). Однако при восстановлении вероятна возможность образования дефектов также в других подрешетках, на что указывают одинаковые численные значения энергии активации и для восстановленной, и для невосстановленной керамики ЦТСЛ. В этой связи в будущем следует провести комплексные эксперименты по изучению типа дефектов в керамике ЦТСЛ, что позволит более полно использовать возможности чувствительной методики генерации второй оптической гармоники.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Meitzler A.H. Structural Transformations Occasioned by Crystallographic Shear in PLZT and  $TiO_2$  Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.11, p.503-510.
2. Jonker G.H., Juarez R., Burggraaf A.J. etc. Diffuse Phase Transitions in  $(Pb,Ba)(Zr,Ti)O_3$  and  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ . - *Ferroelectrics*, 1980, vol.24, p.293-296.
3. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ. - В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с.78-89.

4. Либертс Г.В., Стефанович С.Д. Генерация второй оптической гармоники в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.199-207.

5. Betzler K., Baerle D. Second-Harmonic Generation in "Cubic" PLZT Ceramics. - Appl.Phys., 1979, vol.18, p.271-274.

6. Reinecke I.L., Ngai K.L. Disorder in Ferroelectrics: Relaxation Effects. - Ferroelectrics, 1977, vol.16, p.85-87.

7. Levanyuk A.P., Sigov A.S., Sobyenin A.A. The Influence of Defects on the Properties of Solids Near Phase Transition Points. - Ferroelectrics, 1980, vol.24, p.61-66.

8. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1964, т.28, № 4, с.649-652.

9. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235, с.5-43.

Статья поступила 23 марта 1981 года.

РАЗМЫТЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
В МОНОКРИСТАЛЛЕ  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$

П.П.Капостиньш, Д.В.Звиргзде, Т.В.Крузина \*

Г.В.Либертс, Ю.А.Звиргздс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

\* Днепропетровский государственный университет

Исследованы изменения структуры, диэлектрической проницаемости на частотах 0,07; 1; 5; 10; 50 и 200 кГц и генерация второй оптической гармоники в монокристалле  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ . Обнаружено два фазовых перехода: из кубической фазы в тетрагональную при  $520 \pm 5$  °С, затем - в ромбоэдрическую при  $260 \pm 5$  °С. Установлена взаимосвязь между изменениями структуры и диэлектрической проницаемостью.

В в е д е н и е

Сегнетоэлектрик  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  также имеет структуру перовскита [1,2], как и модельные кристаллы титаната бария и магнониобата свинца. При размытом сегнетоэлектрическом фазовом переходе в магнониобате свинца [3], как и при четком сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле титаната бария [4], наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости, а при достаточно высоких частотах измерительного поля максимум диэлектрической проницаемости сдвинут выше температурной области сосуществования фаз в обоих указанных кристаллах [5]. Поэтому представляет интерес исследовать структурные превращения и выявить возможность наблюдения подобных явлений в структурном аналоге - титанате натрия-висмута  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ .

Полученные ранее данные о дилатометрических, диэлектрических свойствах [1] и проведенное изучение структуры

при комнатной температуре [2] не позволили создать достаточно ясного представления о последовательных фазовых переходах в этом соединении, не говоря уже о выявлении взаимосвязи структурных изменений и диэлектрических особенностей. Поэтому авторами впервые была предпринята попытка детального исследования титаната натрия-висмута при высоких температурах для определения характера изменений кристаллической решетки при фазовых переходах.

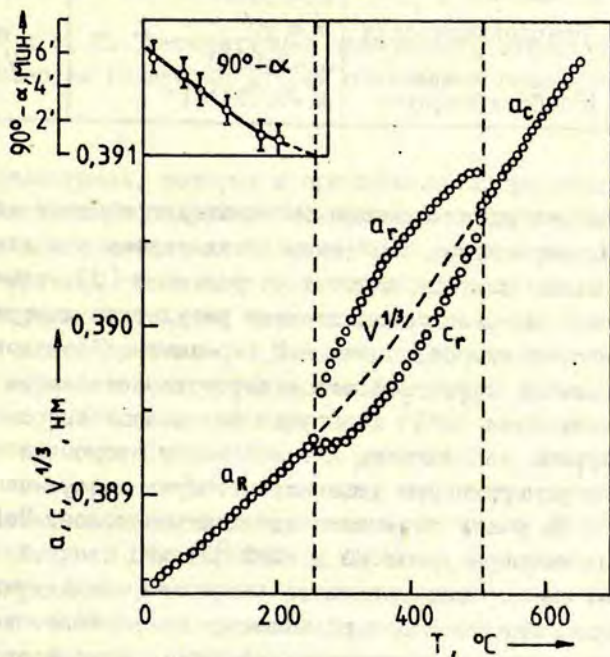
### М е т о д и к а

Рентгеноструктурные измерения мы проводили дифрактометром ДРОН-2 с термостатом в режиме охлаждения. Выбрали наиболее интенсивные и чувствительные к искажениям решетки максимумы 400 и 004 при  $\theta \sim 67^\circ$  ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) и максимумы 222 и  $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$  при  $\theta \sim 54^\circ$  ( $\text{FeK}_\alpha$ -излучение). Для разложения максимумов сложного вида использовали усовершенствованный вариант программы [6] для ЭВМ. Относительная ошибка определения параметров 0,005%. Интервал температур 20-650 °C, точность стабилизации  $\pm 0,02$  °C, скорость охлаждения 1,5 град/мин. Диэлектрические и структурные свойства измеряли одновременно. Диэлектрическую проницаемость определяли мостовым методом на измерительной установке SWM 3-2 на частотах 0,07; 1,5; 10; 50 и 200 кГц в слабом электрическом поле - 1 В/см. Относительная ошибка менее 3%. Шаг по температуре 1-2,5 °C.

