

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР  
«РЕАКТИВЭЛЕКТРОН»**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,  
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

---

**NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE  
SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL CENTER  
“REACTIVELECTRON”**

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE,  
YOUTH AND SPORT OF UKRAINE  
DONETSK NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY**

**V.V.Prisedsky**

**NONSTOICHIOMETRIC  
FERROELECTRICS  
 $A^{II}B^{IV}O_3$**

**Donetsk «Knowledge» 2011**

**В.В.Приседский**

**НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ  
 $A^{II}B^{IV}O_3$**

**Донецк «Ноулидж» 2011**

УДК 541.1-16+546.431'817'824'831

**ББК**

**П**

Сложные оксиды со структурой перовскита: титанат бария, цирконат-титанат свинца и их многочисленные аналоги наряду с выдающимися сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами проявляют также способность к значительным отклонениям состава от стехиометрического. Нестехиометрия перовскитов как многокомпонентных фаз существенно отличается от нестехиометрии бинарных фаз, преимущественно рассматривавшихся в классических трудах по химии твердого тела. В монографии рассмотрены области нестехиометрии оксидов перовскитового семейства, зависимости нестехиометрии от условий получения, термодинамические свойства, способы структурной организации нестехиометрии (точечные и протяженные дефекты), взаимосвязь полупроводниковых, диэлектрических, сегнето- и пьезоэлектрических свойств с нестехиометрией и дефектностью. Построены модели, позволяющие количественно прогнозировать нестехиометрию и свойства перовскитов по заданным условиям их получения, в том числе формирование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, позисторного эффекта и межзеренных барьерных конденсаторов.

Для инженерно-технических и научных работников, студентов и аспирантов, специализирующихся в области химии и физики твердого тела, научного материаловедения.

Складні оксиди зі структурою перовскиту: титанат барію, цирконат-титанат свинцю та їх численні аналоги поряд із видатними сегнето- та п'єзоелектричними властивостями виказують також здатність до значних відхилень їх складу від стехіометричного. Нестехіометрія перовскитів як багатоконпонентних фаз суттєво відрізняється від нестехіометрії бінарних фаз, що переважно розглядалися у класичних трудах з хімії твердого стану. В монографії розглянуті області нестехіометрії оксидів перовскитового сімейства, залежності нестехіометрії від умов одержання, термодинамічні властивості, способи структурної організації нестехіометрії (точкові та протяжні дефекти), взаємозв'язок напівпровідникових, діелектричних, сегнето- та п'єзоелектричних властивостей з нестехіометрією та дефектністю. Побудовано моделі, які дозволяють кількісно прогнозувати нестехіометрію та властивості перовскитів за заданими умовами їх одержання, у тому числі формування діелектричних та п'єзоелектричних властивостей, позисторного ефекту та межзеренних бар'єрних конденсаторів.

Для інженерних та наукових робітників, студентів та аспірантів, які спеціалізуються у галузі хімії та фізики твердого тіла, наукового матеріалознавства.

**Рецензенты:** д.х.н., проф. Высоцкий Ю.Б.  
д.х.н., проф. Гетьман Е.И.

*Рекомендовано к печати учеными советами*

*Донецкого национального технического университета МОН, молодежи и спорта Украины (протокол № 9 от 21.10.2011г.) и ИТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины (протокол № 3 от 25.11.2011г.)*

**ISBN 000-000-000-000-0**

© Приседский В.В., 2011

© Издательство «Ноулидж», 2011

## СОДЕРЖАНИЕ

Список принятых сокращений и обозначений .....	10
<b>Введение</b> .....	11
<b>1. Основные свойства активных диэлектриков</b> .....	15
1.1. Классификация материалов с особыми диэлектрическими свойствами .....	15
1.2. Основные электрофизические свойства активных диэлектриков. ....	18
1.3. Основные применения активных диэлектриков .....	21
<b>2. Отклонения от стехиометрии в сегнетоэлектрических оксидах <math>A^{II}B^{IV}O_3</math></b> .....	25
2.1. Области гомогенности нестехиометрических сегнетоэлектриков $A^{II}B^{IV}O_3$ .....	25
2.2. Условия получения материалов с заданной нестехиометрией ....	34
2.3. Влияние примесей на нестехиометрию перовскитов $A^{II}B^{IV}O_3$ ....	40
2.4. Термодинамические свойства нестехиометрических перовскитов $A^{II}B^{IV}O_3$ .....	45
2.4.1. <i>Термодинамические свойства титаната, цирконата свинца и их твердых растворов</i> .....	45
2.4.2. <i>Парциальные и интегральные термодинамические свойства перовскитов ЦТС с переменной нестехиометрией</i> .....	53
2.4.3. <i>Термодинамические свойства нестехиометрического титаната бария</i> .....	60
<b>3. Точечные дефекты нестехиометрии в оксидах <math>A^{II}B^{IV}O_3</math></b> .....	66
3.1. Квазихимические модели точечного разупорядочения в структуре перовскита .....	67
3.2. Равновесия точечных дефектов при высоких температурах .....	78
3.2.1. <i>Точечные дефекты в титанате бария</i> .....	78

3.2.2. Кинетика релаксации точечных дефектов в титанате бария.....	87
3.2.3. Равновесия точечных дефектов в метатитанатах ЦЗЭ .....	92
3.2.4. Точечные дефекты в цирконате, титанате свинца и их твердых растворах.....	98
3.3. Неполные равновесия точечных дефектов при малой подвижности части ионов.....	104
3.4. Примесные точечные дефекты.....	111
3.4.1. Влияние примесей на электропроводность.....	111
3.4.2. Равновесия точечных дефектов в легированных перовскитах $A^{II}B^{IV}O_3$ .....	117
3.5. Точечные дефекты, замороженные при низких и умеренных температурах.....	125
<b>4. Протяженные дефекты нестехиометрии в оксидах <math>A^{II}B^{IV}O_3</math>.....</b>	<b>132</b>
4.1. Модели протяженных дефектов в структуре перовскита .....	133
4.1.1. Плоскости кристаллографического сдвига .....	133
4.1.2. Протяженные дефекты, создающие избыток компонента $AO$ .....	137
4.2. Протяженные дефекты и свойства сегнетоэлектриков .....	139
4.2.1. Термодинамические свойства .....	140
4.2.2. Экспериментальные и теоретические плотности .....	142
4.2.3. Самодиффузия в структуре перовскита .....	148
4.3. Электронно-микроскопические исследования протяженных дефектов.....	151
4.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия как метод прямого изучения протяженных дефектов .....	151
4.3.2. Наблюдения протяженных дефектов в ЦТС и ТБ.....	155
<b>5. Полупроводниковые свойства .....</b>	<b>166</b>
5.1. Механизм переноса электрического заряда.....	166
5.2. Влияние нестехиометрии и легирования на электропроводность ..	171
5.3. Расчетные модели электропроводности .....	173
5.4. Прогнозирование полупроводниковых и диэлектрических свойств.....	180
5.5. Влияние легирующих добавок на электропроводность титаната бария.....	181

<b>6. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства</b> .....	184
6.1. Влияние нестехиометрии на диэлектрические свойства и пьезоэффект .....	184
6.1.1. Кислородная нестехиометрия .....	184
6.1.2. Нестехиометрия по катионным компонентам .....	188
6.2. Влияние модифицирующих добавок на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства .....	198
6.3. Дислокационная модель коэрцитивной силы в сегнетоэлектриках-перовскитах .....	200
6.4. Прогнозирование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств .....	202
6.5. Новые пьезокерамические материалы ЦТС различного назначения .....	207
<b>7. Позисторы и конденсаторы с межзеренными барьерными слоями</b> .....	212
7.1. Физическая сущность позисторного эффекта .....	212
7.2. Возникновение неоднородного распределения дефектов в поликристаллическом сегнетоэлектрике .....	216
7.3. Физико-химические модели и условия получения позисторов и конденсаторов с межзеренными слоями .....	221
7.4. Природа "концентрационной аномалии" .....	228
<b>Заключение</b> .....	231
<b>Summary (Engl.)</b> .....	235
<b>Приложение. Определение термодинамической активности PbO в свинецсодержащих оксидных фазах</b> .....	239
П.1. Взаимосвязь истинных и кажущихся давлений пара PbO .....	240
П.1.1. Метод эффузии .....	240
П.1.2. Метод потока .....	241
П.2. Расчет констант равновесия .....	242
<b>Список литературы</b> .....	247-267

## CONTENTS

List of abbreviations and symbols .....	10
<b>Introduction</b> .....	11
<b>1 Important properties of active dielectrics</b> .....	15
1.1. Classification of materials with unusual dielectric properties .....	15
1.2. Main electrophysical properties of active dielectrics.....	18
1.3. Applications of active dielectrics.....	21
<b>2. Deviations from stoichiometry in ferroelectric oxides <math>A^{II}B^{IV}O_3</math></b> .....	25
2.1. Homogeneity regions of nonstoichiometric ferroelectrics $A^{II}B^{IV}O_3$ . ..	25
2.2. Conditions of synthesis of materials with a predetermined nonstoichiometry .....	34
2.3. Effect of impurities on nonstoichiometry of $A^{II}B^{IV}O_3$ perovskites ...	40
2.4. Thermodynamic properties of nonstoichiometric $A^{II}B^{IV}O_3$ perovskites .....	45
2.4.1. <i>Thermodynamic properties of lead zirconate, titanate                 and their solid solutions</i> .....	45
2.4.2. <i>Partial and integral thermodynamic properties of PZT                 perovskites with variable nonstoichiometry</i> .....	53
2.4.3. <i>Thermodynamic properties of nonstoichiometric                 barium titanate</i> .....	60
<b>3. Point nonstoichiometry defects in <math>A^{II}B^{IV}O_3</math> oxides</b> .....	66
3.1. Quasichemical models of point disorder in the perovskite structure	67
3.2. Equilibria of point defects at high temperatures .....	78
3.2.1. <i>Point defects in barium titanate</i> .....	78
3.2.2. <i>Kinetics of point defects relaxation in barium titanate</i> .....	78
3.2.3. <i>Point defects equilibria in rare-earth-element metatitanates</i>	92
3.2.4. <i>Point defects in lead zirconate, titanate and their solid                 solutions</i> .....	98
3.3. Partial equilibria of point defects in case of low mobility of some ions.....	104
3.4. Impurity-controlled point defects .....	111
3.4.1. <i>Impurity effect on electrical conductivity</i> .....	111
3.4.2. <i>Equilibria of point defects in doped <math>A^{II}B^{IV}O_3</math> perovskites</i> ....	117
3.5. Point defects quenched to low and moderate temperatures .....	125
<b>4. Extended nonstoichiometry defects in <math>A^{II}B^{IV}O_3</math> oxides</b> .....	132
4.1. Models of extended defects in the perovskite structure .....	133
4.1.1. <i>Crystallographic shear planes</i> .....	133

4.1.2. <i>Extended defects producing the excess of component AO in the ABO<sub>3</sub> lattice</i> .....	137
4.2. Extended defects and properties of ferroelectrics .....	139
4.2.1. <i>Thermodynamic properties</i> .....	140
4.2.2. <i>Experimental and theoretical densities</i> .....	142
4.2.3. <i>Selfdiffusion in the perovskite structure</i> .....	148
4.3. Electron microscopic studies of extended defects .....	151
4.3.1. <i>Transmission electron microscopy as a method of direct study of extended defects</i> .....	151
4.3.2. <i>Observations of extended defects in PZT and barium titanate</i> .....	155
<b>5. Semiconductor properties</b> .....	166
5.1. Mechanism of electric charge transfer .....	166
5.2. Effect of nonstoichiometry and doping on conductivity .....	171
5.3. Models for calculation of electrical conductivity .....	173
5.4. Prediction of semiconductive and dielectric properties .....	180
5.5. Effect of doping additives on electric conductivity of barium titanate .	181
<b>6. Dielectric and piezoelectric properties</b> .....	184
6.1. Nonstoichiometry effect on dielectric properties and piezoeffect ...	184
6.1.1. <i>Oxygen nonstoichiometry</i> .....	184
6.1.2. <i>Nonstoichiometry with respect to cation components</i> .....	188
6.2. Doping additives effect on dielectric and piezoelectric properties .	198
6.3. Dislocation model of coercive force in ferroelectric perovskites....	200
6.4. Prediction of dielectric and piezoelectric properties.....	202
6.5. New PZT piezoceramic materials for various applications .....	207
<b>7. Posistors and capacitors with intergranular barrier layers</b> .....	212
7.1. Physical peculiarities of posistor (PTCR) effect .....	212
7.2. The nature of inhomogeneous distribution of defects in polycrystalline ferroelectric .....	216
7.3. Physicochemical models and conditions of synthesis of posistors and intergranular barrier capacitors.....	221
7.4. The nature of concentration anomaly .....	228
<b>Summary</b> .....	231
<b>Summary (Engl.)</b> .....	235
<b>Appendix. Determination of PbO thermodynamic activity in leadcontaining oxide phases</b> .....	239
II.1. Interrelation of true and apparent PbO vapor pressures .....	240
II.1.1. <i>Effusion method</i> .....	240
II.1.2. <i>Flow method</i> .....	241
II.2. Calculation of equilibrium constants .....	242
<b>List of literature sources</b> .....	247-267

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ТБ – титанат бария  
ТС – титанат свинца  
ТСт – титанат стронция  
ЦТС – цирконат-титанат свинца  
ЦС – цирконат свинца  
ЩЗЭ – щелочноземельный элемент  
СМ – сегнетомягкий материал  
СЖ – сегнетожесткий материал  
ПКС – плоскость кристаллографического сдвига  
ИКС – инфракрасная спектроскопия  
РС – рентгеновская спектроскопия  
РФА – рентгенофазовый анализ  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
ТГ – термогравиметрия  
 $a$  – термодинамическая активность  
 $a, b, c$  – периоды элементарной ячейки  
 $T$  – температура, К  
 $P$  – давление; электрическая поляризация  
 $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода  
 $P_{PbO}$  – парциальное давление оксида свинца  
 $D$  – коэффициент диффузии  
 $E$  – электрическое поле; электродвижущая сила (ЭДС)  
 $E_A$  – энергия активации  
 $\alpha$  – угловой параметр; дифференциальная термоЭДС  
 $\tau$  – время  
 $\gamma$  – величина катионной нестехиометрии в перовските  $A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma}$   
 $\delta$  – величина кислородной нестехиометрии в перовските  $ABO_{3-\delta}$   
 $\sigma$  – удельная электропроводность  
 $\rho$  – плотность; удельное электрическое сопротивление  
 $V$  – объем; вакансия в кристаллической решетке  
 $H$  – энтальпия  
 $S$  – энтропия  
 $G$  – энергия Гиббса  
 $\mu$  – химический потенциал  
 $\epsilon_{ij}$  – компоненты тензора диэлектрической проницаемости  
 $\text{tg } \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь  
 $d_{ij}$  – компоненты тензора пьезомодуля  
 $K_p$  – радиальный коэффициент электромеханической связи  
 $Q_m$  – механическая добротность

## ВВЕДЕНИЕ

В современной технике, включая такие передовые, определяющие научно-технический прогресс отрасли как электроника, радиотехника, автоматика и приборостроение, диэлектрические материалы наряду с полупроводниковыми и магнитными играют важную роль. Классические диэлектрики, широко используемые с самого начала развития электротехники, должны иметь чрезвычайно низкую электропроводность, высокую электрическую прочность, малые диэлектрические потери в как можно более широком интервале рабочих условий. Они выполняют пассивную функцию защиты токопроводящих элементов. Однако в современной технике значительно большее значение приобретают иные, физически более содержательные свойства диэлектриков, а именно – возможность преобразования электрических, оптических, акустических и других сигналов, а также энергии. Для этого требуются материалы с особыми диэлектрическими свойствами. Такие материалы – активные диэлектрики – особо чувствительны к внешним воздействиям: тепловым, электрическим, магнитным, механическим, электромагнитным и радиоактивным излучениям. К ним относятся сегнетоэлектрики, позволяющие преобразовывать электрические сигналы, пьезоэлектрики, преобразующие механические напряжения в электрические сигналы и наоборот, пироэлектрики, превращающие тепловые воздействия в электрический отклик, электреты, создающие сильные постоянные электрические поля, и другие материалы.

Во второй половине XX века наибольшее практическое распространение получили сегнето- и пьезоэлектрики на основе оксидов перовскитового семейства  $A^{II}B^{IV}O_3$ . К ним относятся прежде всего керамические материалы на основе титаната бария (ТБ) и твердых растворов цирконата и титаната свинца (ЦТС) [1-13].

Практически все важнейшие свойства активных диэлектриков (как и всех кристаллических материалов вообще) структурно чувствительны. Это означает, что они сильно зависят от иногда весьма малых нарушений идеального порядка

в кристаллах – дефектов. Такие нарушения весьма многообразны: вакансии, междоузельные атомы, примесные центры, дислокации, дефекты упаковки, антифазные границы, границы блоков мозаичной структуры и кристаллов и т.д. [14-17].

В химических соединениях многие виды дефектов кристаллической структуры связаны с отклонением химического состава реального кристалла от стехиометрического (нестехиометрия). В оксидах  $ABO_3$  возможны различные способы отклонений от стехиометрического состава. Это и обычная для оксидов кислородная нестехиометрия ( $ABO_{3-\delta}$ ), и нестехиометрия по соотношению катионов ( $A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma}$ ). Указанные виды нестехиометрии, сосуществующие в одном и том же кристаллическом веществе, сильно различаются по своему характеру, способам структурной организации, влиянию на свойства материала. В результате изучение нестехиометрических перовскитов связано со многими актуальными проблемами физики и химии твердого тела, современного научного материаловедения.

Материал книги изложен в семи главах. В первой главе рассмотрены основные свойства активных диэлектриков и области их применения. На основе структурного подхода показана взаимосвязь различных классов активных диэлектриков: пьезо-, пиро- и сегнетоэлектриков. Достаточно детально описаны основные электрофизические параметры диэлектриков, сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков.

Во второй главе рассмотрены протяженности областей нестехиометрии сегнетоэлектриков на основе оксидов перовскитового семейства  $A^{II}B^{IV}O_3$ , проанализированы условия получения нестехиометрических оксидов точно заданного состава, а также влияние примесей и вводимых добавок на нестехиометрию. Глава завершается рассмотрением интегральных и парциальных термодинамических свойств сегнетоэлектрических оксидов.

Третья глава посвящена точечным дефектам в структуре перовскита. Особое внимание уделено специфическим особенностям точечного разупорядочения многокомпонентных кристаллов по сравнению с классическими типами разупорядочения (по Френкелю, по Шоттки) в простых и бинарных кристаллах. В рамках квазихимического приближения для описания состояний дефектов в перовскитах  $ABO_3$  требуются трехмерные (а не классические двумерные [15]) Броуэровские диаграммы. На основе экспериментальных данных по электрокинетическим свойствам, спектроскопии, гравиметрии, кинетике релаксации, диффузии и др. построены

количественные диаграммы точечных дефектов в перовскитах при высокотемпературных равновесиях, характерных для условий их синтеза, а также спекания керамических изделий. Такие диаграммы необходимы как важное звено в решении основной задачи научного материаловедения – прогнозирования (в идеале – количественного) свойств материалов по точно заданному составу и условиям их получения. Для этого необходимо детальное понимание закономерностей взаимосвязей в цепи: условия получения → состав (нестехиометрия) → структура (дефекты структуры) → свойства. Рассчитаны константы равновесия основных реакций дефектообразования, установлены закономерности их изменения в ряду метатитанатов щелочноземельных элементов.

Рассмотрены неполные равновесия точечных дефектов при малой подвижности одного из ионов. В многокомпонентных кристаллах подобная ситуация легко приводит к появлению концентрационных неоднородностей и даже к распаду первоначально однородного кристалла. Показано, что подобный неклассический механизм распада широко распространен как в технологии керамических материалов, так и в природных процессах.

Подробно проанализировано влияние примесных атомов на равновесия точечных дефектов в перовскитах. Завершается третья глава рассмотрением состояний «замороженных» точечных дефектов при умеренных и низких температурах.