Были исследованы монокристаллы  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$ , выращенные методом Чохральского. Образцы определенной ориентации мы вырезали из выращенной були, шлифовали и полировали до размеров  $6 \cdot 4 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Для снятия механических напряжений их прогревали в течение трех часов при температуре 800 °C с последующим медленным охлаждением. Затем поверхность монокристалла стравливали в кипящей ортофосфорной кислоте.

Результаты и обсуждение

На основе структурных исследований впервые было установлено существование двух структурных фазовых переходов (рис. I): из кубической фазы в тетрагональную при температуре  $520 \pm 5$  °С и далее - при  $260 \pm 5$  °С в ромбоэдрическую без изменения объема кристаллической ячейки (в пределах точности эксперимента). Низкая точность определения температуры фазовых переходов обусловлена малостью искажения. В тетрагональной фазе отношение  $c/a$  меняется в пределах от 1 до



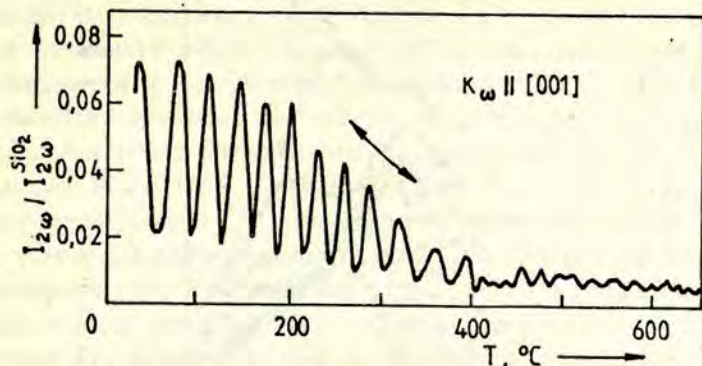
Р и с. I. Температурная зависимость параметров ячейки и ромбоэдрического угла ( $90^\circ - \alpha$ ) для монокристалла  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  в режиме охлаждения.



I,002. Угол  $\alpha$  в ромбоэдрической фазе по мере охлаждения монотонно уменьшается и при 20 °С достигает значения  $\alpha = 89^{\circ}54' \pm 1'$ . Размеры и объем ячейки в различных модификациях приведены в таблице:

Температура, °С	Симметрия	Размеры ячейки, Å	Объем ячейки, Å <sup>3</sup>
600	Кубическая	$a=3,9128 \pm 0,0002$ ,	$V=59,90$
400	Тетрагональная	$c=3,9057 \pm 0,0003$ , $a=3,9004$ -"-	$V=59,42$
200	Псевдокубическая	$a_K=3,8911$ $\alpha \approx 90^{\circ}$	$V=58,91$
20		Ромбоэдрическая $a_p=3,8848$ $\alpha=89^{\circ}54' \pm 1'$	$V=58,63$

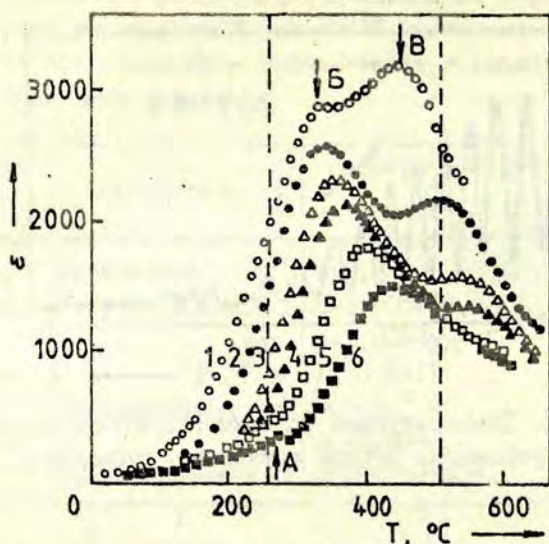
Так как идентификацию сегнетоэлектрических или анти-сегнетоэлектрических свойств по диэлектрическим данным, как видно, нельзя считать однозначно решенной [8], нами была предпринята попытка дополнить эти результаты измерениями интенсивности второй оптической гармоники. Исследования проводились по известной методике; установка имела чувствительность около  $10^{-4}$  от эталонного кварцевого сигнала. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники измеряли при условии, что луч лазера направлен по оси с. На рис.2 отчетливо наблюдаются полосы Мейкера в интервале температур от 20 до 400 °С, что, с одной стороны, указывает на хорошее оптическое качество исследуемых монокристаллов. Однако в поляризационном микроскопе отчетливо наблюдается доменная структура. А это, с другой стороны, должно приводить к сильному размытию или исчезновению полос Мейкера. Такое противоречие устраняется, если предполагать, что наблюдаемые домены в титанате натрия-висмута при отсутствии электрического поля являются доменами анти-



Р и с. 2. Температурная зависимость относительной интенсивности генерации второй оптической гармоники.