Глава 4 посвящена рассмотрению дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии – нестехиометрии по соотношению катионных компонентов. Модели точечного разупорядочения, рассмотренные в главе 3, последовательно объясняют многочисленные экспериментальные данные, касающиеся кислородной  $\delta$ -нестехиометрии  $ABO_3$ . В то же время они оказываются непригодными для объяснения зависимостей различных свойств от более значительной  $\gamma$ -нестехиометрии по соотношению катионных компонентов. Из анализа значительной совокупности экспериментальных данных следует, что дефекты, обуславливающие  $\gamma$ -нестехиометрию, являются протяженными несовершенствами. Рассмотрены кристаллохимические аспекты строения протяженных дефектов нестехиометрии в структуре перовскита: плоскостей кристаллографического сдвига, обуславливающих нестехиометрический дефицит компонента АО, и планарных дефектов, ответственных за избыток АО в легированных перовскитах. Прямое подтверждение наличия протяженных

дефектов нестехиометрии в перовскитах дают наблюдения методами просвечивающей электронной микроскопии [18,19].

В последующем изложении показаны возможности разработанных моделей дефектов нестехиометрии для объяснения и прогнозирования свойств сегнетоэлектриков  $A^{II}B^{IV}O_3$ : полупроводниковых (глава 5), диэлектрических и пьезоэлектрических свойств (глава 6), свойств позисторов и конденсаторов с межзеренными барьерами (глава 7). Рассмотрены сведения по механизму переноса электрического заряда, предложена дислокационная модель коэрцитивной силы в сегнетоэлектриках  $A^{II}B^{IV}O_3$ , развита физикохимическая модель позисторного эффекта. Подробно рассмотрены взаимосвязи структурно-чувствительных свойств с дефектами кристаллического строения перовскитов.

Исключительное многообразие свойств сегнетоэлектриков  $A^{II}B^{IV}O_3$  и их высокая чувствительность к изменениям дефектной структуры особенно наглядно видны из того факта, что изменяя условия термообработки (определяющие кислородную нестехиометрию и дефектность) легированного поликристаллического титаната бария, можно получить его в четырех различных состояниях, представляющих собой по существу четыре различных материала: а) высокоомный сегнетоэлектрик; б) низкоомный сегнетоэлектрик-полупроводник; в) позистор; г) межзеренный барьерный конденсатор.

Разработанные расчетные модели позволяют прогнозировать характер, а в ряде случаев и величины свойств материалов на основе перовскитов  $A^{II}B^{IV}O_3$ , что является важным элементом на пути направленного создания материалов с заданными свойствами.

Предлагаемая вниманию читателя монография написана на основе результатов многолетних исследований автора в Научно-технологическом центре «Реактивэлектрон» НАН Украины (ранее ВНИИ Реактивэлектрон) и на кафедре общей химии Донецкого национального технического университета. В ней использованы также многочисленные работы отечественных и зарубежных исследователей, а также материалы лекций автора в Донецком национальном университете и Донецком национальном техническом университете. Автор выражает признательность своим сотрудникам на протяжении многих лет кандидатам химических наук В.И.Шишковскому, В.П.Комарову, В.М.Голубицкому, Л.Г.Гусаковой, Ю.С.Прилипко, а также всем коллегам в Украине и за ее пределами, которые своим обсуждением и замечаниями немало способствовали написанию этой книги. Особую благодарность автор выражает к.х.н. Е.И.Волковой за неоценимую помощь в подготовке рукописи к печати.

## 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

### 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

К материалам с особыми диэлектрическими свойствами следует отнести электреты, пьезо-, пиро-, сегнето- и параэлектрики [1-8].

В обычном (неактивном) диэлектрике поляризация, индуцированная внешним электрическим полем, исчезает после его выключения. Электреты способны длительное время сохранять остаточную поляризацию после снятия внешнего электрического поля. В окружающем пространстве электреты создают электростатическое поле подобно тому, как постоянные магниты создают статические магнитные поля.

Во всех твердых телах механическое напряжение  $T$  вызывает в соответствии с законом Гука пропорциональную упругую деформацию  $S$ :

$$T = YS, \quad (1.1)$$

где  $Y$  – модуль упругости.

В пьезоэлектриках механическое напряжение вызывает, кроме того, пропорциональную электрическую поляризацию

$$P = d \cdot T, \quad (1.2)$$

где величина  $d$  называется пьезомодулем. Это так называемый прямой пьезоэффект.

Существует и обратный пьезоэффект: приложение электрического поля к пьезоэлектрику вызывает пропорциональную механическую деформацию

$$S = d \cdot E \quad (1.3)$$

Обратный пьезоэффект следует отличать от электрострикции – деформации, возникающей вследствие смещения зарядов в диэлектрике любой природы. В этом случае, в отличие от пьезоэффекта, наблюдается квадратичная зависимость деформации от поля

$$S = \kappa \cdot E^2 \quad (1.4)$$

и знак деформации не зависит от электрической полярности (большинство диэлектриков растягиваются в направлении приложенного поля). Для электрострикции не существует аналога прямого пьезоэффекта – при действии механических напряжений поляризации не происходит.

Необходимое условие пьезоэффекта – отсутствие центра симметрии кристалла. В этом случае при деформационных смещениях составляющих кристалл заряженных частиц возникает электрический момент (поляризация). При наличии центра симметрии смещения положительных и отрицательных зарядов компенсируют друг друга, и макроскопическая поляризация не наблюдается. Единственным исключением являются кубические кристаллы с точечной группой симметрии 432, в которых компенсация смещений положительных и отрицательных частиц также наблюдается, несмотря на отсутствие центра симметрии. Таким образом, из общего числа 32 кристаллографических классов или точечных групп, к которым принадлежат все кристаллы, 20 классов из 21, не имеющих центра симметрии, допускают существование пьезоэлектрического эффекта.

10 из 20 пьезоэлектрических классов, имеющие особую полярную ось, обладают спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. В отличие от заполяризованности электрета, спонтанная поляризация существует в отсутствие каких-либо внешних воздействий. Она является следствием собственной асимметрии элементарной ячейки, обуславливающей дипольные моменты ячеек. Последние в результате кооперативных взаимодействий складываются в макроскопический дипольный момент. Обычно спонтанную поляризацию нельзя измерить непосредственно, так как поляризационные заряды на поверхности кристалла быстро компенсируются свободными. Выявить спонтанно заполяризованные материалы позволяет присущий им пирозлектрический эффект, состоящий в появлении электрических зарядов на поверхности полярного диэлектрика при однородном изменении его температуры. Пирозэффект – следствие температурной зависимости спонтанной поляризации.

Каждый пирозлектрик является пьезоэлектриком, но не наоборот. 20 пьезоэлектрических классов делятся на 10 пирозлектрических и 10 непирозлектрических. Изучая пирозэффект, следует иметь в виду, что при неоднородном нагревании электрические заряды могут образоваться и на непирозлектрическом пьезоэлектрике в результате пьезоэлектрических деформаций, вызванных тепловым расширением.

В определенной группе полярных диэлектриков (пироэлектриков) направление спонтанной поляризации можно изменить, приложив электрическое поле необходимой величины. Такие полярные материалы называются сегнетоэлектриками. Большинство практически важных сегнетоэлектриков относятся к трем классам симметрии: тетрагональному  $4mm$ , ромбоэдрическому  $3m$  и ромбическому  $mm2$ .

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрический кристалл разбивается на отдельные спонтанно поляризованные области – домены, так что суммарная поляризация кристалла равна нулю. При включении внешнего электрического поля направление поляризации в доменах изменяется.

Возможность обращения спонтанной поляризации означает, что энергетический барьер между состояниями с различной ориентацией низок и что существует лишь ненамного менее устойчивое и более симметричное неполярное состояние. При повышении температуры относительная устойчивость этих состояний изменяется так, что при некоторой температуре (в точке Кюри  $T_c$ ) происходит фазовый переход из сегнетоэлектрической полярной в более симметричную неполярную параэлектрическую фазу. В параэлектрической фазе диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon/\varepsilon_0$  обычно подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon/\varepsilon_0 - 1 = C/(T - T_0) \quad (1.5)$$

где  $C$  – константа Кюри;  $T_0$  – температура Кюри (формальная константа, обычно несколько отличающаяся от температуры реального фазового перехода – точки Кюри  $T_c$ ).

Такие же переходы могут происходить и при изменении других термодинамических параметров: давления, поля и т.д. Сегнетоэлектрическое состояние существует, таким образом, в некотором интервале термодинамических условий.

Диэлектрические и другие свойства сегнетоэлектриков существенно нелинейны. Диэлектрическая нелинейность состоит в зависимости диэлектрической проницаемости от электрического поля. В сегнетоэлектриках она проявляется в своеобразной зависимости электрической индукции  $D$  или поляризации  $P$  от приложенного электрического поля  $E$  в форме петли гистерезиса.

Таким образом, характерными свойствами сегнетоэлектриков являются:

- наличие спонтанной поляризации;

- возможность изменения ее направления внешним электрическим полем;
- доменная структура;
- петля диэлектрического гистерезиса.

Если расположить различные классы активных диэлектриков по принципу включения (каждый последующий класс включается в более широкий предыдущий), получим следующий ряд:

Диэлектрики  $\leftarrow$  пьезоэлектрики  $\leftarrow$  пирозэлектрики (полярные диэлектрики)  $\leftarrow$  сегнетоэлектрики

## 1.2. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Важнейший параметр диэлектрика – диэлектрическая проницаемость, связывающая электрическую индукцию  $D$  в диэлектрике с напряженностью электрического поля  $E$ . В общем случае анизотропного диэлектрика векторы  $D$  и  $E$  неколлинеарны и величину  $\varepsilon$  следует рассматривать как тензор второго ранга:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j; i, j = 1, 2, 3 \quad (1.6)$$

где, как всегда в тензорных обозначениях, подразумевается суммирование по повторяющемуся индексу.

На практике в силу симметрии среды часть из девяти компонентов тензора  $\varepsilon_{ij}$  обращается в нуль или равны друг другу. Например, для пьезокерамики (предельная точечная группа  $\infty mm$ , ось 3 соответствует направлению остаточной поляризации) компоненты тензора  $\varepsilon_{ij}$  представляются матрицей

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}, \quad \varepsilon_{22} = \varepsilon_{11} \quad (1.7)$$

и имеет смысл различать лишь две компоненты диэлектрической проницаемости: в направлении поляризации ( $\varepsilon_{33}$ ) и в перпендикулярной плоскости ( $\varepsilon_{11}$ ).

Электрические свойства сегнетоэлектриков зависят от их механического состояния. Для учета этого обстоятельства верхними индексами обозначают постоянство (обычно равенство нулю) механического напряжения  $T$  или

деформации  $S$ . Обозначения  $\varepsilon_{33}^T$  и  $\varepsilon_{33}^S$  означают, таким образом, диэлектрическую проницаемость вдоль полярной оси механически свободного и механически зажатого образцов соответственно.

Часто рассматривают безразмерную относительную диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 \quad (1.8)$$

где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл/(В·м).

Сегнетокерамические материалы, как правило, имеют высокие значения  $\varepsilon_r$  – от нескольких сотен до нескольких тысяч.

При действии переменного поля поляризационный заряд имеет как синфазную, так и сдвинутую по фазе на  $90^\circ$  составляющую, обусловленную потерями энергии. Это позволяет рассматривать диэлектрическую проницаемость как комплексную величину

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.9)$$

Безразмерное соотношение мнимой и вещественной составляющих

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (1.10)$$

называется тангенсом угла диэлектрических потерь и характеризует все виды потерь в диэлектрике. В сегнетоэлектрике величины  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  существенно зависят от амплитуды электрического поля.

Из параметров полной петли диэлектрического гистерезиса определяют спонтанную поляризацию  $P_s$  (пересечение петли с вертикальной осью) и коэрцитивное поле  $E_c$  (пересечение с горизонтальной осью) сегнетоэлектрика.

Основной пьезоэлектрический параметр – пьезомодуль, связывающий поляризацию  $P$  с механическим напряжением  $T$  (прямой эффект) или деформацию  $S$  с приложенным полем  $E$ . Поскольку  $E$  и  $P$  – векторы, а  $T$  и  $S$  – тензоры второго ранга, пьезомодуль должен быть тензором третьего ранга и иметь 27 компонентов:

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}; S_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (1.11)$$

Однако нужно учесть, что тензоры  $T$  и  $S$  симметричны, т.е.  $T_{jk} = T_{kj}$ . Это снижает максимально возможное число компонентов пьезомодуля до 18 и позволяет использовать для их обозначения двухиндексную систему:

$$d_{im}, \quad i = 1, 2, 3; \quad m = 1, 2, \dots, 6 \quad (1.12)$$

Два последних индекса ( $jk$ ) в тензорной записи заменяются одним по следующей схеме:

$jk$	11	22	33	$\underbrace{23 \quad 32}$	$\underbrace{31 \quad 13}$	$\underbrace{12 \quad 21}$
$m$	1	2	3	4	5	6

В результате все компоненты пьезомодуля можно представить матрицей ( $d_{im}$ ) порядка  $3 \times 6$ .

Симметрия кристалла сохраняет лишь некоторые различающиеся ненулевые компоненты. Например, пьезосвойства кварца можно описать всего двумя ненулевыми компонентами

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

а свойства полярной текстуры – пьезокерамики – тремя:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Продольный пьезомодуль  $d_{33}$  описывает связь электрического поля вдоль полярной оси с продольной деформацией в том же направлении. Поперечный пьезомодуль  $d_{31}$  связывает поле вдоль полярной оси с продольной деформацией в любом из перпендикулярных направлений. Сдвиговый пьезомодуль  $d_{15}$  связывает поле, направленное перпендикулярно к полярной оси со сдвиговой деформацией в плоскости, проходящей через полярную ось, и направление электрического поля.

Другими важными параметрами пьезоэлектрика являются коэффициенты электромеханической связи  $k_{im}$  (индексы те же, что у пьезомодуля) и механическая добротность  $Q_M$ . Первый из них характеризует пьезоэлемент вдали от частоты его собственного акустического резонанса. Величина  $k_{im}^2$  равна той доли механической энергии, которая для данного типа (моды) колебаний преобразуется в электрическую, или наоборот.

Остальная энергия пьезоэлементом не преобразуется, запасаясь соответственно в виде упругой или электрической энергии заряженного конденсатора.

Механическая добротность  $Q_M$  характеризует пьезоэлемент в резонансном режиме. Обратная величина  $1/Q_M$  показывает, какая часть

преобразуемой энергии рассеивается, обращаясь в теплоту. Эта часть включает в себя диэлектрические потери, пропорциональные  $\operatorname{tg}\delta$  и потери упругой энергии на вязкое трение.

### 1.3. ОСНОВНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Применения активных диэлектриков в современной технике чрезвычайно многообразны. Мы перечислим лишь некоторые основные [9,10].

**Электреты.** Первым (1928 г.) и до настоящего времени наиболее важным применением электретов являются микрофоны. В них электретная мембрана расположена с некоторым зазором над металлическим основанием. Звуковая волна заставляет колебаться мембрану и в основании наводится переменный электрический сигнал, частота и амплитуда которого соответствуют звуковым колебаниям.

Электреты применяются и в других электромеханических преобразователях: звукоснимателях с высоким динамическим диапазоном, гидрофонах, датчиках вибраций и давлений, сенсорных переключателях.

Электретные полимерные пленки могут применяться в современной технике записи сигналов и изображений. Запись сигналов производится посредством электрических разрядов или сканирующих электронных пучков, считывание – электронным пучком. Электростатическая запись используется в вычислительной технике.

Получившая широкое распространение техника копирования – ксерография – основана на применении фотоэлектретов (селен), в которых формирование электрических зарядов зависит не только от электрического поля, но и от освещенности.

**Пироэлектрики** применяются в качестве детекторов и приемников тепловых и электромагнитных излучений, теплотрических приборов, преобразователей изображений. Незначительные мощности и КПД пироэлектрических преобразователей ограничивают их применение главным образом измерительными и преобразовательными устройствами.

Пироэлектрические приемники имеют высокую чувствительность, низкий коэффициент шумов и очень широкий спектральный диапазон детектируемых излучений – от сантиметровых волн до рентгеновских и даже  $\gamma$ -лучей ( $10^{10} - 10^{20}$  Гц). Ввиду электрической компенсации постоянной части поляризации пироприемники реагируют только на переменную часть радиационного потока.

Одно из перспективных решений проблемы темновидения (видение в инфракрасных лучах) – разработка пироэлектрических видиконов – передающих телевизионных трубок, преобразующих тепловое (или радиационное) изображение в электрический видеосигнал.

**Пьезоэлектрические кристаллы.** Основное применение классических пьезоэлектриков – монокристаллов кварца – пьезоэлектрические резонаторы ( $10^3$ – $10^8$  Гц). Их используют для стабилизации частоты радиотехнических генераторов, электронных часов и других устройств. Добротность кварцевых резонаторов достигает  $10^6$ – $10^7$ , намного превышая добротность LC-резонансных контуров. Кристаллы ниобата и танталата лития в области мегагерцевых частот превосходят кварц по добротности.

**Сегнето- и пьезокерамика.** По определению (см. раздел 1.1) все сегнетоэлектрики одновременно являются пиро-, пьезо- и диэлектриками. При этом именно сегнетоэлектрики обычно имеют наиболее высокие значения пьезо-, пиро- и диэлектрических параметров, что делает их чрезвычайно полезными для применения в соответствующих областях.

В настоящее время по объему промышленного использования бесспорными лидерами являются поликристаллические материалы на основе сегнетоэлектриков перовскитового семейства  $A^{II}B^{IV}O_3$ : титаната бария (ТБ) и цирконата-титаната свинца (ЦТС). Дробь в обозначении ЦТС 47/53 указывает молярное соотношение титаната и цирконата свинца в твердом растворе  $PbTi_{0,47}Zr_{0,53}O_3$ .

Открытие сегнетоэлектрических свойств у ТБ (1944-45 гг.) – новый этап в изучении и применении сегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрические материалы на основе ТБ наиболее широко применяются в конденсаторостроении. В этом случае представляют интерес высокие значения диэлектрической проницаемости сегнетокерамики, возможность получения материалов с различными величинами  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и температурными коэффициентами диэлектрической проницаемости  $TK_\varepsilon$ , а также такие специфические явления как конденсаторы с межзеренными барьерными слоями. Важное применение находят составы на основе ТБ, обладающие положительным коэффициентом сопротивления, – позисторы. Два последних свойства ТБ подробно рассматриваются в главе 7.

Материалы ЦТС находят наиболее массовое применение в качестве пьезокерамики. К моменту открытия сегнетоэлектрических свойств у ТБ само

понятие пьезоэлектрическая керамика могло вызвать недоумение – настолько однозначной казалась связь между пьезоэлектричеством и симметрией кристалла. Если взять фрагменты классического пьезоэлектрика – кварца и приготовить из них поликристаллический образец, он в целом не проявит пьезоэлектрических свойств. При приложении механического напряжения дипольные моменты, возникающие на каждом фрагменте – кристаллите, компенсируют друг друга вследствие хаотического расположения кристаллитов. В сегнетокерамике можно создать преимущественное направление – полярную текстуру – векторов спонтанной поляризации доменов во всех кристаллитах, приложив к образцу на некоторое время электрическое поле достаточной величины (такая операция называется поляризацией). Поляризованная сегнетокерамика обладает ненулевым суммарным дипольным моментом и обладает пьезоэффектом, т.е. является пьезоэлектрической керамикой.

К настоящему времени пьезокерамика заменила пьезоэлектрические кристаллы для большинства применений. Это объясняется значительно большей технологичностью и дешевизной ее изготовления, а также высокими пьезоэлектрическими свойствами пьезокерамики.

Пьезокерамика широко применяется в качестве пьезопреобразователей энергии [9-13]. Преобразователи механической энергии в электрическую работают на прямом пьезоэффекте и используются в акселерометрах, детонаторах, устройствах зажигания, микрофонах, головках проигрывателей. Преобразователи электрической энергии в механическую, работающие на обратном пьезоэффекте, используются в высокочастотных громкоговорителях, ультразвуковых гидроакустических локаторах (сонарах), устройствах ультразвуковой очистки, наушниках, слуховых аппаратах, сердечных насосах.