сегнетоэлектрика, которые в принципе не могут обеспечить пространственную модуляцию поляризации с периодом, близким к длине волны света или большим, чем длина волны света. Низкий уровень сигнала второй гармоники – около десятой доли кварцевого эталона также характерен и для антисегнетоэлектрических кристаллов. Например, для известного антисегнетоэлектрического кристалла ниобата натрия наблюдается сигнал второй оптической гармоники такой же интенсивности. Высокие значения спонтанной поляризации, измеренные по петлям гистерезиса [8], возможно, свидетельствуют лишь об индуцированном сегнетоэлектрическом состоянии в титанате натрия-висмута. В материалах с высокими значениями спонтанной поляризации, как правило, наблюдаются и высокие значения нелинейной диэлектрической восприимчивости, однако в случае исследованного кристалла последнее свойство не наблюдается.

Температурная зависимость сигнала второй гармоники (см.рис.2) также указывает на размытый характер фазового перехода из нецентросимметричного состояния в центросимметричное при  $\sim 300-400$  °C.



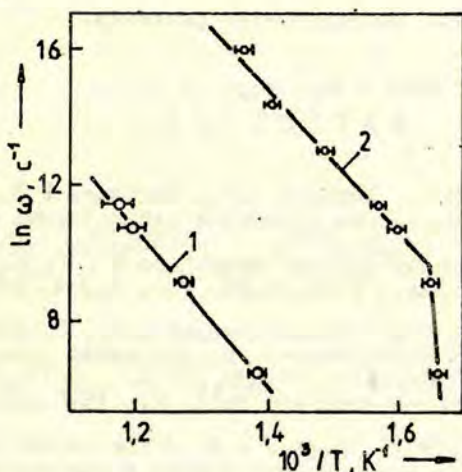
Р и с. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  на частотах:  
 1 - 0,07; 2 - 1,0; 3 - 5; 4 - 10; 5 - 20; 6 - 200 кГц.

В то же время удвоение элементарной ячейки и появление сверхструктурных линий, характерных для антисегнетоэлектрического состояния, не удалось обнаружить \*.

Аналогично соединению магнониобата свинца в титанате натрия-висмута ярко выражена дисперсия диэлектрических свойств: положение максимумов диэлектрической проницаемости на температурной шкале сильно зависит от частоты (рис.3) Экспериментальные данные показывают, что для так называемых размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов максимумы диэлектрической проницаемости при достаточно высоких

\* На основе представлений о существовании антисегнетоэлектрического состояния также трудно понять существование значительной дисперсии диэлектрической проницаемости, описанной ниже.

частотах сильно сдвинуты в сторону верхних температур по отношению к температурной области структурного превращения. При понижении частоты сдвиг уменьшается. Похожее явление наблюдается и в случае магнониобата свинца, только трудно установить интервал температур структурного превращения [5]. Сдвиг максимума диэлектрической проницаемости линеен в координатах  $\ln \omega = f(1/T_{\text{макс}})$ , где  $\omega = 2\pi f$ , а  $T_{\text{макс}}$  - температура, соответствующая  $\epsilon_{\text{макс}}$ . Аналогичная зависимость была выявлена ранее для магнониобата свинца [3]. Интерес представляет, во-первых, то, что линейная зависимость не нарушается по прохождении через области структурного превращения (рис.4, кривая 1), во-вторых, что по достижении достаточно низкой частоты снижение  $T_{\text{макс}}$  при дальнейшем понижении частоты замедляется или прекращается вообще (см.рис,4, перелом на кривой 2). Это согласуется с выводами работы [5]. По-види-



Р и с. 4. Зависимость  $\ln \omega$  от обратной температуры для максимумов диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

1 - для кубически-тетрагонального; 2 - для тетрагонально-ромбоэдрического фазовых переходов.

тому, время релаксации процессов уже меньше значения обратной измерительной частоты -  $1/\omega$  и процессы поляризации успевают следовать за изменением измерительного поля. Интересно и то обстоятельство, что тетрагонально-ромбоэдрическому фазовому переходу соответствует не один, а два максимума диэлектрической проницаемости (см. стрелку А и Б на рис.3). Максимум при более низкой температуре примерно на порядок меньше, его положение на температурной шкале не зависит от частоты измерительного поля и соответствует структурному превращению.

В области кубически-тетрагонального фазового перехода наблюдается максимум диэлектрической проницаемости (см. стрелку В на рис.3), положение которого на температурной шкале также сильно зависит от частоты. Характер зависимости  $\epsilon(T)$  не согласуется с ранее полученными результатами [8], однако следует отметить, что условия измерения и предыстория образцов в этих экспериментах различна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.В., Калышев А.Г., Веневцев Ю.Н. и др. Рентгеновское определение симметрии элементарных ячеек сегнетоэлектриков  $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$  и  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$  и высокотемпературных фазовых переходов в  $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ . Изв.АН СССР. Сер.физ., 1962, т.25, № 3, с.354-356.
2. Платонов Г.Л., Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. и др. Микроэлектроннографические исследования атомных смещений в сегнетоэлектриках  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$  и  $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ . - В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1975, вып.6, с.46-61.
3. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации магнониобата свинца в диапазоне частот  $10^2 - 10^5$  Гц. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1969, т.33, № 2, с.313-316.
4. Демянов В.В. Исследование фазового перехода в  $BaTiO_3$ . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1973, т.9, № 3, с.404-408.