Пьезокерамические элементы применяются в качестве двигателей для механических приводов магнитофонов, электрофонов, устройств магнитной записи. Преимущества пьезодвигателей – экономичность и простота конструкции, стабильность хода, отсутствие магнитных полей, возможность быстрого включения и остановки.

Значительная группа применений основана на двойном электромехано-электрическом преобразовании энергии. На этом принципе работают ультразвуковые линии задержки, пьезоэлектрические трансформаторы и фильтры. Пьезоэлемент трансформатора представляет собой пластину с двумя парами электродов, образующими возбуждатель и генератор. Возбуждатель

создает во всем объеме элемента акустическую волну (в режиме резонанса), которая в генераторной секции создает трансформированное выходное напряжение. Коэффициент трансформации в пьезотрансформаторах может превышать 1000, КПД – выше 90%, рабочая частота обычно в пределах  $10^4$ – $10^6$  Гц.

Пьезокерамические фильтры применяются для селекции сигналов в различных радиотехнических устройствах. Пьезофильтры на объемных волнах имеют конструкцию, подобную конструкции пьезотрансформаторов. Такие фильтры работают в диапазоне радиочастот и обеспечивают затухание сигнала в области пропускания ниже 3 дБ, а в области заграждения – выше 30 дБ.

Пьезоэлектрические фильтры на поверхностно-акустических волнах (ПАВ) перекрывают телевизионный диапазон до 1000 МГц. В устройствах на ПАВ в формировании и преобразовании электрических и акустических сигналов участвует только поверхностный слой пьезоэлемента. ПАВ возбуждаются системой гребенчатых или штыревых металлических электродов, наносимых методами фотолитографии, что обеспечивает их хорошую сочетаемость с микросхемами. Кроме фильтров, устройства на ПАВ используют для линий задержки сигналов, фазовращателей, частотных дискриминантов, модуляторов и других преобразователей сигналов. По существу техника ПАВ позволила сформировать новое научно-техническое направление – акустоэлектронику.

В настоящее время разрабатываются и начинают использоваться сегнетоэлектрические кристаллы в вычислительных машинах, системах связи, оптоэлектронике. Сюда относятся запоминающие и печатающие устройства, дисплеи, логические системы, модуляторы и дефлекторы лазерного излучения, преобразователи частоты и детекторы. Например, четырьмя основными элементами голографического оперативного запоминающего устройства емкостью порядка  $10^{10}$  бит являются: дефлектор лазерного луча для выработки нужной голограммы, регистрирующая среда для записи голограмм, составитель страниц, преобразующий электрические сигналы в оптическое изображение, и детектор, преобразующий выходные оптические сигналы в электрические. Все эти четыре части могут быть выполнены на основе полярных материалов.

## 2. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОКСИДАХ $A^{II}B^{IV}O_3$

Электрофизические свойства сегнетоэлектриков структурно чувствительны и сильно зависят от присутствия различных несовершенств кристаллической структуры, в том числе дефектов нестехиометрии [14-17].

В кристалле сегнетоэлектрика, не содержащем дефектов, при приложении электрического поля могут развиваться следующие процессы: 1) собственная электронно-дырочная проводимость, сопровождающаяся только электронным разупорядочением – образованием пар: электрон в зоне проводимости – дырка в валентной зоне; 2) поляризация упругих смещений электронов и ионов; 3) изменение спонтанной поляризации. Однако и на эти процессы, теоретически возможные в бездефектных кристаллах, в реальных кристаллических веществах дефекты оказывают значительное влияние. В формировании свойств, связанных с другими процессами, дефектам принадлежит определяющая роль.

В кристаллах химических соединений многие виды дефектов приводят к нестехиометрии – отклонению состава реального кристалла от того идеального (стехиометрического), который точно определяется соотношением в решетке кристаллических позиций, занимаемых атомами или ионами разных элементов. Нестехиометрию могут создавать точечные дефекты (вакансии, междоузельные атомы, ионы, занявшие "чужие" узлы), линейные (частичные дислокации) и поверхностные (дефекты упаковки, плоскости кристаллографического сдвига).

Концентрации дефектов и величина создаваемой ими нестехиометрии в равновесных условиях являются функциями термодинамических параметров состояния: температуры, давления, активностей (концентраций) компонентов.

### 2.1. ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $A^{II}B^{IV}O_3$

В оксидах всегда существует некоторая кислородная нестехиометрия. Нехватка или избыток ионов кислорода нарушает баланс катионов и анионов в кристалле. Для сохранения электронейтральности кислородная нестехиометрия должна быть компенсирована избыточными электронами или электронными дырками, изменением валентного состояния катионов. В дальнейшем основное

внимание будет уделено рассмотрению наиболее широко распространенных сегнетоэлектриков на основе перовскитовых оксидов  $ABO_3$ .

Важная особенность оксидных многокомпонентных фаз, в том числе  $ABO_3$ , состоит в возможности изменения состава в нескольких различных направлениях. Принципиально такая возможность существует всегда. Для однозначного задания состава  $N$ -компонентной фазы необходимо фиксировать  $(N - 1)$  параметр, проще всего – концентрации  $(N - 1)$  независимого компонента фазы. Для перовскитов  $A^{II}B^{IV}O_3$  как трехкомпонентных соединений переменного состава в качестве независимых компонентов удобно выбрать простой стехиометрический оксид  $AO$  и кислород [22]. Они имеют наибольшие, и потому наиболее удобно определяемые, давления в равновесной газовой фазе. Состав нестехиометрического перовскита может быть представлен в этом случае формулой



Параметр  $\delta$  характеризует здесь нестехиометрию по кислороду, изменяющуюся вдоль линии, выходящей из вершины  $O$  фазового треугольника системы  $A - B - O$ . При этом соотношение катионных компонентов  $A/B$  в перовскитовой фазе сохраняется неизменным. Параметр  $\gamma$  отражает дополнительную нестехиометрию по соотношению катионных компонентов, независимо изменяющуюся вдоль линии, проходящей через точку  $AO$  на фазовом треугольнике.

При данном соотношении катионов  $A/B$  значение кислородной нестехиометрии  $\delta$  в равновесных условиях является однозначной функцией температуры  $T$  и парциального давления кислорода  $P_{O_2}$ . Поэтому для изучения кислородной нестехиометрии применяют различные методы химического анализа, гравиметрии (измерений массы), измерений электрокинетических свойств для определения концентрации избыточных электронов (дырок) и диффузионной подвижности кислорода и катионов для образцов, полученных при различных значениях  $T$  и  $P_{O_2}$ .

На рис. 2.1 показаны экспериментально найденные значения  $\delta$  в титанате бария (ТБ) и цирконате-титанате свинца (ЦТС). У твердых растворов ЦТС интервал допустимых значений  $P_{O_2}$  ограничен снизу низкокислородной границей, ниже которой происходит распад перовскитовой фазы в результате ее восстановления до металлического свинца и других продуктов. Во всем допустимом интервале давлений кислорода величина  $\delta$  отрицательна, т.е. в

ЦТС содержит нестехиометрический избыток кислорода. Для ТБ правые ветви кривых соответствуют отрицательным, а левые – положительным значениям  $\delta$ ; в ТБ возможен, таким образом, как избыток, так и недостаток кислорода. Точной стехиометрии  $\delta = 0$  на рис.2.1 соответствуют провалы ( $\lg|\delta| \rightarrow -\infty$  при  $\delta \rightarrow 0$ ). Максимальное значение кислородной нестехиометрии не превышает значений  $\delta \approx 10^{-2}$ .

Исследования электропроводности при высоких температурах позволяют найти термодинамические условия кислородной стехиометрии ( $\delta = 0$ ), которые в оксидных фазах с малой долей ионной электропроводности точно соответствуют переходу от электронного к дырочному типу проводимости, а также уточнить по условию баланса электрических зарядов численные значения малых отклонений от стехиометрии. Зависимости  $\delta = f(P_{O_2})$  для ряда температур (рис. 2.1) обобщают результаты аналитических [23], гравиметрических [17,24,25] и электрокинетических [25-33] исследований.

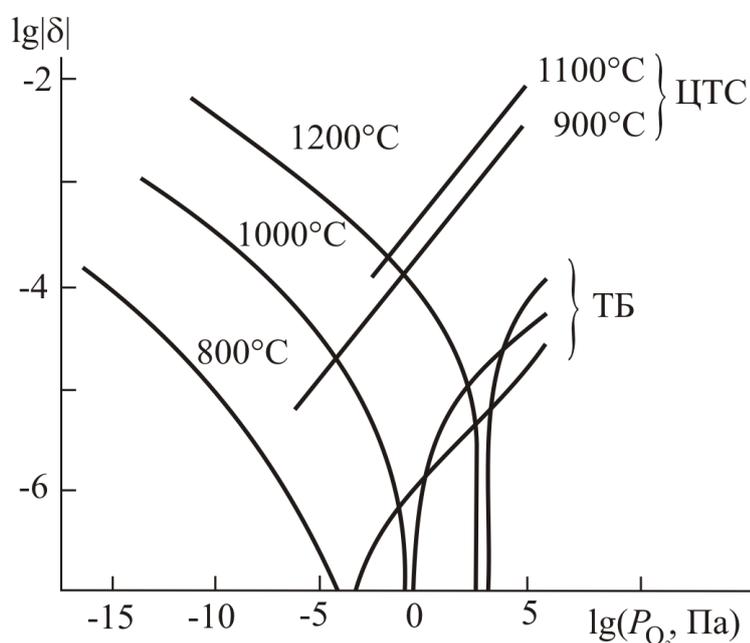


Рис. 2.1. Кислородная нестехиометрия  $BaTiO_3$  (ТБ) и  $Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$  (ЦТС).

чистый и стехиометрический ТБ при комнатных температурах является типичным диэлектриком с удельным сопротивлением  $\rho > 10^{10}$  Ом·м, то после термообработки при давлении кислорода ниже определенного значения, зависящего от температуры выдержки и условий охлаждения, получают полупроводниковый материал с  $\rho \leq 1$  Ом·м при стандартных условиях.

Титанат бария является фазой с двусторонней кислородной нестехиометрией: при более высоких  $P_{O_2}$  в нем возникает избыток, а при низких  $P_{O_2}$  – недостаток кислорода. При снижении температуры стехиометрическая точка смещается в сторону низких  $P_{O_2}$ .

Увеличение кислородной нестехиометрии сопровождается резким изменением многих свойств, прежде всего – полупроводниковых. Если

Характерные изменения наблюдаются в спектрах поглощения в видимой и инфракрасной областях частот [244]. При восстановлении ТБ в спектрах появляется широкая полоса поглощения с центром при энергиях фотона  $\hbar\omega = 0,6 - 0,7$  эВ, а также пики поглощения при  $0,18 - 0,20$  эВ. Поглощение на этих частотах, наблюдаемое не только при восстановлении, но и при легировании ТБ донорными примесями, хорошо коррелирует с характером проводимости – оно всегда наблюдается у полупроводниковых и отсутствует у диэлектрических образцов. Полагают, что пики поглощения при  $0,18-0,20$  эВ могут быть связаны с мультифононным поглощением, а полоса поглощения с центром около  $0,6$  эВ – с поглощением локализованными носителями тока – поляронами малого радиуса.

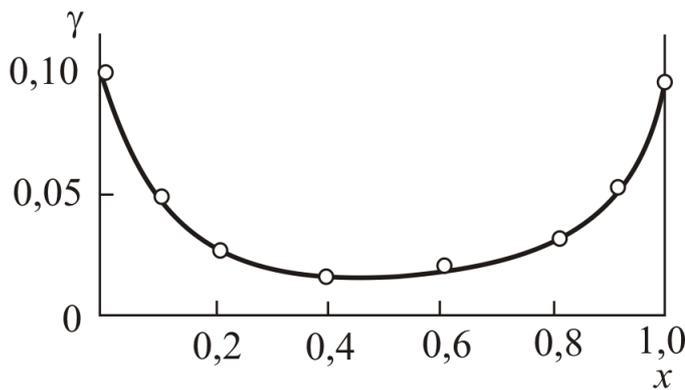


Рис.2.2. Максимальные значения  $\gamma$ -нестехиометрии в твердых растворах ЦТС  $Pb_{1-\gamma}(Ti_xZr_{1-x})O_{3-\gamma}$  при  $1100^\circ C$  [17].

недостатке компонента АО ( $\gamma > 0$ ) [17, 44-47]. Для титаната и цирконата свинца максимальная нестехиометрия достигает  $\gamma \approx 0,10$  (рис. 2.2).

Высокая летучесть PbO в свинецсодержащих сложных оксидах удобна для изучения их нестехиометрии. Измерение давления пара компонента в гетерогенной системе – известный метод определения термодинамической активности, химического потенциала и других парциальных термодинамических свойств [38-40]. Основным термодинамический критерий нестехиометрического соединения, рассматриваемого в бинарном сечении системы, – бивариантность в равновесных условиях (в смысле правила фаз). Это означает, что при фиксированной температуре химический потенциал  $\mu_i$  и активность  $a_i$  компонента являются функцией состава в пределах области

Катионная нестехиометрия для соединений с летучими катионными компонентами определяется при заданном  $P_{O_2}$  температурой и парциальным давлением летучего компонента. Например, для ЦТС, содержащего летучий оксид свинца PbO,  $\gamma = f(T, P_{PbO})$ . Для перовскитовых фаз  $A^{II}B^{IV}O_3$  характерна значительная нестехиометрия, состоящая в

гомогенности, а вне этих пределов, т.е. в неоднородных областях,  $\mu_i$  и  $a_i$  не зависят от валового состава.

В этой связи рассмотрим квазибинарный разрез  $\text{PbO}-(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_2$  системы  $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$  (рис. 2.3). Как следует из правила фаз, моновариантная

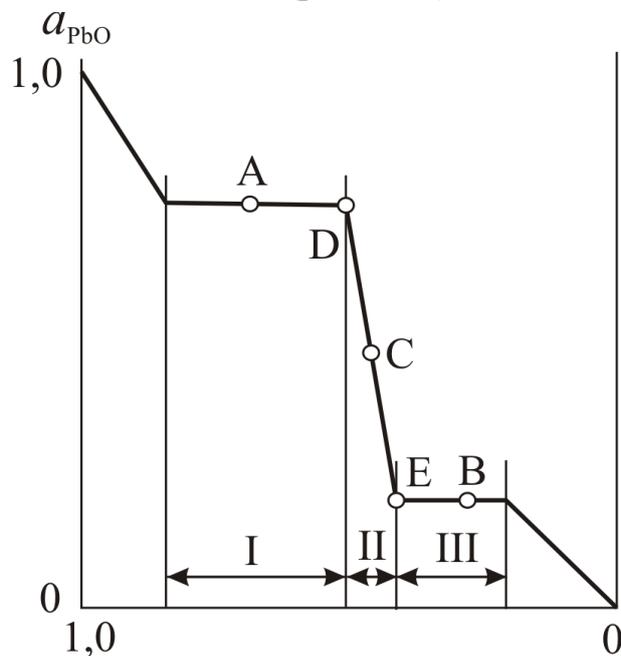


Рис. 2.3. Схематическая диаграмма активность – состав (мольная доля летучего компонента PbO) в квазибинарном разрезе  $\text{PbO} - (\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_2$ .

двухфазная смесь, состав которой соответствует точке A, обладает постоянной при данной температуре и максимальной активностью, а смесь в точке B – постоянной и минимальной активностью PbO для промежуточного соединения  $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ . В первом случае  $a_{\text{PbO}}$  создается перовскитовой фазой с максимальным содержанием PbO в равновесии с расплавом (при высоких температурах) на основе PbO, во втором – перовскитовой фазой с минимальным содержанием PbO в равновесии с твердым раствором на основе  $\text{ZrO}_2(\text{TiO}_2)$ . Такие двух- или многофазные смеси, как в областях II и III на диаграмме, обладают достаточной

буферной емкостью, т.е. способностью отдавать или принимать некоторое количество оксида свинца, поддерживая постоянный уровень  $a_{\text{PbO}}$ .

В пределах области гомогенности (область II на диаграмме) величина  $a_{\text{PbO}}$  непрерывно снижается с изменением состава от "высокосвинцовой" границы D к "низкосвинцовой" границе E.

Измерения давления пара PbO, дающие информацию о нестехиометрии ЦТС, проведены методами эффузии, потока и различными вариантами метода гетерогенных равновесий [17,44-47]. При обработке результатов этих опытов учитывали реальный состав пара над PbO (см. приложение).

Результаты определений протяженностей областей гомогенности по измерениям давления PbO при  $1100^\circ\text{C}$  для твердых растворов цирконата-титаната свинца приведены в табл. 2.1, а для некоторых промышленных материалов, модифицированных добавками, – в табл. 2.2. Данные различных авторов и разных методов исследования в целом соответствуют друг другу. Менее точны результаты, полученные методом потока, ввиду возможного

отклонения реального состава испаряемой поверхности в сторону меньшего содержания летучего компонента по сравнению с валовым составом образца.

**Таблица 2.1. Области гомогенности твердых растворов  $Pb_z(Ti_xZr_{1-x})O_{2+z}$  при  $1100^\circ C$**

Молярная доля титаната свинца $x$	Протяженность области гомогенности по данным	
	ГР*	ЭК*
0	$0,106 \pm 0,007$	$0,095 \pm 0,010$
0,1	$0,050 \pm 0,003$	–
0,2	$0,031 \pm 0,002$	$0,030 \pm 0,005$
0,4	$0,017 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,002$
0,47	$0,023 \pm 0,001$	–
0,5	–	$0,025 \pm 0,003$
0,6	$0,025 \pm 0,001$	–
0,65	–	$0,027 \pm 0,003$
0,8	$0,040 \pm 0,003$	$0,042 \pm 0,005$
0,9	$0,057 \pm 0,003$	$0,055 \pm 0,005$
1,0	$0,108 \pm 0,004$	$0,100 \pm 0,010$

\*Методы исследования: ГР – гетерогенных равновесий, ЭК – эффузия Кнудсена.

**Таблица 2.2. Области гомогенности по  $PbO$  промышленных модифицированных материалов ЦТС при  $1100^\circ C$  (метод гетерогенных равновесий).**

Индекс материала	Стехиометрическое содержание $PbO$ , $Z_{стех}$	«Высокосвинцовый» предельный состав $Z_{стех}$	Протяженность области гомогенности	
			$\Delta z$	% к $Z_{max}$
ЦТС-19	0,95	$0,962 \pm 0,005$	$0,035 \pm 0,003$	3,7
ЦТС-23	0,95	$0,955 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,003$	4,2
ЦТС <sub>т</sub> БС-1	0,83	$0,816 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,001$	2,7
ЦТС <sub>т</sub> БС-2	0,86	$0,858 \pm 0,008$	$0,039 \pm 0,003$	4,5
ЦТС <sub>ст</sub> -3	0,95	$0,939 \pm 0,002$	$0,061 \pm 0,002$	6,4

Сложные оксиды ЦТС так же, как и титанат бария, обнаруживают значительную протяженность областей  $\gamma$ -нестехиометрии – по молярной доле  $\text{PbO}$  до 10% у титаната и цирконата свинца. У нелегированных ЦТС высокосвинцовые предельные составы совпадают со стехиометрическими, области гомогенности односторонни и лежат в сторону недостатка  $\text{PbO}$ . Для модифицированных гетеровалентными примесями ЦТС высокосвинцовые предельные составы могут не совпадать со стехиометрическими.

Протяженность областей нестехиометрии твердых растворов ЦТС в первую очередь зависит от соотношения основных компонентов – титаната и цирконата свинца. Она максимальна для крайних компонентов системы ЦТС –  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  и минимальна в области  $x = 0,3-0,4$  (рис. 2.2).

Экспериментальное подтверждение значительной  $\gamma$ -нестехиометрии ТБ дает изучение [17] при 530–700°C э.д.с. гальванической ячейки



В качестве твердого электролита использована плотная керамика фторида бария, обладающего чисто анионной проводимостью.

Так как химический потенциал  $\mu$  кислорода над обоими электродами одинаков, а  $(\mu_{\text{BaO}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{BaO}})_{\text{прав}}$ , то с учетом соотношений между полными и парциальными энергиями Гиббса:

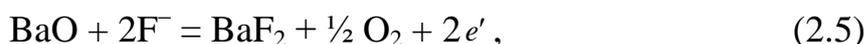
$$\mu_{\text{Ba}} + \mu_{\text{O}} = G_{\text{BaO}} \quad (2.3)$$

$$\mu_{\text{Ba}} + 2\mu_{\text{F}} = G_{\text{BaF}_2} \quad (2.4)$$

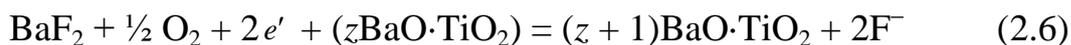
можно утверждать, что  $(\mu_{\text{Ba}})_{\text{лев}} > (\mu_{\text{Ba}})_{\text{прав}}$ ,  $(\mu_{\text{F}})_{\text{лев}} < (\mu_{\text{F}})_{\text{прав}}$ .

Градиент химического потенциала вызывает перенос через электролит ионов  $\text{F}^-$  справа налево и, как результат, следующие электродные реакции:

левый электрод



правый электрод



В последнем уравнении, как и в (2.2), состав исследуемого образца показан условно. В зависимости от величины  $z$  это может быть однофазный образец или многовариантная двухфазная смесь. Но во всех случаях суммарный потенциалобразующий процесс эквивалентен переносу к образцу 1 моль  $\text{BaO}$ . Следовательно, равновесная ЭДС ячейки  $E_{2,2}$  определяется выражением

$$2FE_{2,2} = -\Delta \bar{G}_{\text{BaO}} = (\mu_{\text{BaO}})_{\text{лев}} - (\mu_{\text{BaO}})_{\text{прав}} = \mu_{\text{BaO}}^{\circ} - (\mu_{\text{BaO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{BaO}}) = -RT \ln a_{\text{BaO}} \quad (2.7)$$

где  $F$  – число Фарадея,  $F \approx 96500$  Кл/моль;  $a_{\text{BaO}}$  — активность  $\text{BaO}$ .

ЭДС обратимой ячейки, в которой один из электродов содержит компонент в стандартном состоянии, а другой, изучаемый электрод, содержит тот же компонент в состоянии с произвольной активностью, определяется химическим потенциалом компонента в исследуемом электроде. Поэтому необходимым и достаточным признаком однофазных областей, в частности областей нестехиометрии, является зависимость ЭДС такой ячейки при данной температуре от содержания компонента в электроде.

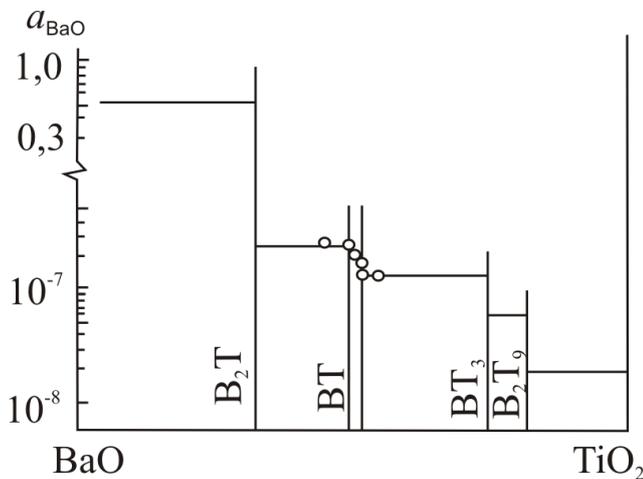


Рис. 2.4. Зависимость активности BaO от состава в системе BaO – TiO<sub>2</sub> при 650°C.

Рассчитанные из ЭДС значения  $a_{\text{BaO}}$  в функции  $z$  показаны на рис. 2.4.

Наибольший перепад активности  $a_{\text{BaO}}^{\min} - a_{\text{BaO}}^{\max}$  приходится в системе на соединение Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, и составляет около 6 порядков величины. Интервалы  $a_{\text{BaO}}$  стабильного существования других титанатов во много раз уже — они не достигают и 1 порядка величины. При изменении состава  $z$  в окрестности соединения BaTiO<sub>3</sub> ЭДС  $E$ , а значит и  $a_{\text{BaO}}$  не зависят от  $z$  при  $z > 1,00$  и  $z <$

$0,97$ . При уменьшении  $z$  в интервале  $1,00 \geq z \geq 0,97$  величина  $E$  увеличивается, а  $a_{\text{BaO}}$  снижается. Это означает, что указанный интервал составляет область гомогенности ( $\gamma$ -нестехиометрии) метатитаната бария, которая оказывается достаточно протяженной – около 3 мол. %.

Оксиды ЦТС удалось изучить [17] в сравнительно узком температурном интервале в следующей гальванической ячейке:



Природу потенциалообразующего процесса в этой цепи с фторпроводящим твердым электролитом можно рассматривать аналогично цепи (2.2).

Устойчивые значения э.д.с. получены при 430 – 450 °C в потоке гелия (остаточное давление кислорода  $p(\text{O}_2) = 10$  Па). Очень узкий температурный интервал исследований, ограниченный сверху образованием эвтектик в системе PbO – PbF<sub>2</sub> и снизу – низкой скоростью достижения равновесий, исключает возможность сколько-нибудь надежной оценки  $dE/dT$  и, следовательно, парциальных энтальпий и энтропий.

Изотермические зависимости э.д.с. от состава ( $z$ ) отчетливо указывают на интервалы бивариантности, т.е. области гомогенности изученных свинецсодержащих перовскитов (рис. 2.5). В целом результаты по протяженности областей  $\gamma$ -нестехиометрии для  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  по данным электрохимических измерений при  $450^\circ\text{C}$  и по данным метода гетерофазных равновесий при  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  соответствуют друг другу. Значительно изменяются уровни активности  $\text{PbO}$  на предельных составах: при  $450^\circ\text{C}$  они значительно выше, чем при  $1100^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о быстром снижении сродства  $\text{PbO}$  к  $\text{TiO}_2$  и особенно  $\text{ZrO}_2$  при снижении температуры, а, значит, и о снижении термодинамической стабильности титаната и цирконата свинца.

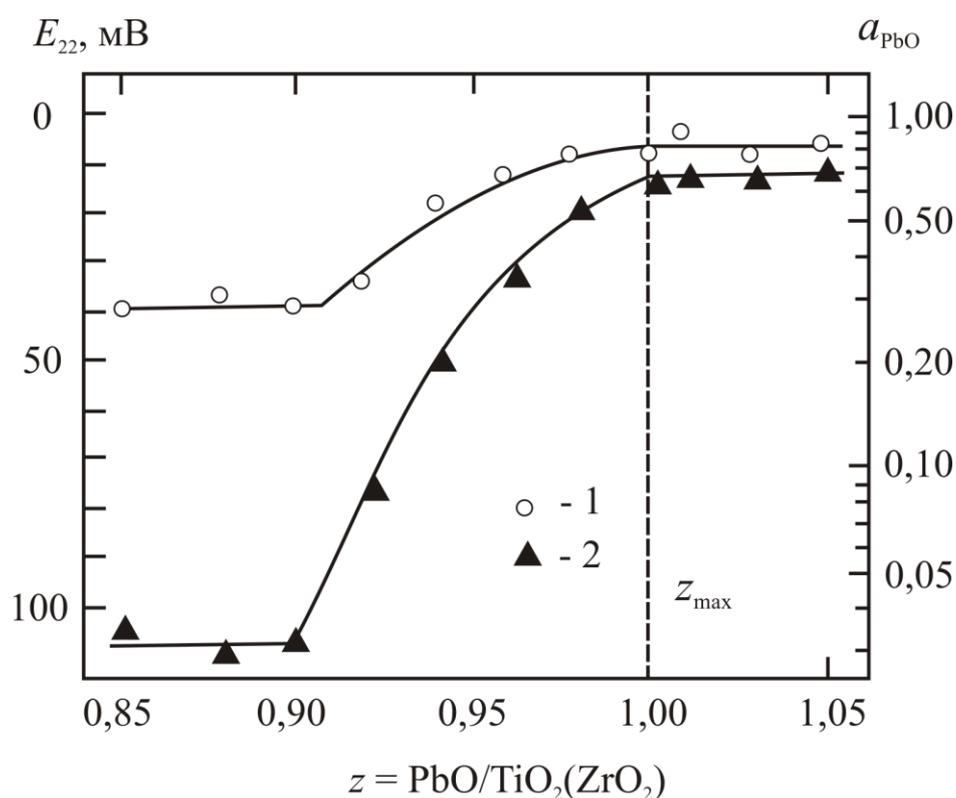


Рис. 2.5. Э.д.с. ячейки (2.8) и рассчитанные величины активности  $\text{PbO}$  в зависимости от состава  $z$  для цирконата (1) и титаната (2) свинца при  $450^\circ\text{C}$ . Вертикальные пунктирные линии указывают предельные составы области нестехиометрии.

Исследования методом э.д.с. в ячейках с твердым электролитом не только позволили расширить интервал исследования областей нестехиометрии ЦТС на область более низких температур, но и впервые обнаружили значительную область  $\gamma$ -нестехиометрии титаната бария.

## 2.2. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ

Важнейшая задача технологии – получение материалов достаточно точно заданного состава, в том числе с точно заданной нестехиометрией. Для этого необходимо знать зависимость нестехиометрии от термодинамических параметров, определяющих состояние образца. Например, при данной температуре равновесная величина  $\gamma$ -нестехиометрии ЦТС определяется давлением пара PbO, а равновесная величина кислородной  $\delta$ -нестехиометрии – парциальным давлением кислорода.

Вторая из этих зависимостей для ТБ и ЦТС приведена на рис. 2.1. Для получения перовскитовых материалов с заданной величиной  $\delta$ -нестехиометрии достаточно привести их в равновесие при  $T$  и  $p(\text{O}_2)$ , которые легко определить из зависимостей на рис. 2.1. Для сохранения заданной нестехиометрии при низких температурах образцы можно «закалить», т.е. быстро охладить от состояния высокотемпературного равновесия. Величину  $p(\text{O}_2)$  в широких пределах регулируют, создавая газовые смеси  $\text{O}_2$  с инертными газами, либо смеси типа  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  или  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , в которых определенное (низкое) равновесное  $p(\text{O}_2)$  устанавливается при заданных  $T$  и соотношениях газовых компонентов в смеси.

$\gamma$ -Нестехиометрия ТБ закладывается уже при шихтовке этого материала, если учесть, что летучесть обоих катионных компонентов при температурах синтеза и спекания керамических изделий в этом случае пренебрежимо мала и поэтому заложенная нестехиометрия по катионам в дальнейшем не изменяется.

Сложнее ситуация с возможностью регулирования  $\gamma$ -нестехиометрии свинецсодержащих перовскитов. Рассмотрим более подробно зависимость давления PbO от величины  $\gamma$ -нестехиометрии. Качественный вид этой зависимости ясен из рис. 2.3, если учесть соотношение между термодинамической активностью и парциальным давлением компонента в равновесной газовой фазе

$$a_{\text{PbO}} = P_{\text{PbO}} / P_{\text{PbO}}^{\circ} \quad (2.9)$$

где  $P_{\text{PbO}}^{\circ}$  – давление пара над чистым компонентом (PbO) при данной температуре.

В двухфазных областях I и III (рис. 2.3) давление пара  $P_{\text{PbO}}$  не зависит от состава и определяется только температурой (моновариантное равновесие). Значения  $P_{\text{PbO}}$  в таких моновариантных областях являются предельными – соответственно максимальным и минимальным – для бивариантной области гомогенности II, где  $P_{\text{PbO}}$  зависит не только от температуры, но и от содержания  $\text{PbO}$ .

Предельные давления  $\text{PbO}$  в ЦТС зависят также от соотношения  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  в твердом растворе. На рис. 2.6 показаны измеренные кажущиеся предельные давления пара  $\text{PbO}$  и истинные предельные давления мономерных молекул  $\text{PbO}$  над ЦТС в зависимости от соотношения  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$   $x$ . Измерения проведены методом потока [17]. Истинные давления рассчитаны с учетом сложного состава пара, содержащего кроме молекул мономера  $\text{PbO}$ , молекулы полимеров  $\text{Pb}_n\text{O}_n$  и продуктов диссоциации ( $\text{Pb}$  и  $\text{O}_2$ ) (см. приложение).

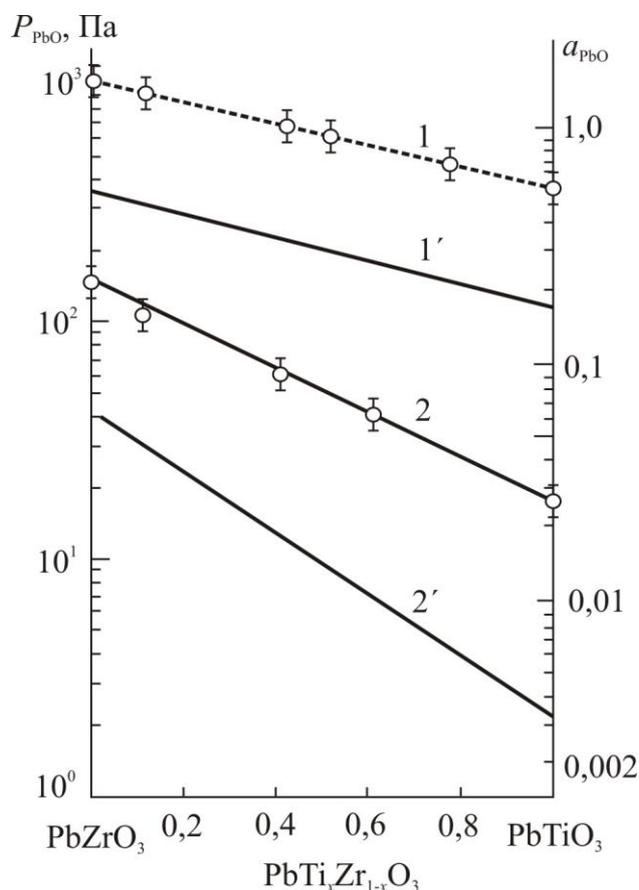


Рис. 2.6. Измеренные кажущиеся (1,2) и истинные для мономерных молекул (1', 2') предельные давления пара  $\text{PbO}$  над твердыми растворами ЦТС при  $1100^\circ\text{C}$ .

Моновариантные двухфазные смеси используются для создания постоянного при данной температуре давления  $\text{PbO}$  в среде. В промышленном производстве ЦТС они применяются в виде порошкообразных "атмосферосоздающих засыпок", в которые погружают прессованные изделия, поступающие на обжиг при высоких температурах.

Как видно из рис. 2.6, изменяя соотношение  $\text{Ti}/\text{Zr}$  в моновариантных смесях, можно перекрыть достаточно широкий диапазон активностей  $\text{PbO}$ . Этот диапазон состоит из двух участков, верхний ("высокосвинцовый",  $0,16 \leq a_{\text{PbO}} \leq 0,52$ ) из которых создается двухфазными смесями ЦТС с избытком  $\text{PbO}$ , а нижний ("низкосвинцовый",  $0,0034 \leq a_{\text{PbO}} \leq 0,065$ ) – смесями ЦТС с  $\text{ZrO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . Еще более расширить реализуемый

диапазон  $a_{\text{PbO}}$  удаётся с помощью изовалентного замещения свинца, например, на стронций в двухфазных смесях.

Изотермические зависимости давления пара  $\text{PbO}$  от  $\gamma$ -нестехиометрии (рис. 2.7) для всех твердых растворов ЦТС и модифицированных материалов на их основе, несмотря на различия в протяженностях областей гомогенности, однотипны. По мере снижения содержания оксида свинца от высокосвинцовой границы активность  $\text{PbO}$  снижается сначала медленно, а затем – быстрее, так что наибольшая скорость снижения наблюдается вблизи низкосвинцовой границы. Измерения, использованные при построении зависимостей на рис. 2.7, проведены методами эффузии и потока.

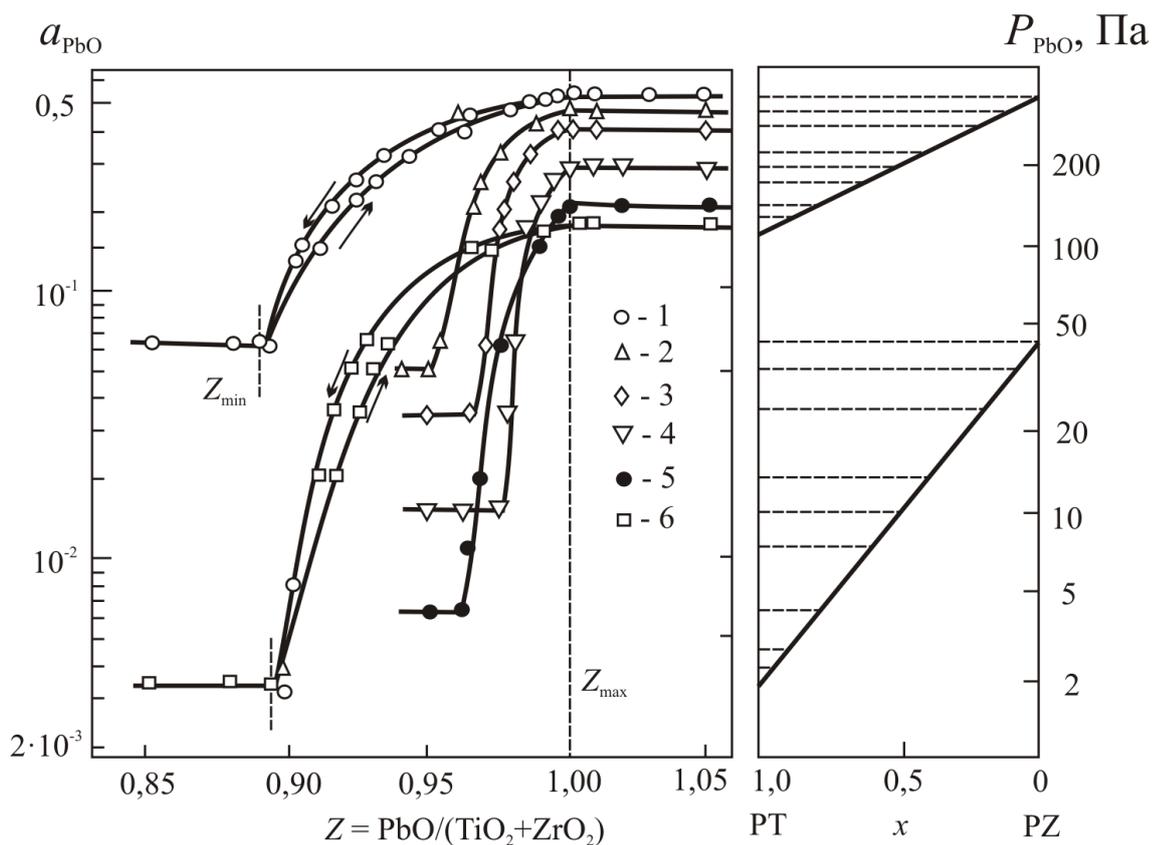
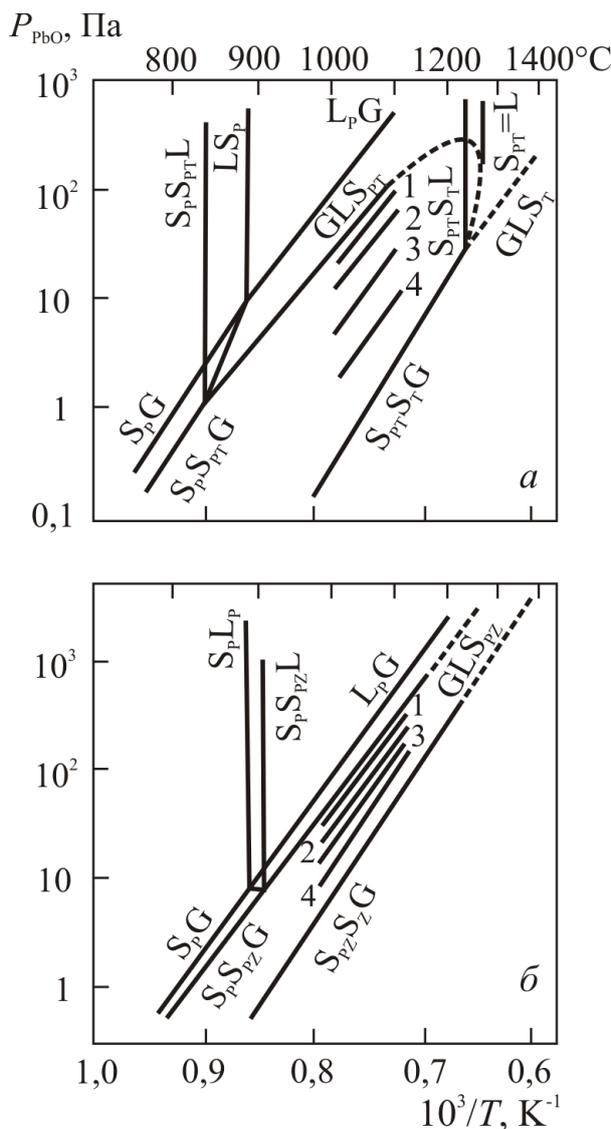


Рис. 2.7. Зависимость активности и давления пара  $\text{PbO}$  от его содержания  $z$  в твердых растворах ЦТС  $\text{Pb}_z(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{2+z}$  при  $1100^\circ\text{C}$ . Мольная доля титаната свинца  $x$ : 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,47 (4); 0,8 (5); 1,0 (6). Справа показаны уровни активности  $\text{PbO}$ , которые можно создать высоко- и низкосвинцовыми моновариантными смесями с разным соотношением  $\text{Ti}/\text{Zr}$ .