5. Zvirgzds J.A., Zajančkovskis Z.B., Birks E.H. etc. Dielectric Relaxation and Structure Change at the Ferroelectric Phase Transition in Single Crystals  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . - Krist. und Techn., 1980, Bd. 15, N. 9, S. K99-K103.

6. Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ . - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, Рига, 1974, с. 150-160.

7. Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Исследование метода генерации второй гармоники оптического излучения для выявления и изучения материалов с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 3, с. 537-547.

8. Пронин И.П., Сырников П.П., Исупов В.А., Смоленский Г.А. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости в антисегнетоэлектрической фазе. - Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, № 12, с. 705-709.

Статья поступила 2 июля 1981 года.

СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ  
ОБЪЕМА  $d\ln T_c / d\ln V$  В РЯДАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СС СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

П. А. Фрицберг  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Определены концентрационные зависимости температуры фазового перехода при изменении объема  $d\ln T_c / d\ln V$ . Установлено, что уменьшение концентрации сегнетоактивного компонента в последовательностях составов  $PbTiO_3 - BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3 - SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3 - SrTiO_3$  приводит к возрастанию  $d\ln T_c / d\ln V$ . Полученные результаты анализируются на основе модели ангармонического осциллятора и феноменологической теории сегнетоэлектричества.

При исследовании поляризационных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) кислородно-октаэдрического типа  $ABO_3$  с замещением катионов в подрешетках А и В нами были получены концентрационные зависимости сдвига температуры фазового перехода (ФП)  $T_c$  под влиянием гидростатического давления (ГД)  $dT_c / dp$  [1]. Для всех СТР систем  $(Ba,Sr)TiO_3$ ,  $(Pb,Sr)TiO_3$ ,  $(Pb,Ba)TiO_3$ ,  $Ba(Ti,Zr)O_3$ ,  $Ba(Ti,Sn)O_3$  характерны монотонные концентрационные зависимости величины  $dT_c / dp$ . Исключением являются СТР систем  $(Ba,Sr)TiO_3$  и  $(Pb,Sr)TiO_3$ , в которых при концентрациях титаната стронция выше 90 мол.% наблюдается резкое увеличение  $|dT_c / dp|$ .

Имеющиеся результаты, дополненные данными об объемной сжимаемости [2], дают возможность показать эффект, характеризующий сдвиг температуры ФП при изменении объема -  $d\ln T_c / d\ln V$ , которую с величиной  $dT_c / dp$  связывает выражение [3]:

$$d\ln T_c / d\ln V = - (\alpha' T_c')^{-1} dT_c / dp. \quad (1)$$

$\chi' = -(\partial \ln V / \partial p)_T$  - объемная сжимаемость вещества. Индекс (\*) указывает на то, что данные величины взяты при атмосферном давлении. Выражение (I) правомерно в пределах малых давлений. На рисунке (сплошные кривые) представлены рассчитанные значения изменения температуры ФП при изменении объема в зависимости от температуры Кюри - Вейсса. При расчете произведена замена  $T_C^1$  на  $T_0^1$ . Небольшое различие этих температур, уменьшающееся по мере усиления признаков ФП II рода с повышением концентрации  $SrTiO_3$  в СТР, не отражается на характере хода интересующей нас зависимости.

Данная характеристика  $d \ln T_0 / d \ln V$  монотонно увеличивается в рядах  $PbTiO_3 - SrTiO_3$ ,  $BaTiO_3 - SrTiO_3$  и  $PbTiO_3 - BaTiO_3$  при последовательной замене катионов в подрешетке А во всем интервале существования твердых растворов, включая большие (более 90 мол.%) концентрации  $SrTiO_3$  в СТР. Одновременно с повышением  $d \ln T_0 / d \ln V$  в этих рядах СТР сжимаемость  $\chi'$  уменьшается [2]. В то же время в системах  $Ba(Ti, Zr)O_3$  и  $Ba(Ti, Sn)O_3$  изменение соотношения компонентов в подрешетке В приводит к уменьшению величины  $d \ln T_0 / d \ln V$ . Возможно, что последнее связано с постепенным смещением растворов в область сегнетоэлектрических веществ ( $BaZrO_3$ ,  $BaSnO_3$  - параэлектрики), а также соответствующим ростом дефектности образуемой структуры, что в результате подавляет сегнетоэлектрические свойства.

Представляет интерес рассмотреть полученную зависимость с позиций термодинамической теории Ландау - Гинзбурга - Девоншира [4] и модели ангармонического осциллятора [5].

Согласно термодинамической теории [4] при рассмотрении сегнетоэлектрических свойств кристаллов типа  $BaTiO_3$  вблизи точки ФП при наличии упругих напряжений предполагается линейный сдвиг температуры Кюри - Вейсса  $T_0$  под действием ГД  $T_0(p) = T_0^1 - 1/2\pi C_w'(Q_{11} + 2Q_{12})p$ . В данном приближении подразумевается, что постоянная Кюри - Вейсса  $C_w$  в температурном законе Кюри - Вейсса  $\epsilon = C_w / (T - T_0)$  и коэффициент объемной электрострикции  $Q_{11} + 2Q_{12}$  не зависят от ГД.