При  $1100^\circ\text{C}$  интервал активностей  $\text{PbO}$ , в котором устойчива перовскитовая фаза с изменяющейся величиной  $\gamma$ -нестехиометрии, составляет около 1 порядка величины для цирконата и свыше 1,5 порядков для титаната

свинца. С ростом температуры эти интервалы увеличиваются. Кроме содержания оксида свинца  $z$  на равновесное давление оксида свинца сильно влияет соотношение  $x/(1-x)$  титаната и цирконата свинца. Давление значительно снижается при увеличении  $x$ , так как химическое сродство  $PbO$  к  $TiO_2$  больше, чем к  $ZrO_2$ .

В наиболее полной форме взаимосвязь условий получения и состава обобщают с помощью  $P-T-x$  фазовых диаграмм. Проекция  $P_{PbO}-T$  систем  $PbO-TiO_2$  и  $PbO-ZrO_2$  (рис. 2.8) позволяют, в частности, проследить температурные зависимости давления  $PbO$  над оксидами ЦТС с различной нестехиометрией.



Установленная неравномерность зависимости активности от состава имеет важное практическое значение. Одинаковые колебания давления  $PbO$  (всегда существующие в реальных технологических условиях) приведут к меньшим вариациям состава вблизи низкосвинцовой границы и к значительно большим – в области составов, примыкающей к высокосвинцовой границе. Иными словами, в первом случае составы ЦТС значительно более устойчивы относительно возможных колебаний технологических параметров процесса обжига материала, чем во втором. Поэтому с точки зрения воспроизводимости состава материала выгодно работать в области технологических условий, обеспечивающих содержание  $PbO$  вблизи низкосвинцовой границы.

Рис. 2.8.  $P-T$  проекции фазовых диаграмм систем  $PbO - TiO_2$  (а) и  $PbO - ZrO_2$  (б). Состояния:  $S$  – твердое;  $L$  – жидкое;  $G$  – газообразное. Фазы:  $P$  –  $PbO$ ,  $T$  –  $TiO_2$ ,  $Z$  –  $ZrO_2$ ,  $PT$  –  $PbTiO_3$ ,  $PZ$  –  $PbZrO_3$ . Цифрами обозначены изоконцентраты  $Pb_{1-\gamma}Ti(Zr)O_{3-\gamma}$ , где  $\gamma = 0,03$  (1);  $0,06$  (2);  $0,08$  (3);  $0,09$  (4).

Наиболее широко на практике распространена так называемая "цирконатная" атмосферосоздающая засыпка. Последняя представляет собой порошкообразную смесь  $PbZrO_3 - ZrO_2$  с значительным избытком  $ZrO_2$ . В распространенном варианте спекания пьезокерамики ЦТС обжигаемые изделия в слое засыпки помещают в никелевые пакеты. Никель применяют как конструкционный металл, достаточно стойкий к окислению на воздухе и взаимодействию с засыпкой при температурах обжига. Один из возможных способов упаковки изделий в засыпку и пакет показан на рис. 2.9 [9,10].

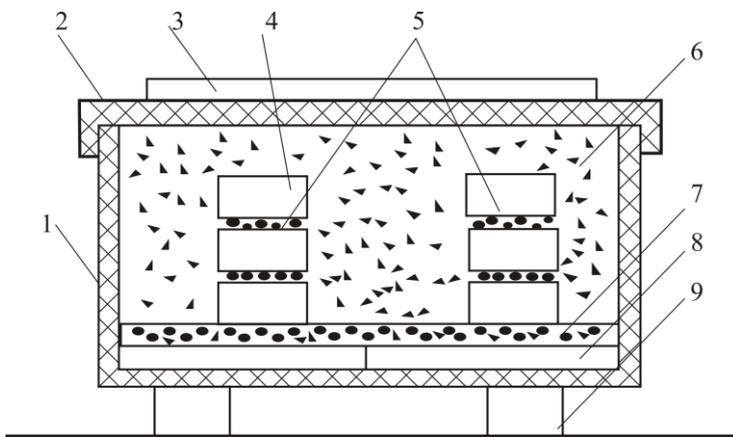


Рис. 2.9. Обжиг изделий ЦТС (4) в свинецсодержащей засыпке (6). 1 – пакет из никеля; 2 – крышка; 3 – экран; 5,7 – подсыпка; 9 – керамическая подставка.

Уровень активности, создаваемый цирконатной засыпкой, как видно из рис. 2.6, лежит примерно посередине интервала значений  $a_{PbO}$  для области стабильного существования материалов на основе морфотропных твердых растворов ЦТС. Равновесные по отношению к этой засыпке составы сильно смещены к  $Z_{min}$ , что повышает их устойчивость по отношению к случайным колебаниям упругости паров

$PbO$  в окружающей газовой среде во время обжига пьезокерамических изделий, и, следовательно, воспроизводимость свойств обжигаемых изделий.

Практическое удобство цирконатной засыпки связано также с тем, что она имеет наибольшую упругость  $PbO$  по сравнению с любыми другими составами, не содержащими избытка жидкого при температурах обжига оксида свинца. Еще большие упругости  $PbO$  можно реализовать лишь в присутствии жидкого расплава на основе  $PbO$ . Хотя такие составы и можно применить для атмосферных ячеек, они неприемлемы для массовой технологии пьезокерамики, так как сильно взаимодействуют с изделиями и приводят к неоднородности распределения  $PbO$ , короблению изделий и т.д.

Для более точного регулирования величины  $\gamma$ -нестехиометрии твердых растворов ЦТС мы применяли атмосферные ячейки (тигли), показанные на рис. 2.10. В качестве материала атмосферной ячейки применяли как высоко-, так и низкосвинцовые моновариантные смеси (рис. 2.6). Первые содержали избыток

PbO, вторые – избыток  $ZrO_2$  ( $TiO_2$ ) по отношению к твердому раствору ЦТС с заданным соотношением Ti/Zr.

Для создания пористости в шихту для приготовления атмосферосоздающих смесей добавляли 10-20 об.% парафина.

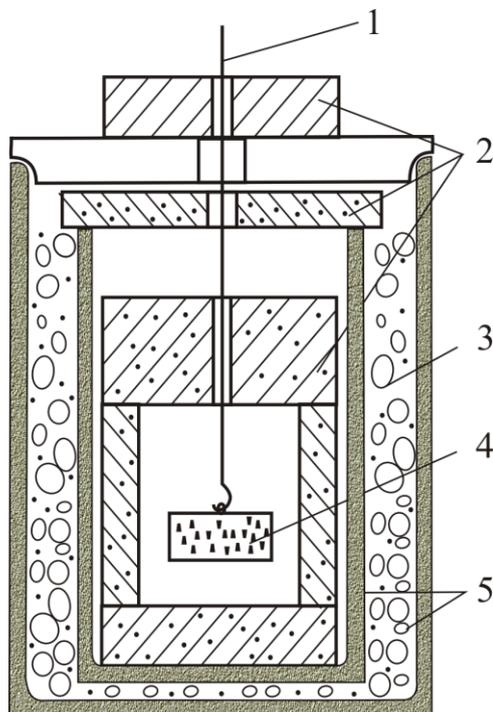


Рис. 2.10. Атмосферный тигель для создания контролируемого давления PbO. 1 – Pt подвес; 2 – пористый атмосферный тигель с крышками; 3 – порошкообразная засыпка из того же материала; 4 – образец; 5 – алундовые стаканы.

более точных измерениях применяли минимальные, не более 2 мол.%, количества вторых (неперовскитовых) фаз в атмосферных буферных смесях. В свою очередь это потребовало упаковки атмосферных ячеек засыпками с целью снизить темп потерь летучего компонента PbO в окружающее пространство и сохранить постоянство  $a_{PbO}$  в течение достаточного времени.

Для более грубого определения предельных составов и промежуточных величин  $\gamma$ -нестехиометри применяли буферные смеси с избытком вторых фаз до 10 мол.%.

Установленный характер зависимости активности PbO от состава имеет отношение и к проблемам аналитического контроля производства пьезоматериалов. При получении порошков ЦТС завершенность реакций

Основное затруднение при практической реализации обсуждаемого метода поддержания контролируемого давления PbO вытекает из заметного отклонения от бинарности в разрезе  $PbO-(Ti_xZr_{1-x})O_2$ . При высоких температурах (порядка  $1100^\circ C$ ) расплав на основе PbO обогащен Ti по сравнению с равновесной твердой фазой ЦТС, а при снижении содержания PbO ниже низкосвинцовой границы из ЦТС выделяется  $ZrO_2$ , если  $0 \leq x < 0,85$ . В результате у системы появляется дополнительная степень свободы, связанная с возможностью изменения соотношения Ti/Zr в перовскитовой фазе в зависимости от количества второй фазы, приводящая в конечном счете к непрерывному изменению активности PbO. В связи с этим в

твердофазного синтеза проверяют анализом на "несвязанный" оксид свинца по методике, основанной на избирательном растворении непрореагировавшего PbO в 5%-ной уксусной кислоте при кипячении. Длительное время потребители материала настаивали на жестком ограничении этого показателя, однако технологическая практика показала, что его не удастся снизить меньше нескольких молярных процентов.

Объяснение этого факта заключается в следующем. Избирательное растворение при фазовом анализе выделяет из анализируемого образца весь PbO с уровнем активности не ниже некоторого предельного (для данной методики) значения  $a_{\text{PbO}}^{\text{p-p}}$ . В идеальной методике это значение должно точно совпадать с  $a_{\text{PbO}}^{\text{max}}$  – верхним пределом интервала стабильности свинецсодержащего соединения с максимальным в данной системе содержанием PbO (одновременно это нижний предел  $a_{\text{PbO}}$  в фазе на основе "свободного" оксида свинца). Но как видно на рис. 2.6, в системе ЦТС уровень  $a_{\text{PbO}}^{\text{max}}$  лежит весьма близко к  $a_{\text{PbO}}^{\text{o}}$  – активности чистого компонента, так что величина  $a_{\text{PbO}}^{\text{p-p}}$  лежит, по всей вероятности, внутри достаточно широкого интервала стабильности перовскитовой фазы:  $a_{\text{PbO}}^{\text{min}} < a_{\text{PbO}}^{\text{p-p}} < a_{\text{PbO}}^{\text{max}}$ .

В результате как "свободный" определяется не только действительно несвязанный PbO, но и часть химически связанного, отвечающего интервалу  $a_{\text{PbO}}^{\text{p-p}} \leq a_{\text{PbO}} \leq a_{\text{PbO}}^{\text{max}}$ . Обсуждаемый ниже неравномерный характер зависимости  $a_{\text{PbO}} = f(z)$  способствует тому, что указанный интервал активностей соответствует весьма значительной части области гомогенности.

Таким образом, стандартная методика не позволяет уверенно определять небольшие количества несвязанного PbO в ЦТС и ограничивать в технологической документации значение этого параметра малой величиной нецелесообразно.

### 2.3. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА НЕСТЕХИОМЕТРИЮ ПЕРОВСКИТОВ $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$

Известно, что растворимость в кристаллической решетке  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$  донорных примесей, имеющих больший заряд катионов по сравнению с замещаемыми, обычно выше, чем акцепторных [51,52].

**Влияние примесей на  $\gamma$ -нестехиометрию.** Рассмотрим систему  $\text{PbO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  (ЦТСЛ), представляющую интерес не только в связи с высокой растворимостью лантана (до 70-80% Pb может быть замещено лантаном в  $\text{PbTiO}_3$ ), но и благодаря исключительной роли этой системы в получении оптически прозрачной сегнетокерамики [ 57-59].

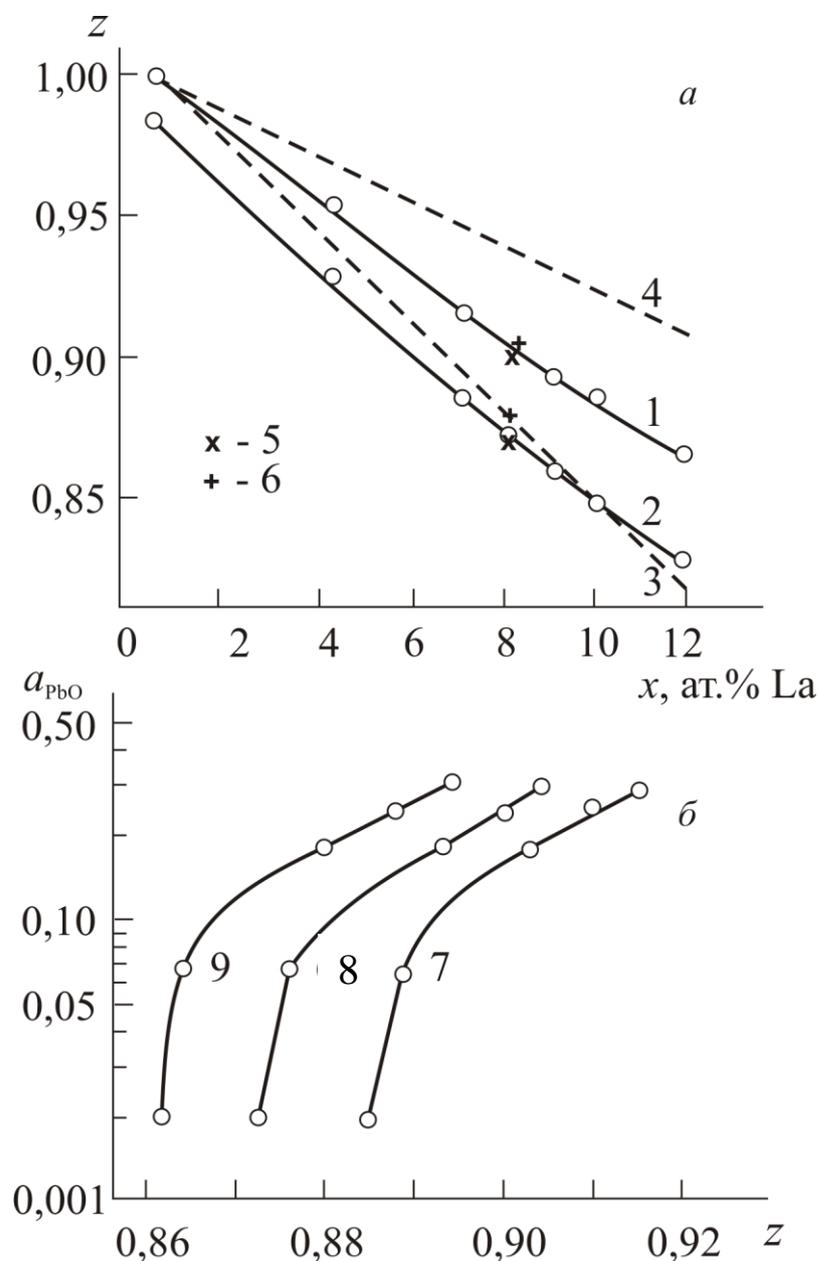


Рис. 2.11. Область  $\gamma$ -нестехиометрии ЦТСЛ при разных содержаниях лантана (а) и зависимость активности PbO от его содержания (б). Границы: 1 – высокосвинцовая; 2 – низкосвинцовая; 3 –  $z = 1 - (3/2)x$ ; 4 –  $z = (1 - x)/(1 - x/4)$ ; 5 – данные [63]; 6 – данные [64]; 7,8,9 – ат.% La.

На рис. 2.11 показаны граничные составы области  $\gamma$ -нестехиометрии по свинцу в зависимости от содержания лантана в твердом растворе ЦТСЛ  $\text{Pb}_z\text{La}_x(\text{Ti}_{0,35}\text{Zr}_{0,65})\text{O}_{2+z+1,5x}$ . Результаты получены при 1050 – 1100 °С на воздухе методом гетерогенных равновесий. Имеющиеся данные эффузионного метода [63] и гравиметрии [64] для ЦТСЛ 8/65/35 ( $x = 0,08$ ) практически совпадают с нашими.

Ширина области гомогенности ЦТСЛ  $x/65/35$  увеличивается с ростом содержания лантана согласно уравнению:

$$\Delta z = 0,016 + 0,18x \quad (2.10)$$

Представляет интерес положение предельных составов области нестехиометрии. Качественную оптически прозрачную керамику можно получить при условии высокой однородности и, следовательно, однофазности материала. При разработке основ технологии ЦТСЛ обсуждали возможность шихтовки по двум формулам:



Шихтовка по формуле (2.11) приводит к получению более прозрачной керамики. Из рис. 2.11а видно, что составы по формуле (2.12),  $z = 1 - (3/2)x$  (линия 3), находятся в пределах области гомогенности, в то время как составы по формуле (2.11),  $z = (1 - x)/(1 - x/4)$  (линия 4), содержат значительный избыток  $\text{PbO}$  как второй фазы. Очевидно, первоначальный избыток жидкого при температурах обжига  $\text{PbO}$  способствует получению более прозрачной керамики. Однако, на более поздних стадиях спекания избыток  $\text{PbO}$ , сыграв свою роль, должен быть удален из материала для обеспечения его однофазности. Судя по изменениям массы образцов в процессе обжига ЦТСЛ 8/65/35 по данным [64], потери  $\text{PbO}$  за счет его летучести таковы, что конечный состав образцов с высокой прозрачностью находится в пределах области гомогенности, на  $\sim 2$  мол.% ниже высокосвинцовой границы, т.е. вблизи линии  $z = 1 - (3/2)x$ . Формула (2.12) лучше отвечает, таким образом, не начальному, а конечному составу качественной прозрачной керамики.

Составам  $z = 1 - (3/2)x$  принадлежит особое место в области нестехиометрии ЦТСЛ. Формула (2.12) предполагает, что трехвалентный лантан занимает позиции в узлах атомов свинца и компенсируется в смысле сохранения электронейтральности образованием половинного,  $1/2 x$ , количества вакансий в узлах А. Подтверждением такого механизма растворения лантана в решетке  $\text{ABO}_3$  являются наблюдения [65] сверхструктурного упорядочения в

$\text{Pb}_{0,25}\text{La}_{0,50}\text{TiO}_3$  и  $\text{Sr}_{0,25}\text{La}_{0,50}\text{TiO}_3$ , состоящего в правильном чередовании плоскостей А (100) составов  $(\text{PbLa}_{\text{Pb}}^\bullet)(\text{La}_{\text{Pb}}^\bullet\text{V}_{\text{Pb}}'')$ . Отклонения от состава  $z = 1 - (3/2)x$  связаны с образованием дополнительного количества дефектов решетки. В связи с этим при данном  $x$  состав  $z = 1 - (3/2)x$ , обладающий наиболее простой, «минимальной» дефектностью, играет роль особой точки в области нестехиометрии ЦТСЛ. Этот вывод подтверждается и наличием выраженных изломов на экспериментальных зависимостях термодинамической активности от состава (рис. 2.9б).