Несложные преобразования приводят к выражению для изменения  $T_0$  при изменении объема

$$\frac{d \ln T_0}{d \ln V} = \frac{C_w'}{\chi' T_0'} \frac{(Q_{11} + 2Q_{12})'}{2\pi} \quad (2)$$

или

$$\frac{d \ln T_0}{d \ln V} = \frac{C_w'}{\chi' T_0'} \frac{1}{C^*}, \quad (3)$$

где  $C^* = 2\pi / (Q_{11} + 2Q_{12})$  - постоянная в барическом законе Кюри - Вейсса  $\epsilon = C^* / (p - p^*)$  [6]. Выражение (3) дает возможность оценить величину  $d \ln T_0 / d \ln V$ , используя экспериментально полученные значения  $C_w'$ ,  $T_0'$  [7],  $\chi'$  [2]  $C^*$  [6] (см. рис. прерывистые кривые). Некоторое расхождение связано с произведенной заменой  $T_c'$  на  $T_0'$ , а также пренебрежением зависимости  $C_w$  от ГД.

Учет зависимости постоянной  $C_w$  от ГД, проведенный в [8] с помощью зависимости коэффициента объемной электро-стрикции от температуры  $(Q_{11} + 2Q_{12})'(1 + sT)$ , где  $s = \delta \ln(Q_{11} + 2Q_{12})' / \delta T$  температурный коэффициент, позволяет получить экспериментально наблюдаемую зависимость  $C_w(p)$  [3]. Выражения для постоянных  $C_w$ ,  $T_0$  и  $C^* p^*$  в температурном и барическом законах Кюри - Вейсса с использованием этого подхода приведены в работе [6]. Используя зависимость  $T_0(p)$  с учетом температурной поправки для коэффициента  $Q_{11} + 2Q_{12}$ , путем некоторых преобразований получим для малых  $p < 10$  ГПа

$$\frac{d \ln T_0}{d \ln V} = \frac{C_w'}{\chi' T_0'} \frac{1}{C^*} (1 + sT_0'). \quad (4)$$

Выражение (4) дает возможность оценить концентрационные зависимости параметра  $s$  для исследованных нами систем. Непосредственное экспериментальное определение этой величины связано с немалыми трудностями, и в настоящее время экспериментальных данных для интересующих нас систем СТР не имеется. Проведенный расчет параметра  $s$  для отдельных составов показывает, что с повышением температуры коэффи-

циент  $Q_{11} + 2Q_{12}$  повышается. Это согласуется также с измерениями температурной зависимости параметра  $C^*$  [6] ( $d \ln C^* / dT = -d \ln (Q_{11} + 2Q_{12}) / dT$ ).

Перейдем к рассмотрению величины  $d \ln T_0 / d \ln V$  с позиций модели ангармонического осциллятора [5]. Модифицированная модель ангармонического осциллятора с учетом ГД представлена в [6]. Для величины сдвига температуры  $T_0$  под действием ГД получено выражение

$$\frac{dT_0}{dT} = \frac{1}{(1+hp)^2} \left( \frac{g}{3} C'_w - h T_0' \right), \quad (5)$$

где параметры  $g$  и  $h$  характеризуют степень изменения под влиянием ГД отношения смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе и нелинейности колебания ангармонического осциллятора, соответственно. Пренебрегая изменением нелинейности колебания ангармонического осциллятора ( $h=0$ ), для объемного изменения  $T_0$  мы получим

$$\frac{d \ln T_0}{d \ln V} = - \frac{C'_w}{\alpha' T_0'} \frac{g}{3}. \quad (6)$$

При сравнении выражений (3) и (6) прослеживается простая связь  $g = -3/C^*$ . Необходимо отметить, что такое же выражение получается и непосредственно из модели ангармонического осциллятора при  $h = 0$  [6].

Учет изменения нелинейности колебания ангармонического осциллятора под влиянием ГД в случае малых  $p$  ( $< 10$  ГПа) приводит к выражению

$$\frac{d \ln T_0}{d \ln V} = - \frac{C'_w}{\alpha' T_0'} \frac{g}{3} + \frac{h}{\alpha'}. \quad (7)$$

Как видно, ангармонизм колебания проявляется в дополнительном члене в выражении для  $d \ln T_0 / d \ln V$ , который более существенен при высокотемпературных ФП. Однако проведенные оценки параметров  $g$  и  $h$  в [6] показывают, что концентрационные зависимости этих величин не могут вызвать такого выраженного увеличения  $d \ln T_0 / d \ln V$  для СТР с повышенной концентрацией титаната стронция.

Обратим внимание на то, что во всех выражениях для  $d \ln T_0 / d \ln V$  фигурирует величина  $C'_w / \alpha T'_0$ . Ее построение в зависимости от  $T'_0$  (см. рис. пунктирные кривые) указывает на то, что эта величина в основном определяет концентрационную зависимость  $d \ln T_0 / d \ln V$ . В [5] показано, что отношение  $T'_0 / C'_w$  характеризует степень взаимной компенсации близкодействующих и дальнедействующих сил. Объемное изменение  $T_0$  обратно пропорционально величине  $T'_0 / C'_w$ , которая в терминах модели ангармонического осциллятора [5] выражается в виде

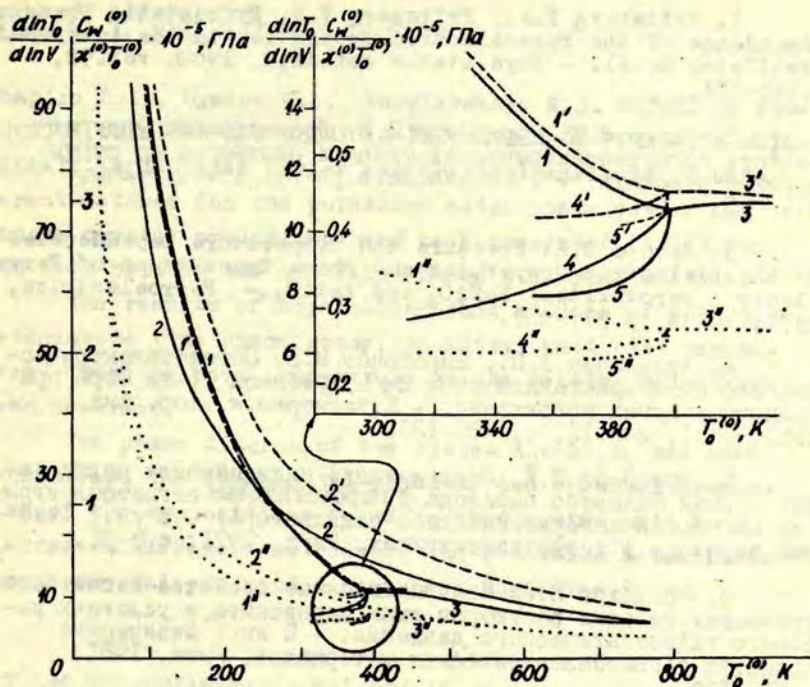
$$d \ln T_0 / d \ln V \sim (\beta N q^2 - \alpha)^{-1},$$

где  $N$  - концентрация элементарных ячеек в единице объема,  $q$  - эффективный заряд ангармонического осциллятора,  $\alpha$  - силовая постоянная упругой близкодействующей силы. Таким образом, более полная компенсация этих сил проявляется в возрастании чувствительности температуры ФП к изменению объема вещества в твердых растворах систем  $(Ba, Sr)TiO_3$ ,  $(Pb, Sr)TiO_3$ ,  $(Pb, Ba)TiO_3$ , по мере повышения концентрации менее сегнетоактивного компонента.

В феноменологической теории это отношение определяет величину так называемой когерентной длины  $\xi \sim C'_w / (T'_0 (T/T'_0 - 1))$  [9], характеризующей длину коррелированного смещения под решеток при ФП. Следовательно, большие значения  $d \ln T_0 / d \ln V$  характерны для структур, в которых реализуются условия для возникновения больших коррелированных смещений. Уменьшение этой величины в СТР  $Ba(Ti, Zr)O_3$  и  $Ba(Ti, Sn)O_3$ , по нашему мнению, можно отнести за счет более выраженной дефектности структуры и, следовательно, за счет уменьшения  $\xi$ .

В заключение хотелось бы указать на некоторую корреляцию величины  $d \ln T_0 / d \ln V$  с сегнетоустойчивостью  $\zeta$  [10], в определение которой также входит отношение  $T'_0 / C'_w$ . С повышением  $d \ln T_0 / d \ln V$  обратное значение сегнетоустойчивости тоже повышается.

Автор приносит глубокую благодарность В.Я. Фрицбергу за плодотворное обсуждение данной работы.



Р и с. Зависимости температуры фазового перехода от изменения объема:

$1, 2, 3, 4, 5 - d \ln T_0 / d \ln V = - (\alpha' T_0)^{-1} d T_0 / d p$  (сплошные кривые);  
 $1', 2', 3', 4', 5' - d \ln T_0 / d \ln V = C_w' / \alpha' T_0 C_w''$  (прерывистые кривые);  
 $1'', 2'', 3'', 4'', 5'' - C_w' / \alpha' T_0 C_w''$  (пунктирные кривые);  
 $1, 1', 1'' - (\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ ;  $2, 2', 2'' - (\text{Pb, Sr})\text{TiO}_3$ ;  $3, 3', 3'' - (\text{Pb, Ba})\text{TiO}_3$ ;  $4, 4', 4'' - \text{Ba}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ ;  $5, 5', 5'' - \text{Ba}(\text{Ti, Sn})\text{O}_3$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Fritsberg P.A., Fritsberg V.J. Hydrostatic Pressure Dependence of the Ferroelectric Properties in the Anharmonic Oscillator Model. - *Phys. status solidi*, a, 1980, vol.58, p.665-674.

2. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - *Учен. зап. Латв. ун-та*, 1976, т.250, с.4.-58.

3. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependencies of the Dielectric Properties and Phase Transitions of Ferroelectric Perovskites:  $\text{PbTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ . - *Ferroelectrics*, 1971, vol.2, p.277-289.

4. Холоденко Л.П., Ширококов М.Е. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов типа  $\text{BaTiO}_3$  вблизи точки Кюри при наличии упругих напряжений. - *Ж. эксперим. и теор. физ.*, 1951, т.21, вып. II, с.1250-1261.

5. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: *Фазовые переходы в сегнетоэлектриках*. Рига, 1971, с.5-21.

6. Фрицберг П.А. Поляризационные свойства сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита в условиях высокого гидростатического давления. - В кн.: *Физические свойства сегнетоэлектрических материалов*. Рига, 1981, с.116-153.

7. Брок А.Я., Тункун З.А. Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов. - *Учен. зап. Латв. ун-та*, 1975, т.235, с.117-130.