Односторонняя область нестехиометрии немодифицированного твердого раствора ЦТС простирается только в сторону дефицита  $\text{PbO}$ . По мере увеличения содержания лантана область нестехиометрии сначала становится двусторонней относительно состава с наиболее простой дефектностью,  $z = 1 - (3/2)x$ , и все более смещается в сторону избытка  $\text{PbO}$ , а при  $x > 10$  ат.% становится односторонней, но соответствующей теперь только избытку  $\text{PbO}$  (рис. 2.11б).

Аналогичная область нестехиометрии была обнаружена в работе [65] у  $\text{Sr}_z\text{La}_x\text{TiO}_{2+z+1,5x}$ . Область гомогенности возрастает с увеличением  $x$  до 0,30 и при  $x = 0,30$  по изменениям параметров решетки найдено:  $z_{\min} = 0,55$ , что отвечает  $(1 - (3/2)x)$ , и  $z_{\max} = 0,72$ . Этот факт подчеркивает, что возможность значительной  $\gamma$ -нестехиометрии обязана не только высокой летучести  $\text{PbO}$  и возможна также в соединениях с мало летучими компонентами.

**Влияние примесей на  $\delta$ -нестехиометрию.** Результаты исследований легированного титаната бария (ТБ), выполненных гравиметрическим методом, показывают, что гетеровалентные примеси даже при относительно малых содержаниях оказывают радикальное влияние на кислородную нестехиометрию ТБ. Это влияние сильно различается для донорных (La, Nb) и акцепторных (Fe) добавок [17,51,52].

В образцах ТБ, легированных донорами, снижение парциального давления кислорода  $p(\text{O}_2)$  при высоких температурах сразу же приводит к заметному росту кислородной нестехиометрии  $\delta$ , скорость которого затем резко ускоряется, пока не достигаются плато на зависимостях  $\Delta\delta = f(p(\text{O}_2))$  (рис. 2.12). В области плато  $\delta = (1/2)[D^\bullet]$ , что указывает на примесно контролируруемую нестехиометрию. При еще более низких давлениях кислорода кислородная нестехиометрия приближается к собственной нестехиометрии нелегированного титаната бария. Образцы, для которых  $\delta > 0,1$  мол.%, при комнатной температуре проявляют высокую полупроводниковую проводимость и

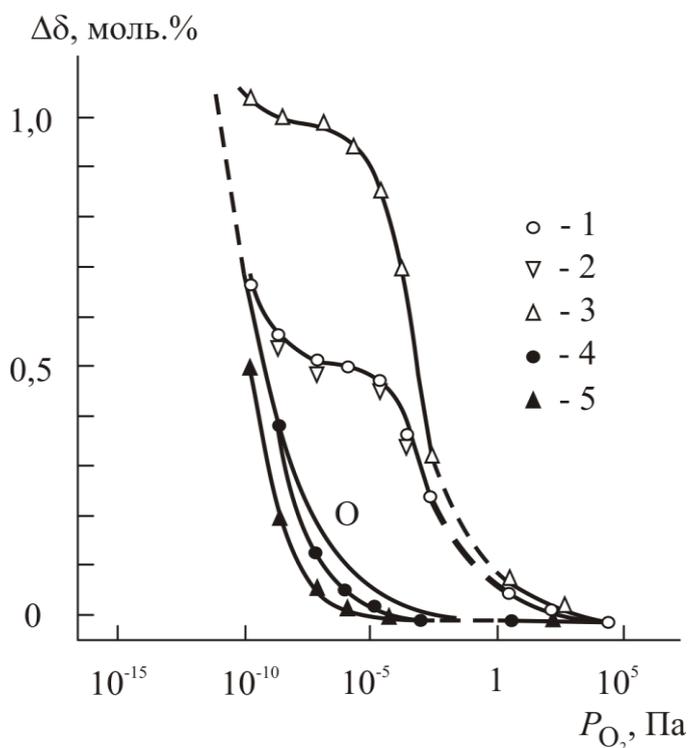


Рис. 2.12. Изменения кислородной нестехиометрии (относительно состояния на воздухе) в зависимости от  $p(\text{O}_2)$  при  $1200^\circ\text{C}$  в титанате бария с донорными и акцепторными добавками: 1 – 1 ат.% La; 2 – 1 ат.% Nb; 3 – 2 ат.% La; 4 – 0,5 ат.% Fe; 5 – 1 ат.% Fe.

обнаруживается между донорными и акцепторными добавками в скорости установления равновесных значений кислородной стехиометрии. В нелегированном ТБ, также как и в ТБ, легированном акцепторами, равновесия при  $1200^\circ\text{C}$  достигаются спустя несколько минут после изменения состава газа над образцом толщиной  $\sim 1$  мм. В образцах, легированных донорами, для этого требовалось в условиях наших экспериментов до суток. Столь резкое различие времен релаксации, безусловно, свидетельствует о значительном различии механизмов образования дефектов кислородной нестехиометрии.

Таким образом, примеси оказывают существенное влияние не только на величину, но и на сам характер нестехиометрии оксидов со структурой перовскита. Донорные легирующие добавки, обладающие значительной растворимостью в перовскитовой решетке, приводят при увеличении их концентрации к превращению односторонних областей  $\gamma$ -нестехиометрии с недостатком компонента АО сначала в двусторонние, а затем – в односторонние с избытком АО. С другой стороны, донорные примеси

окрашены в черный или темно синий цвет. Величина  $\delta$ , судя по совпадению результатов для образцов, легированных соответственно лантаном и ниобием, не зависит от положения внедрения донорных заместителей в перовскитовой решетке.

Для акцепторных примесей характерен заметный интервал кислородных давлений, в котором изменения  $\delta$  еще не заметны. Акцепторы задерживают начало быстрого роста  $\delta$  при снижении кислородного давления не только по сравнению с донорами, но даже и нелегированными образцами.

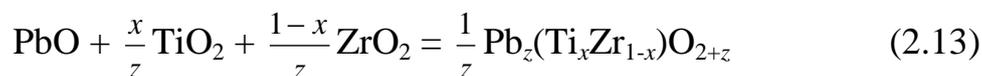
Существенное различие

увеличивают, а акцепторные – снижают кислородную  $\delta$ -нестехиометрию, возникающую при варьировании парциального давления кислорода. Донорные примеси резко снижают скорость релаксации состояний кислородной нестехиометрии в титанате бария.

## 2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ $A^{II}B^{IV}O_3$

### 2.4.1. Термодинамические свойства титаната, цирконата свинца и их твердых растворов

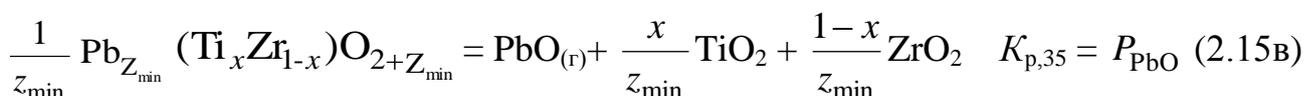
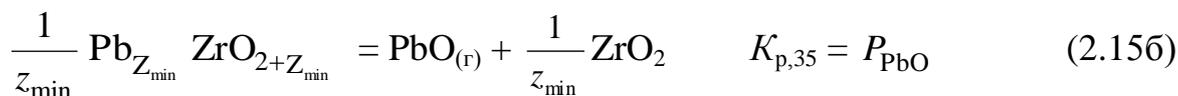
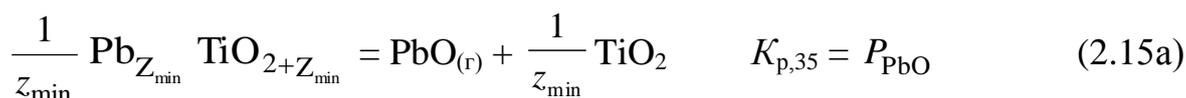
Сначала остановимся на методах расчета термодинамических свойств перовскитовых оксидов, которые не связаны непосредственно с их спецификой как нестехиометрических соединений – фаз переменного состава. Найдем сначала термодинамические параметры образования свинецсодержащих перовскитов из простых оксидов (в расчете на один моль  $PbO$ ) по реакции



В реакции (2.13) все продукты и исходные реагенты – твердые вещества стабильной модификации, за исключением  $PbO$ , который в твердом состоянии нестабилен выше  $T_{пл} = 888^\circ C$ . Используемые здесь методы термодинамических расчетов для фаз постоянного состава относятся, как правило, к ЦТС в равновесии с  $ZrO_2$  ( $TiO_2$ ) и необходимо полагать  $z = z_{min}$ . Для титаната и цирконата свинца ниже принимается  $z_{min} = 0,90$ .

#### А. Расчет по значениям равновесного давления $PbO$ .

Рассмотрим процессы испарения и распада



Константы равновесия записанных реакций определяются только равновесными давлениями мономерных молекул в паре  $PbO$  при условии, что

активности конденсированных продуктов равны единице. Последнее условие выполняется, если растворимости компонентов друг в друге не слишком велики. Заметная растворимость PbO в TiO<sub>2</sub> не обнаружена [70], а ZrO<sub>2</sub> образует ограниченный раствор с PbO, содержащий выше 1500°C до 4 мол.% PbO [71]. Используя известное соотношение, связывающее изменение энергии Гиббса с константой равновесия реакции:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -19,15T \lg K_p$$

найдем

$$\Delta G_{14}^\circ = -RT \ln p_{\text{PbO}}^\circ, \quad \Delta G_{15}^\circ = -RT \ln p_{\text{PbO}}$$

Реакция (2.14) равна, очевидно, сумме реакций (2.13) и (2.15), так что для реакции (2.13) энергия Гиббса равна:

$$\Delta G_{13}^\circ = \Delta G_{14}^\circ - \Delta G_{15}^\circ = -RT(\ln p_{\text{PbO}}^\circ - \ln p_{\text{PbO}}) = RT \ln(p_{\text{PbO}} / p_{\text{PbO}}^\circ) = RT \ln(a_{\text{PbO}})_{z=z_{\min}} \quad (2.16)$$

Такой же результат легко получить и другим путем, характерным для термодинамики фаз переменного состава, оперирующей парциальными величинами. Свободная энергия образования цирконата-титаната свинца по реакции (2.13) равна сумме парциальных свободных энергий (т.е. изменений химических потенциалов по сравнению со стандартными состояниями) всех компонентов:

$$\Delta G_{13}^\circ = \Delta \mu_{\text{PbO}} + \frac{x}{z} \Delta \mu_{\text{TiO}_2} + \frac{1-x}{z} \Delta \mu_{\text{ZrO}_2} = RT \ln a_{\text{PbO}} + \frac{x}{z} RT \ln a_{\text{TiO}_2} + \frac{1-x}{z} RT \ln a_{\text{ZrO}_2}$$

Но при равновесии на нижнем пределе устойчивости ЦТС в области нестехиометрии  $z = z_{\min}$ ,  $a_{\text{PbO}} = a_{\text{PbO}}^{\min}$ ,  $a_{\text{TiO}_2} \approx a_{\text{ZrO}_2} \approx 1$  и, следовательно,

$$\Delta G_{13}^\circ = RT \ln(a_{\text{PbO}})_{z=z_{\min}}$$

Оценим погрешность, связанную с пренебрежением некоторой растворимостью PbO в ZrO<sub>2</sub>. Полагая, что последняя подчиняется закону Генри и, следовательно,  $a_{\text{ZrO}_2} = 0,96$  для 1100°C находим:

$$\overline{\Delta G}_{\text{ZrO}_2} = -RT \ln 0,96 = 465 \text{ Дж/моль},$$

что меньше погрешности, связанной с неточностью определения  $a_{\text{PbO}}^{\min}$ .

В уравнении (2.16) в качестве стандартного состояния при расчете активности принят твердый оксид свинца. Экспериментальные значения  $a_{\text{PbO}}^{\min}$  (рис.2.6, кривая 2'), вычисленные по (2.9), нормированы по отношению к

давлению мономера над жидким в температурном интервале исследований PbO. Поэтому при расчете  $\Delta G_{13}$  по уравнению (2.16) и данным рис. 2.6 необходимо к полученному значению прибавить свободную энергию (2.29) плавления PbO. Результаты расчетов  $\Delta G_{13}^{\circ}$  по этому методу представлены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3. Энергия Гиббса образования перовскитов ЦТС из твердых простых оксидов по данным измерений равновесных упругостей пара PbO**

Состав (x) Pb(Ti <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub>	Энергия Гиббса, $-\Delta G_{T(2,13)}^{\circ}$ , Дж/моль, при T, К			
	1373	1423	1323	1273
PbTiO <sub>3</sub> (x=1)	67910	70950	65130	—
0,90	62130			
0,60	55350			
0,50	51710			
0,40	49200			
0,20	41920			
PbZrO <sub>3</sub> (x=0)	34730	36580	32900	31140

*Примечание:* Погрешность  $\Delta G_T^{\circ}$  (95% доверительный интервал) составляет  $\pm 2300$  Дж/моль.

Из экспериментальных зависимостей  $a_{\text{PbO}}^{\text{min}}$  от температуры в интервале 1273–1423 К найдено (Дж/моль)

$$\Delta G_{T(13)\text{PbTiO}_3}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = (11900 \pm 1500) - (58,2 \pm 0,4)T \quad (2.17)$$

$$\Delta G_{T(13)\text{PbZrO}_3}^{\circ} = (15100 \pm 320) - (36,3 \pm 0,1)T \quad (2.18)$$

что позволяет оценить теплоту и энтропию образования ТС и ЦС из оксидов.

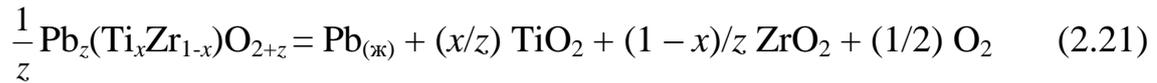
**Б. Расчет из значений э.д.с. гальванической цепи (2.8)** выполнен также по формуле (2.16), используя найденные этим методом значения  $a_{\text{PbO}}^{\text{min}}$  активности PbO в ТС и ЦС, находящихся в равновесии с TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> соответственно (рис. 2.5). Для  $T = 723$  К найдено

$$\Delta G_{723(13)\text{PbTiO}_3}^{\circ} = -20,0 \pm 1,0 \text{ кДж/моль} \quad (2.19)$$

$$\Delta G_{723(13)\text{PbZrO}_3}^{\circ} = -10,0 \pm 1,0 \text{ кДж/моль} \quad (2.20)$$

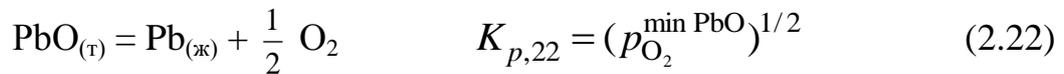
Чрезвычайно узкий температурный интервал, в котором удалось провести измерения э.д.с. ячейки (2.8), исключает возможность оценки температурной зависимости  $\Delta G_T^\circ$ .

**В. Расчет из значений равновесного давления кислорода в восстановительном распаде.** В противоположность титанату бария, цирконат-титанат свинца выше 600 °С в средах с низким  $p(\text{O}_2)$ , например, в газовых смесях СО и СО<sub>2</sub> восстанавливается с разрушением перовскитовой фазы по реакции:



$$K_{p,21} = (p_{\text{O}_2}^{\min})^{1/2}$$

Реакцию (2.13) можно представить как разность реакции восстановления чистого оксида свинца



и реакции (2.21). Следовательно:

$$\Delta G_{13}^\circ = RT \ln a_{\text{PbO}}^{\min} = \Delta G_{22}^\circ - \Delta G_{21}^\circ = \frac{1}{2} RT \ln(p_{\text{O}_2}^{\min} / p_{\text{O}_2}^{\min \text{PbO}}) \quad (2.23)$$

Равновесное давление диссоциации  $p_{\text{O}_2}^{\min}$  однозначно связано с активностью PbO

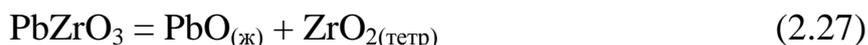
$$a_{\text{PbO}} = (p_{\text{O}_2}^{\min} / p_{\text{O}_2}^{\min \text{PbO}})^{1/2} \quad (2.24)$$

Используя соотношение между свободными энергиями Гиббса (2.23), из экспериментальных данных по давлению диссоциации по реакции (2.21) непосредственно находим температурные зависимости  $\Delta G_T^\circ$  (Дж/моль) образования перовскитов из простых оксидов (при 873–1123 К) по реакции (2.13)

$$\Delta G_{T(13)\text{PbTiO}_3}^\circ = (14650 \pm 1200) - (52,7 \pm 2,0)T \quad (2.25)$$

$$\Delta G_{T(13)\text{PbZrO}_3}^\circ = (25100 \pm 1200) - (42,7 \pm 2,5)T \quad (2.26)$$

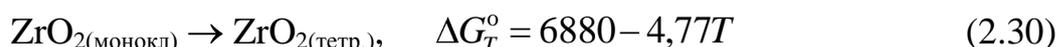
**Г. Оценка энергии Гиббса цирконата свинца из строения его фазовой диаграммы.** Согласно [42] при 1570°С цирконат свинца претерпевает перитектический распад



Активность PbO в расплаве экстраполяцией кривых  $L_pG$  и  $GLS_{PZ}$  на рис.2.8б может быть оценена как 0,3. Активность насыщенного  $\text{ZrO}_2$ , как указывалось выше, оценивается как 0,96. Отсюда стандартная энергия Гиббса реакции (2.27) равна

$$\Delta G_{1843(46)}^\circ = -RT \ln a_{\text{PbO}} - RT \ln a_{\text{ZrO}_2} = 19090 \text{ Дж/моль} \quad (2.28)$$

С учетом свободных энергий фазовых превращений [62, 108]:



находим энергию Гиббса образования  $\text{PbZrO}_3$  из твердого PbO и моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$

$$\Delta G_{1843, \text{PbZrO}_3}^\circ = -36500 \text{ Дж/моль} \quad (2.31)$$

*Д. Калориметрические данные* для перовскитов ЦТС очень неполны. Из-за отсутствия данных по низкотемпературным теплоемкостям не рассчитаны энтропии  $\Delta S_{298}^\circ$  соединений этой системы.

Энтальпии образования ТС и ЦС из оксидов определены нами ранее [76] сжиганием смеси порошкообразных реагентов с бензойной кислотой в калориметрической бомбе:

$$\Delta H_{298\text{PbZrO}_3}^\circ = 21,7 \pm 4,3 \text{ Дж/моль} \quad (2.32)$$

$$\Delta H_{298\text{PbTiO}_3}^\circ = 13,7 \pm 2,8 \text{ Дж/моль} \quad (2.33)$$

Достаточно необычная эндотермичность образования цирконата и титаната свинца из оксидов при 298 К подтверждается также дифференциальным термическим анализом тонко измельченных смесей оксидных компонентов (эндоэффекты при 600°C – ТС и 680°C – ЦС).

Высокотемпературные составляющие энтальпии ( $\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ ) найдены [76] в массивном калориметре смешения и использованы для расчета теплоемкостей  $C_p$  в интервале 298–1200 К и интегральных теплот фазовых (сегнетоэлектрических) переходов:

$$\Delta H_{\text{ф.пр. PbTiO}_3} = 4310 \text{ Дж/моль} \quad (2.34)$$

$$\Delta H_{\text{ф.пр. PbZrO}_3} = 1880 \text{ Дж/моль} \quad (2.35)$$

$$C_{p, \text{PbTiO}_3} = 125 + 21,8 \cdot 10^{-3} T - 21,1 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \quad (2.36)$$

$$C_{p, \text{PbZrO}_3} = 120 + 27 \cdot 10^{-3} T - 17,6 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \quad (2.37)$$

Найденные теплоемкости обнаруживают положительное отклонение от правила аддитивности Коппа-Неймана. Такой же вывод следует из данных по  $C_{p, \text{PbTiO}_3}$ , полученных в [77].

По известным значениям регулярных частей теплоемкостей ЦТС [76,77] и образующих их простых оксидов [78] рассчитаны (табл. 2.4) отклонения  $\Delta G_T^\circ$  за счет температурных изменений теплоемкостей веществ

$$\Delta f(\Delta G_T^\circ) = (\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ) - T(\Delta S_T^\circ - \Delta S_{298}^\circ) = \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.38)$$

и установлено, что в температурном интервале применимости уравнений для  $C_p$  отклонения  $\Delta f(G_T^\circ)$  положительны.

**Таблица 2.4. Отклонения энергии Гиббса за счет изменения теплоемкостей для реакций образования перовскитов из простых оксидов**

Оксид–перовскит	Литературный источник для $C_p$	$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$ Дж/(К·моль)			$\Delta f(\Delta G_T^\circ)$ , кДж/моль при $T$ , К		
		$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^{-5}$	400	800	1200
BaTiO <sub>3</sub>	[44, 113, 114]	-7,03	3,01	7,35	0,012	-0,347	-1,38
PbTiO <sub>3</sub>	[109–111]	4,31	4,94	1,26	0,113	2,60	5,82
PbTiO <sub>3</sub>	[112]	-42,8	80,7	21,9	0,062	1,72	–
PbZrO <sub>3</sub>	[109–111]	4,85	3,81	0,59	0,105	1,98	5,52

На рис.2.13 сведены значения энергии Гиббса образования ТС и ЦС из оксидов, найденные разными методами в широком интервале температур, включая литературные данные [44,47,79]. Результаты определения теплот образования калориметрическим методом представлены как

$$\Delta G_0^\circ = \Delta H_0^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ$$

Как видно из графического представления, в своей совокупности все результаты достаточно согласованно определяют температурные зависимости  $\Delta G_{T(13)}^\circ$ , которые построены с учетом теплот фазовых переходов и рассчитанного вклада изменения теплоемкостей.

В связи с эндотермичностью образования из оксидов термодинамическая

стабильность перовскитов снижается с уменьшением температуры, и ЦС ниже  $\sim 300^\circ\text{C}$ , а ТС ниже  $\sim 0^\circ\text{C}$  термодинамически нестабильны.

$\Delta G_T^0, \Delta H_T^0$ , кДж/моль

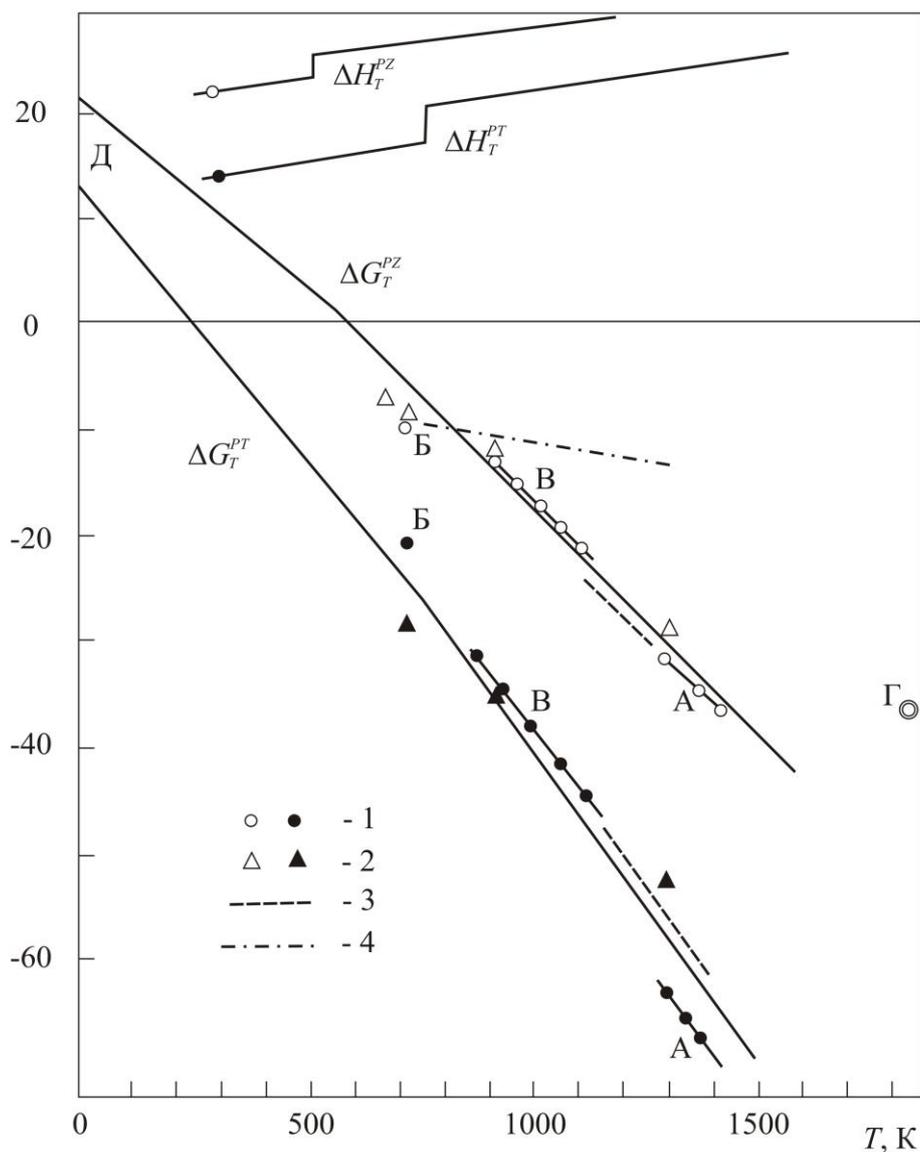


Рис. 2.13. Сводка данных по энергии Гиббса образования из простых оксидов цирконата (светлые символы) и титаната (темные символы) свинца в широком интервале температур. Источники: 1 – данные автора (буквы соответствуют способу расчета в тексте); 2 – [47]; 3 – [44]; 4 – [79].

По величине наклона зависимостей  $\Delta G_T^0 = f(T)$  рассчитаны стандартные энтропии образования из оксидов:

$$\Delta S_{298}^0 \text{PbTiO}_3 = (49,4 \pm 1,7) \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) \quad (2.39)$$

$$\Delta S_{298}^0 \text{PbZrO}_3 = (35,5 \pm 1,7) \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}) \quad (2.40)$$

Энтальпии образования, рассчитанные по зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$  совпадают с экспериментальными значениями (2.32) и (2.33).

Значительные положительные величины энтропии образования перовскитов из оксидов достаточно необычны и требуют специального обсуждения. Прежде всего оценим надежность этого результата. Значительная положительная величина  $\Delta S_{13}$ , очевидно, неминуема при  $\Delta H_{13} > 0$  и  $\Delta G_{13} < 0$  при повышении температуры. Последнее не вызывает сомнения ввиду общеизвестной стабильности перовскитов при высоких температурах. Можно было бы поставить под сомнение результаты [76] определения  $\Delta H$ , поскольку, они рассчитаны (характерная ситуация в калориметрии) как разность двух больших экспериментально определяемых тепловых эффектов. Но эндотермический характер взаимодействия  $\text{PbO}$  с  $\text{ZrO}_2$  однозначно фиксируется ДТА. В работе [80] по площади эндотермического пика рассчитан тепловой эффект образования  $\text{PbZrO}_3$  из оксидов:  $\Delta H = 21,8$  кДж/моль, что совпадает с (2.32).

Достаточно быстрое снижение  $\Delta G_{13}$  с температурой, эквивалентное значительной величине  $\Delta S_{13}$  подтверждается в более узких температурных интервалах работами [44, 47], а также положением точки перитектического распада на фазовой диаграмме  $\text{PbO} - \text{ZrO}_2$ .

Исключением являются результаты [79], полученные методом измерения э.д.с. ячейки



Около 800 К измеренные значения  $\Delta G_{13}$  находятся в полосе данных других авторов, но с ростом температуры по [79]  $\Delta G_{33}$  убывает значительно медленнее и для энтропии найдено  $\Delta S_{13} = 8$  Дж/(К·моль). Однако результаты [79] вызывают сомнение, так как известно, что расплавы  $\text{Pb}$  и  $\text{PbO}$  чрезвычайно сильно взаимодействуют с электролитом при температурах исследования.

Таким образом, экспериментальное обоснование значительной величины  $\Delta S_{13}$  перовскитов ТС и ЦС является достаточно надежным.

Хотя обычно энтропия образования сложного оксида из простых близка к нулю, известны и значительные отклонения от этого правила. В качестве примера Кубашевский ([78], с.151) указывает на шпинели промежуточного типа по степени обращенности, в которых значительная дополнительная

энтропия связана с распределением катионов по кристаллографически неэквивалентным узлам (А и В). Резницкий и Гузей [81] значительные отклонения энтропии и теплоемкости сложных оксидов от аддитивности объясняют изменениями координационных полиэдров при взаимодействии простых оксидов.

Заманчиво связать обнаруженную избыточную энтропию перовскитов с их сегнетоэлектрическими свойствами. Эта связь, несомненно, существует, хотя она вряд ли однозначна: энтропии сегнетоэлектрических фазовых переходов по порядку величины составляют только 5 Дж/(К·моль), но необходимо учесть, что изменения частот колебаний решетки, дающие вклад в энтропию, проявляются не только в точке фазового перехода сегнетоэлектрика. Возможно, что существенный вклад в избыточную энтропию перовскитов определен и другими видами разупорядочения их кристаллической решетки.

В табл.2.5 приведены стандартные значения термодинамических констант ТБ, ТС и ЦС при стандартной температуре, рассчитанные по найденным величинам теплоты и энтропии образования из оксидов с использованием справочных данных [78] по стандартным термодинамическим свойствам оксидных компонентов. Неопределенности справочных данных включены в погрешности рассчитанных стандартных свойств.

*Таблица 2.5. Основные термодинамические константы сегнетоэлектрических перовскитов*

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}{}_{298}$ Дж/(К·моль)	$\Delta G_f^{\circ}{}_{298}$ кДж/моль
Pb <sub>0,9</sub> TiO <sub>2,9</sub>	-1130 ± 5,0	154,4 ± 2,9	-1061 ± 5,8
Pb <sub>0,9</sub> ZrO <sub>2,9</sub>	-1279 ± 6,7	142,3 ± 4,2	-1203 ± 7,9
PbTiO <sub>3</sub>	-1129 ± 5,0	158,2 ± 2,9	-1061 ± 5,8
PbZrO <sub>3</sub>	-1278 ± 6,7	144,4 ± 4,2	-1203 ± 7,9
BaTiO <sub>3</sub>	-1611 ± 21	137,2 ± 6,3	-1532 ± 25

#### *2.4.2. Парциальные и интегральные термодинамические свойства перовскитов ЦТС с переменной нестехиометрией*

Сегнетоэлектрические перовскиты обладают протяженными областями гомогенности и поэтому информация о их свойствах может быть существенно дополнена методами термодинамики фаз переменного состава (термодинамики

растворов). Рассматривая нестехиометрический перовскит титанат свинца (ТС) как бинарный твердый раствор  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$  запишем уравнение Гиббса-Дюгема:

$$N_{\text{PbO}} d \lg a_{\text{PbO}} + N_{\text{TiO}_2} d \lg a_{\text{TiO}_2} = 0 \quad (2.42)$$

Интегрирование (2.42) позволяет найти концентрационную зависимость  $a_{\text{TiO}_2}$  по известной зависимости  $a_{\text{PbO}}(z)$ . Принимая в качестве стандартного состояние  $\text{TiO}_2$  в равновесии с низкосвинцовым составом перовскитовой фазы, получим

$$\lg a_{\text{TiO}_2} = - \int_{a_{\text{PbO}}^{\min}}^{a_{\text{PbO}}} z \cdot d \lg a_{\text{PbO}} \quad (2.43)$$

где, как и ранее,  $z = N_{\text{PbO}} / N_{\text{TiO}_2}$ . Результаты расчетов активностей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в нестехиометрических ТС и ЦС, проведенных графическим интегрированием согласно уравнению (2.43) экспериментальных зависимостей  $a_{\text{PbO}}(z)$  при 1373 К (рис.2.7), представлены в табл.2.6.

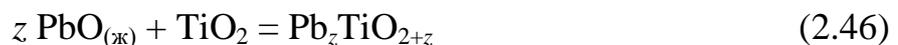
Располагая концентрационными зависимостями активностей обоих компонентов, рассчитывали свободную энергию образования из оксидов нестехиометрических перовскитов любого состава  $z$  (в то время как приведенные выше результаты давали результаты для перовскитовых фаз на низкосвинцовой границы области нестехиометрии). Активность компонента в смеси определяет его парциальную энергию Гиббса (т.е. изменение химического потенциала компонента  $\Delta\mu = \mu - \mu^\circ$  по сравнению со стандартным состоянием):

$$\Delta G_i(z) = \Delta\mu_i(z) = RT \ln a_i(z) \quad (2.44)$$

Интегральная величина  $\Delta G_T^\circ$  для состава с  $z = N_{\text{PbO}}/N_{\text{BO}_2}$  (где  $\text{B} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) определяется суммированием парциальных вкладов каждого компонента. Например, в системе  $\text{PbO} - \text{TiO}_2$ :

$$\Delta G^\circ(z) = N_{\text{PbO}} RT \ln a_{\text{PbO}}(z) + N_{\text{TiO}_2} RT \ln a_{\text{TiO}_2}(z) \quad (2.45)$$

а для реакции



$$\Delta G_{T(46)}^\circ = 2,303 RT (z \lg a_{\text{PbO}} + \lg a_{\text{TiO}_2}) \quad (2.47)$$

Рассчитанные значения энергии Гиббса как функции  $z$  приведены в табл.2.6 для титаната и цирконата свинца.

Таблица 2.6. Концентрационные зависимости активностей оксидных компонентов и энергий Гиббса нестехиометрических титаната и цирконата свинца при 1100°C

Состав $z = N_{\text{PbO}} / N_{\text{TiO}_2}$	$-\lg a_{\text{PbO}}$ (эксперимент.)	$-\lg a_{\text{TiO}_2}$ (вычислен.)	$-\Delta G_{(46)}^0$ кДж/моль Ti(Zr)	$-\Delta G_{1373}^{\text{CM}}$ кДж/моль
Титанат свинца				
$z_{\min} = 0,896$	2,47	0	58,2	30,7
0,90	2,29	0,162	58,4	30,75
0,91	1,85	0,560	59,0	30,9
0,92	1,49	0,889	59,4	30,9
0,93	1,23	1,130	59,8	31,0
0,94	1,07	1,279	60,1	31,0
0,95	0,975	1,369	60,4	30,95
0,96	0,905	1,436	60,6	30,9
0,97	0,85	1,489	60,8	30,9
0,98	0,81	1,528	61,0	30,8
0,99	0,78	1,558	61,2	30,75
$z_{\max} = 1,00$	0,76	1,577	61,5	30,7
Цирконат свинца				
$z_{\min} = 0,892$	1,20	0	28,1	14,85
0,90	0,94	0,233	28,3	14,9
0,91	0,74	0,414	28,6	15,0
0,92	0,61	0,533	28,8	15,0
0,93	0,52	0,616	28,9	15,0
0,94	0,45	0,682	29,0	15,0
0,95	0,40	0,729	29,2	14,95
0,96	0,365	0,762	29,3	14,9
0,97	0,34	0,786	29,35	14,9
0,98	0,31	0,816	29,4	14,85
0,99	0,29	0,835	29,5	14,8
$z_{\max} = 1,00$	0,28	0,845	29,6	14,75

Значения для низкосвинцовых составов, конечно, совпадают с ранее вычисленными (табл.2.5), если учесть разницу в стехиометрии и стандартном

состоянии PbO между реакциями (2.13) и (2.46).

Свободная энергия Гиббса реакции (2.46) вычислена «на 1 моль  $\text{TiO}_2$ » и относится к переменному количеству ( $z$ ) молей PbO. Именно с этим связан заметный рост рассчитанных значений  $\Delta G_{33a}^0$  при увеличении  $z$ . Следуя духу термодинамики растворов, следует рассмотреть энергию Гиббса смешения, рассчитанную на 1 моль «смеси» компонентов:

$$\Delta G^{\text{см}} = RT \left( \frac{z}{1+z} \ln a_{\text{PbO}} + \frac{1}{1+z} \ln a_{\text{TiO}_2} \right) = \frac{1}{1+z} \Delta G_{33a}^0 \quad (2.48)$$

Результаты расчетов по формуле (2.48) (табл.2.6) показывают, что минимум зависимости  $\Delta G^{\text{см}}(z)$  лежит внутри области нестехиометрии, ближе к низкосвинцовой границе. Это означает, что стехиометрический состав не является наиболее стабильным. Впрочем, изменения интегральной энергии Гиббса перовскитовых фаз в пределах их областей гомогенности невелики,  $\sim 1\%$  от общей величины и во многих практических расчетах их можно не учитывать. Слабый, «пологий» характер зависимости  $\Delta G^{\text{см}}$  от состава характерен и для других соединений с широкой областью нестехиометрии, например – вюстита  $\text{FeO}_{1-x}$  ([82], с.17).

В отличие от интегральных, парциальные мольные термодинамические свойства, конечно, сильно изменяются с нестехиометрией. Из температурных зависимостей  $a_{\text{PbO}}$  и  $a_{\text{VO}_2}$  для составов внутри области гомогенности несложно определить парциальные энтальпии и энтропии компонентов:

$$\Delta \bar{H}_i = -RT^2 \partial \ln a_i / \partial T = -R \partial \ln a_i / \partial (1/T) \quad (2.49)$$

$$\Delta \bar{S}_i = -R(T \partial \ln a_i / \partial T + \ln a_i) \quad (2.50)$$

Точность определения температурной зависимости  $a_{\text{PbO}}$  из данных по давлению его пара не слишком велика (из-за низкой точности данных о константах равновесия в газовой фазе, которые необходимо учитывать при расчетах истинных давлений мономерных молекул PbO). Поэтому для вычисления парциальных свойств  $\Delta \bar{H}_i$  и  $\Delta \bar{S}_i$  в интервале 873–1173K удобнее воспользоваться экспериментальными зависимостями давления диссоциации кислорода ( $p_{\text{O}_2}^{\text{min}}$ ) в реакции (2.21) от температуры.

Из уравнения (2.24) непосредственно следуют зависимости

$$\Delta \bar{H}_{\text{PbO}} = \Delta H_{22}^0 - \Delta H_{21}^0 = \frac{1}{2} R \partial \ln (p_{\text{O}_2}^{\text{min}} / p_{\text{O}_2}^{\text{min PbO}}) / \partial (1/T) \quad (2.51)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{PbO}} = \Delta S_{22}^{\circ} - \Delta S_{21}^{\circ} = \frac{1}{2} R [T \partial \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{min}} / p_{\text{O}_2}^{\text{min PbO}}) / \partial T + \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{min}} / p_{\text{O}_2}^{\text{min PbO}})] \quad (2.52)$$

которые позволяет найти парциальные молярные энтальпии и энтропии PbO.

Для определения давлений диссоциации кислорода ( $p_{\text{O}_2}^{\text{min}}$ ) в реакциях (2.21) и (2.22) были использованы измерения электрического сопротивления образцов в газовых смесях (CO + CO<sub>2</sub>). Резкое снижение сопротивления при повышении содержания CO (снижении  $p_{\text{O}_2}$ ) в газовой среде указывало на появление жидкого металлического свинца и фиксировало начало процесса восстановления. Равновесное давление O<sub>2</sub> в среде рассчитывали согласно [83] по уравнению:

$$\lg(p_{\text{O}_2}, \text{Па}) = 14,09 - 29530/T + 2\lg(p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}) \quad (2.53)$$

В табл. 2.7 приведены параметры А и В экспериментально найденных зависимостей граничного давления  $p_{\text{O}_2}^{\text{min}}$  от температуры в форме двухчленного уравнения:

$$\lg(p_{\text{O}_2}^{\text{min}}, 10^5 \text{Па}) = -A/T + B \quad (2.54)$$

Погрешности (95% доверительные интервалы) составляют: для А – 150, для В – 025.