8. Goswami A.K., Cross L.E. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskite Barium Titanate. - *Phys. Rev.*, 1970, vol.171, N 2, p.549-550.

9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. - Л., 1971. 476 с.

10. Фрицберг В.Я. Стабильность спонтанно-поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - *Учен. зап. Латв. ун-та*, 1976, т.250, с.5-16.

Статья поступила 4 апреля 1981 года.

УДК 546.311:882.3.07:546.55:537.226.4

Shapiro Z.I., Dyakov V.A., Varshavskaya N.Z. METHOD OF PRODUCTION, PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POTASSIUM METANIOPATE. A detailed review and critical analysis of different methods for the potassium metaniobate powder and single crystal production have been presented. Attention has been paid to the non-solid-phase sintering methods.

The results of crystallographic studies of potassium metaniobate (the space group, symmetry, unit cell parameters) from the room temperature to the melting point have been reported.

The phase diagram of the system  $K_2O-Nb_2O_5$  has been considered. The fundamental physical and chemical properties of the compositions found in this system have been discussed. Different methods of the potassium metaniobate single crystal production have been suggested.

УДК 546.831:821:815:654+541.124-16

Brante I.V., Dambekalne M.Y., Antonova M.K., Shternberga M.E., Shebanov L.A. PHYSICAL AND CHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE SINTERING PROCESS OF ELECTRO-OPTICAL PLZT MATERIALS. The forming of PLZT X-65/35 solid solution, sintered by means of the coprecipitation of peroxohydroxypolymers in a solid phase has been studied on the basis of the X-ray and derivatographic analysis. It is shown that in the first case the solid solution is formed through the intermediate compounds  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$  and the reaction is completed at the temperature of about 1000 °C. The application of the peroxohydroxypolymer coprecipitation lowers the sintering temperature to 800 °C.

УДК 537.226.33:666.651.5

Zvirgzds Y.A., Livinsh M.G., Balodis O.G. SINTERING OF ELECTROOPTICAL FERROELECTRIC CERAMICS. The shrinking process of the PLZT 10/65/35 ceramics during the two-stage sintering has been investigated. General and distinctive features of the sample shrinking rate have been revealed. The application of the light transmission and Bragg's reflections for the relative evaluation of the sintering degree has been discussed. The general and specific features of shrinkage rates of the specimens at the two technologies are found. Light transmittance and Bragg's reflections are shown to be applicable as a relative estimate of the sintering.

УДК 537.226.33

Livinsh R.R., Livinsh M.G. THE INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS UPON THE ELEMENT DISTRIBUTION IN PLZT CERAMICS. The distribution of Ti, Pb, La and Zr over the local areas of PLZT solid solution ceramics has been studied by X-ray microanalysis. The relation between the technological process of crystallization and the form, size and chemical composition of different inhomogeneities has been discussed.

УДК 537.224.33

Regalla A.G., Belov V.V., Golovnin V.A., Bulantsev V.A. INVESTIGATION OF THE NATURE OF BIREFRINGENT DEFECTS IN ELECTROOPTICAL PLZT CERAMICS. The method of the X-ray microanalysis and simulation of the possible sources of the local coloured birefringent enclosures has been used to show that the defects are due to the technological contamination of the synthesized PLZT powder by iron compounds.

Kapenieks A.E., Ozolinsh M.P., Shternberg A.R.

THE ELECTRO-OPTICAL INHOMOGENEITY OF THE PLZT CERAMICS PHASE PLATES. Factors responsible for the inhomogeneity of light modulation of the electrically controlled phase plate in PLZT ceramics have been studied. It is shown that the prevalence of the electrooptical inhomogeneity is mainly due to the interference and inhomogeneity of the applied field.

УДК 537.226.33

Freimane M.Z., Gayevska V.A. THE PECULIARITIES OF POLYCRYSTALLINE LEAD TITANATE SYNTHESIS. The peculiarities of the pure lead titanate synthesis by means of a special packing method have been discussed. The obtained material has a higher density ( $7,95 \text{ g.cm}^{-3}$ ) and lower porosity (1-2%), the microcrystallite grain size being 5-7 microns.

УДК 537.226.33

Lapsinsh R.R., Zayanchkovsky Z.B. STUDIES OF THE ELEMENT DISTRIBUTION IN FERROELECTRIC CERAMICS BY X-RAY MICROANALYSIS. The quantitative relation has been established between the X-ray spectral intensities and the technology of production of solid solutions  $(\text{Pb}_{0,15}\text{Ba}_{0,85})\text{TiO}_3$  and  $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ba}_{0,55})\text{TiO}_3$ . Their processing technology, the method of X-ray microanalysis being used.



It has been found that in high temperature region the second harmonic intensity is the exponential function of the temperature.

VJK 537.224.33:539.26

Kapostinsh P.P., Zvirgzde Y.V., Kruzina Y.A., Liberts G.V., Zvirgzds Y.A. DIFFUSED FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  SINGLE CRYSTAL. The change of structure, dielectric permeability at frequencies 0,07; 1; 5; 10; 50 and 200 kHz and the second harmonic generation in  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  single crystal have been studied. Two phase transitions have been observed: a cubic-to-tetragonal transition at  $520 \pm 5$  °C and a tetragonal-to-rhombohedral transition at  $260 \pm 5$  °C. The relation between structural changes and the dielectric permeability has been found.

VJK 537.226.33:539.89

Fritsberg P.A. THE PHASE TRANSITION TEMPERATURE SHIFT DUE TO THE VOLUME CHANGE  $d\ln T_c/d\ln V$  IN PEROVSKITE FERROELECTRIC SOLID SOLUTION SERIES. The phase transition temperature shift has been determined due to the volume change  $d\ln T_c/d\ln V$  as a concentration function. It is found out that the decrease of the ferroelectric active component in the following compositions  $\text{PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  leads to the increase of  $d\ln T_c/d\ln V$ . The obtained results are analysed on the basis of the anharmonic oscillator model and the phenomenological theory of ferroelectricity.

УДК 536.66

Zayanchkovsky Z.R. ON THE CORRECTNESS OF THE DERIVATOGRAPHIC EXPERIMENT. The influence of experimental conditions on the kinetic parameters of chemical transformation has been analysed with regard to the transfer. A more rigorous approach to the derivatographic experiment with a corresponding selection of experimental conditions has been shown.

УДК 537.311.33

Ferro I.T. DEVICE FOR STUDIES OF DENSIFYING KINETICS OF POWDERS BY RESONANCE METHOD. The spectra of acoustic resonances of the powder tablet placed in a form under pressure to  $600 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  allow us to judge about the kinetics of the densifying process of the tablet and to find the optimal pressure at which a homogeneous densifying of the whole sample occurs. The present device differs from others reported earlier in finding the resonance spectrum of the sample itself and not only that of the whole form. The resonance device can be used for express-studies in selecting the optimum isostatic cold-pressing conditions in laboratories and ceramic shops.

УДК 537.226.33

Liberts G.V., Dimza V.I. THE INVESTIGATION OF THE REDUCED PLZT 9/65/35 FERROELECTRIC CERAMICS BY METHOD OF GENERATION OF THE SECOND OPTICAL HARMONIC. The reduced and unreduced PLZT 9/65/35 ceramics have been studied by method of generation of the second optical harmonic. It has been established that the intensity of the second harmonic, indicating the lowering of local symmetry in the centrosymmetrical structure of ceramics, depends on the degree of reduction.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. ШАПИРО Э.И., ДЯКОВ В.А., ВАРШАВСКАЯ Н.Э. Методы получения и физико-химические свойства метаниобата калия..... 3
2. БРАНТЕ И.В., ДАМБЕКАЛНЕ М.Я., АНТОНОВА М.К., ШТЕРНБЕРГА М.Э., ШЕБАНОВ Л.А. Физико-химические исследования процесса синтеза электрооптических материалов ЦТСЛ..... 39
3. ЗВИРГЗДС Ю.А., ЛИВИНЫШ М.Г., БАЛОДИС О.Г. Спекание электрооптической сегнетокерамики..... 52
4. ЛАПСИНЫШ Р.Р., ЛИВИНЫШ М.Г. Влияние технологического процесса на распределение химических элементов в сегнетокерамике ЦТСЛ..... 70
5. СЕГАЛЛА А.Г., БЕЛОВ В.В., ГОЛОВИШ В.А., БУЛАНЦЕВ В.А. Исследование природы двупреломляющих дефектов в электрооптической керамике ЦТСЛ.... 75
6. КАПЕНИКС А.Э., ОЗОЛИНЫШ М.П., ШТЕРНБЕРГ А.Р. Электрооптическая неоднородность фазовой пластины из сегнетокерамики ЦТСЛ..... 80
7. ФРЕЙМАНЕ М.Ж., ГАЕВСКА В.А. Особенности получения образцов поликристаллического титаната свинца.... 89
8. ЛАПСИНЫШ Р.Р., ЗАЯЧКОВСКИЙ Э.Б. Исследование распределения химических элементов в сегнетокерамике микрорентгеновским методом..... 98
9. ЗАЯЧКОВСКИЙ Э.Б. О корректности эксперимента с использованием дериватографического метода..... 107

10. ПЕРРО И.Т. Резонансная установка для определения кинетики уплотнения порошковых материалов..... 113
11. ЛИБЕРТС Г.В., ДИМЗА В.И. Исследование восстановленной сегнетокерамики ЦГСЛ 9/65/35 методом генерации второй оптической гармоники..... 118
12. КАПОСТИНЫШ П.П., ЗВИРГЗДЕ Ю.В., КРУЗИНА Т.В., ЛИБЕРТС Г.В., ЗВИРГЗДС Ю.А. Размытый сегнетоэлектрический фазовый переход в монокристалле  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3$  ..... 125
13. ФРИЦБЕРГ П.А. Сдвиг температуры фазового перехода при изменении объема  $d \ln T_c / d \ln V$  в рядах сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита..... 134
- Рефераты статей на английском языке..... 141

СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ  
И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ  
Межвузовский сборник научных трудов

Редакторы: А. Штернберг, Т. Фадеева  
Технический редактор М. Дреймане  
Корректор М. Дреймане

---

Подписано к печати 18. II. 1981. ЯТ II255. Ф/б 60x84/16.  
Бумага №1. 9,5 физ. печ. л. 8,8 усл. г. ч. л. 7,0 уч.-изд. л.  
Тираж 500 экз. Зак. № 2061, Цена 70 к.

---

Латвийский государственный университет им. П. Стучки  
Рига 226098, б. Райниса, 19  
Отпечатано на ротапринтере, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5  
Латвийский государственный университет им. П. Стучки