Парциальные молярные энтальпии и энтропии PbO, рассчитанные по данным, приведенным в табл. 2.7, с помощью уравнений (2.51) и (2.52), показаны в зависимости от состава  $z$  в пределах области нестехиометрии на рис. 2.14.

Парциальные молярные величины для вторых компонентов – TiO<sub>2</sub> или ZrO<sub>2</sub> – определяются интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\Delta \bar{H}_{\text{VO}_2} = - \int_{z_{\text{min}}}^z z d(\Delta \bar{H}_{\text{PbO}}) + \Delta \bar{H}_{\text{VO}_2}(z_{\text{min}}) \quad (2.55)$$

где значение постоянной интегрирования легко найти по известным интегральным –  $\Delta H^{\circ}$  или  $\Delta S^{\circ}$  – и парциальным величинам для PbO на низкосвинцовом пределе  $z_{\text{min}}$ .

Интегральные величины энтальпии и энтропии реакции (2.46) для различных составов  $z$  в области нестехиометрии (рис.2.14) можно теперь рассчитать или суммированием парциальных вкладов:

$$\Delta H_{(46)}^{\circ} = z \bar{H}_{\text{PbO}} + \bar{H}_{\text{VO}_2} \quad (2.56)$$

Таблица 2.7. Температурные зависимости давлений диссоциации  $O_2$  ( $p_{O_2}^{\min}$ ) при восстановлении PbO, цирконата и титаната свинца ( $873 < T < 1123$  К)

Оксид и состав (z)	Параметры уравнения (2.54)		Анализ «по второму закону»	
	A	B	$\Delta H_{21}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S_{21}^{\circ}$ , Дж/(К·моль)
I PbO	25000	10,8	239	103,4
II $zPbO \cdot ZrO_2$				
z = 0,85	22400	6,4	214	61,1
0,88	22300	6,3	213,5	60,3
0,90	22500	6,5	215	62,4
0,92	22500	7,05	215	67,4
0,94	23000	7,7	220	73,7
0,96	24000	8,9	230	85,4
0,98	25000	10,2	239	97,5
1,00	28000	13,6	269	130,2
1,02	23700	9,25	227	88,7
z = 1,05	23500	9,05	225	86,6
III $zPbO \cdot TiO_2$				
z = 0,86	23500	5,3	225	50,6
0,88	22000	4,0	210,5	38,1
0,90	23360	5,3	223,5	51,0
0,915	23400	6,2	224	59,0
0,935	23600	6,95	225,5	66,5
0,955	23800	7,2	228	68,6
0,975	24000	8,25	229	79,1
0,983	24300	8,6	233	82,5
0,995	24900	9,6	238,5	91,7
1,01	24100	8,8	231	84,1
z = 1,035	25000	9,0	239	103,4

или, без предварительного вычисления парциальных молярных свойств второго компонента, – интегрированием по Дюгему-Маргулесу:

$$\Delta S_{33a}^{\circ} = \int_{z_{\min}}^z \Delta \bar{S}_{PbO} dz + \Delta S^{\circ}(z_{\min}) \quad (2.57)$$

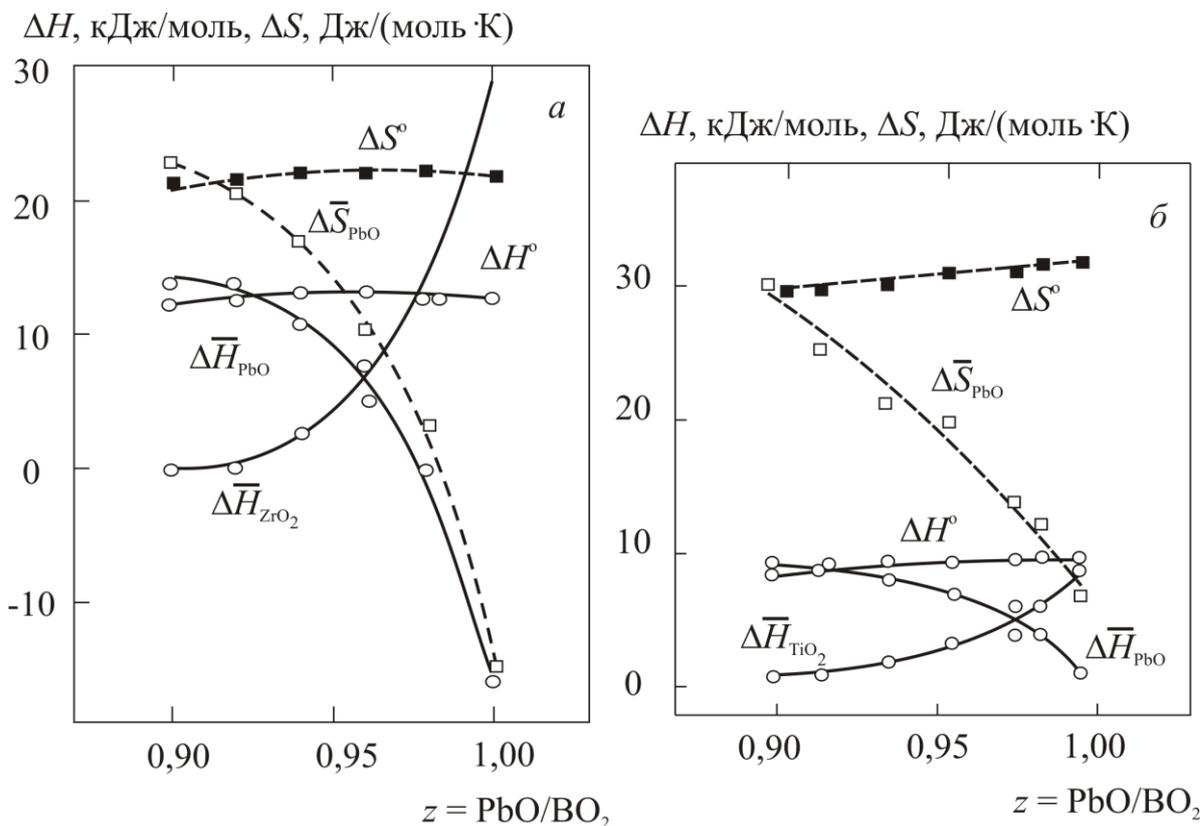


Рис. 2.14. Зависимости парциальных и интегральных теплот и энтропий образования по реакции (2.46) цирконата (а) и титаната (б) свинца от состава в пределах области нестехиометрии.

Результаты расчетов показывают, что интегральные энтальпии и энтропии «смешения» оксидных компонентов (рассчитанные на 1 моль «смеси») практически не зависят от состава. Вычисленные термодинамические константы стехиометрических перовскитов ТС и ЦС при стандартной температуре (табл.2.5) мало отличаются от констант предельно нестехиометрических соединений. Таким образом, в большинстве практических термодинамических расчетов фактом нестехиометричности свинецсодержащих перовскитов можно пренебрегать.

Интегральные теплоты и энтропии образования по реакции (2.46) относятся к переменному числу молей  $z$  PbO. Сначала они возрастают при увеличении  $z$ , но по мере приближения к высокосвинцовому пределу их рост замедляется, а для цирконата свинца функции  $\Delta H^\circ(z)$  и  $\Delta S^\circ(z)$  даже обнаруживают максимумы при  $z = 0,98$  (рис.2.14). Несмотря на наблюдаемые отклонения от линейности зависимостей  $\Delta H^\circ(z)$  и  $\Delta S^\circ(z)$  экстраполяция их к  $z = 0$  обнаруживает, что они проходят через начало координат, т.е.  $\Delta H^\circ(0) \approx 0$  и

$\Delta S^\circ(0) \approx 0$ . В свое время аналогичное явление было открыто С.М.Арией в нестехиометрическом вюстите и интерпретировано в пользу его субмикрорегерогенного строения [87].

### 2.4.3. Термодинамические свойства нестехиометрического титаната бария

В отличие от свинецсодержащих перовскитов, для расчета термодинамических свойств титаната бария невозможно использовать данные по давлению пара летучего катионного компонента

В интервале 800–950 К термодинамические свойства титаната бария можно рассчитать, пользуясь результатами измерений э.д.с. гальванической цепи (2.2), которые непосредственно определяют парциальные молярные величины для ВаО (в Джоулях;  $n = 2$ ):

$$\Delta \bar{G}_{\text{ВаО}} = -nFE_{2,2} \quad (2.58)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{ВаО}} = F(TdE_{2,2}/dT - E) \quad (2.59)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{ВаО}} = nFdE_{2,2}/dT \quad (2.60)$$

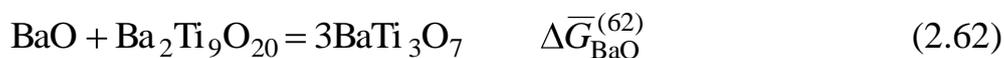
Результаты расчетов по экспериментальным значениям э.д.с. ячейки (2.2) приведены в табл.2.8.

Таблица 2.8. Парциальные молярные термодинамические свойства оксида бария в системе ВаО – TiO<sub>2</sub>

Состав (z)	$-\Delta \bar{G}_{\text{ВаО},923}$ кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{\text{ВаО}}$ кДж/моль	$\Delta \bar{S}_{\text{ВаО}}$ Дж/(К·моль)
В + В <sub>2</sub> Т	5,11 ± 1,2	-3,81 ± 1,8	9,67 ± 0,5
В <sub>2</sub> Т + ВТ	117,4 ± 0,9	110 ± 1,6	8,41 ± 0,3
z = 1,00	117,9 ± 0,4	109 ± 0,6	9,62 ± 0,2
0,99	118,9 ± 0,5	108 ± 0,7	11,6 ± 0,3
0,98	120,2 ± 0,4	108 ± 0,6	13,5 ± 0,2
0,97	121,4 ± 0,5	108 ± 0,7	14,6 ± 0,3
ВТ + ВТ <sub>3</sub>	121,6 ± 0,4	107,5 ± 0,6	15,0 ± 0,2
ВТ <sub>3</sub> + В <sub>2</sub> Т <sub>9</sub>	126,2 ± 1,0	109 ± 1,6	18,9 ± 0,5
В <sub>2</sub> Т <sub>9</sub> + Т	134,0 ± 1,0	116 ± 1,7	19,7 ± 0,4

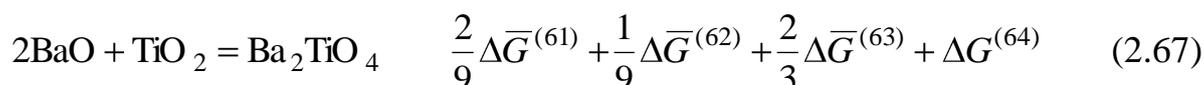
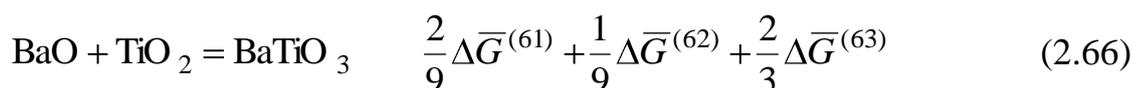
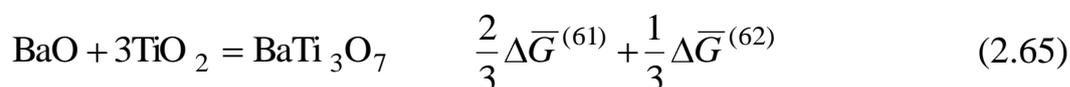
Примечание. В = ВаО, Т = TiO<sub>2</sub>, В<sub>2</sub>Т = 2ВаО·TiO<sub>2</sub> = Ва<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> и т.д.

Для расчета интегральных термодинамических свойств промежуточных соединений системы BaO-TiO<sub>2</sub> удобно применить следующий прием (эквивалентный по результатам, конечно, интегрированию по Гиббсу-Дюгему с последующим суммированием парциальных вкладов). Рассмотрим систему уравнений химических реакции



Каждое в этой цепочке реакций образования известных в рассматриваемой температурной области промежуточных титанатов бария записано для связывания одного моль BaO. При равновесии активности TiO<sub>2</sub> в титаносодержащих фазах в левых и правых частях каждого из уравнений равны. Отсюда следует, что полное изменение стандартной энергии Гиббса в реакциях равно парциальной энергии Гиббса BaO для соответствующей ступеньки активности на зависимости ее от состава системы (рис.2.4). Здесь мы принимаем состояние TiO<sub>2</sub> в равновесии с ближайшим по диаграмме титанатом (Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>) за стандартное. Так как значительная растворимость BaO в TiO<sub>2</sub> не обнаружена, связанная с этим погрешность должна быть мала.

Рассмотрим теперь реакции образования промежуточных титанатов из оксидных компонентов системы:



Нетрудно представить каждую из этих последних реакций и, следовательно, изменения энергии Гиббса в ней в виде линейной комбинации рассмотренных выше реакций (2.61) – (2.64). Это позволяет непосредственно рассчитать интегральные термодинамические величины как указанные выше комбинации парциальных свойств (табл.2.14).

Таблица 2.9. Энергия Гиббса при 973 К, энтальпия и энтропия (800–950 К) образования из простых оксидов промежуточных соединений в системе ВаО–TiO<sub>2</sub> (по данным метода э.д.с.)

Соединение	$-\Delta G_{923}^{\circ}$ кДж/моль	$-\Delta H^{\circ}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}$ Дж/(моль·К)
BaTi <sub>4,5</sub> O <sub>10</sub>	134,0 ± 1,0	116 ± 1,7	19,7 ± 0,4
BaTi <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	131,4 ± 1,0	113 ± 1,6	19,4 ± 0,5
BaTiO <sub>3</sub>	124,8 ± 0,6	110 ± 0,7	16,4 ± 0,3
Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	242,2 ± 1,5	219 ± 1,6	24,8 ± 0,6

Необходимо сделать следующую оговорку, касающуюся расчета энтальпии и энтропии. В отличие от парциальной энергии Гиббса (химического потенциала) непрерывно и монотонно изменяющейся с составом  $z$  в системе, парциальные энтальпии и энтропии могут испытывать скачки при пересечении границ областей гомогенности. Скачок связан с температурной зависимостью граничных составов областей гомогенности и равен

$$-\left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial z}\right)_T \cdot \frac{dz_{\text{гр}}}{dT} \quad (2.68)$$

для парциальной энтропии и

$$T \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial z}\right)_T \cdot \frac{dz_{\text{гр}}}{dT} \quad (2.69)$$

для парциальной энтальпии ([88], с.118-126). Таким образом, при значительном изменении предельных составов областей гомогенности с температурой, парциальные энтальпия и энтропия компонентов в смеси (двухфазной области) отличаются от их значений в равновесных фазах. Следовательно, строго говоря, наш расчет, существенно использующий значения парциальных свойств в двухфазных областях, для энтальпии и энтропии справедлив в приближении слабой зависимости граничных составов областей гомогенности от температуры. Результаты, приведенные в табл. 2.8, подтверждают допустимость такого приближения для системы ВаО – TiO<sub>2</sub> в рассматриваемой области.

На рис.2.15 сопоставлены найденные термодинамические параметры образования титанатов бария из оксидов с имеющимися калориметрическими данными [78, 89] по теплотам образования и стандартной энтропии BaTiO<sub>3</sub>.

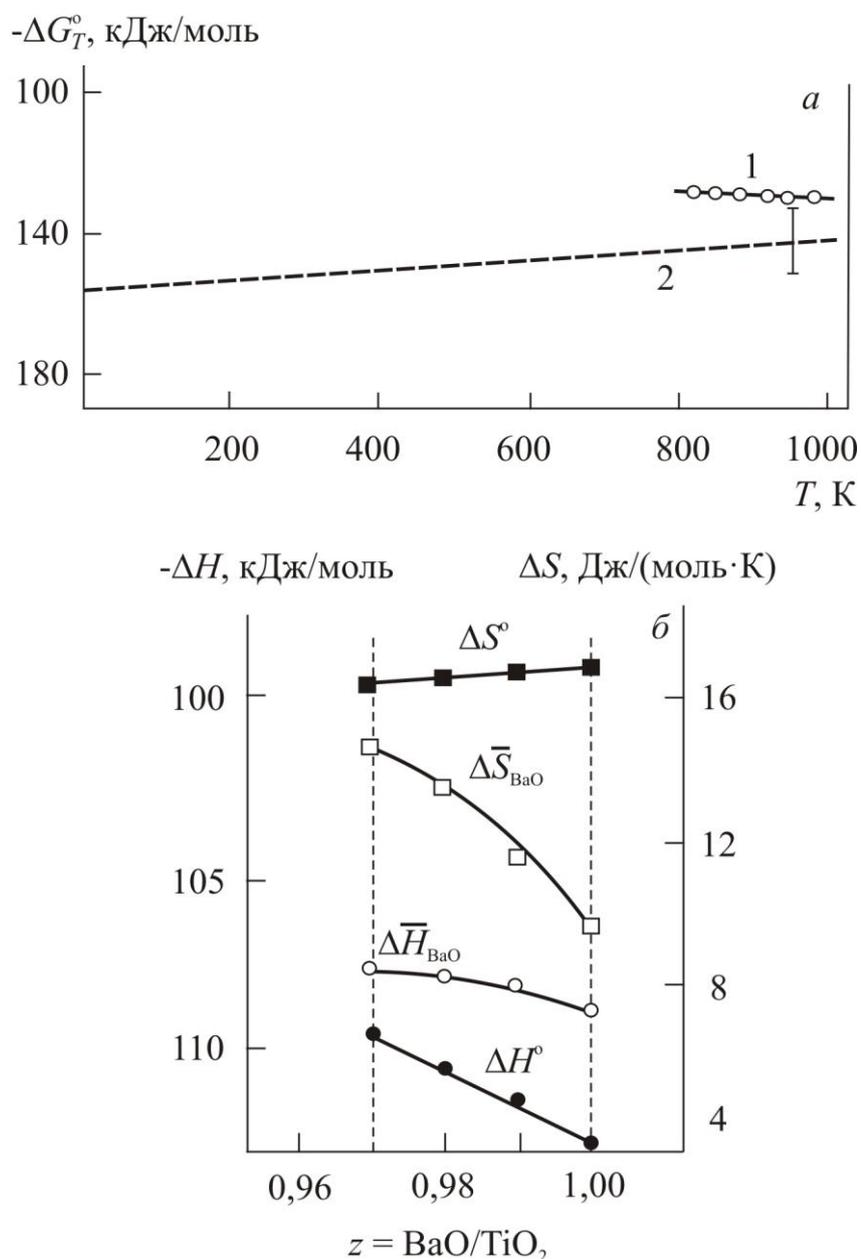


Рис. 2.15. Температурная зависимость энергии Гиббса образования титаната бария из оксидов по измерениям э.д.с. (1) и калориметрии (2) (а) и зависимости парциальных и полных энтальпий и энтропий образования из оксидов от состава нестехиометрического титаната бария.

В температурном интервале исследований методом э.д.с. величины энергии Гиббса практически соответствуют данным калориметрии с учетом оцененной их погрешности [78]. Более существенные расхождения между двумя сериями термодинамических определений обнаруживаются для энтальпии и энтропии образования оксидов. Вероятно, следует осторожно относиться к величинам  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ , найденным методом э.д.с, ввиду

ограниченности температурного интервала исследований, но не исключено, что нуждаются в пересмотре и калориметрические данные, полученные более 30 лет назад.

Как видно из рис.2.15б, зависимости полной энтальпии и энтропии образования из оксидов (вычисленных интегрированием по Дюгему-Маргулесу) от состава близки к линейным. Как и для нестехиометрических свинецсодержащих перовскитов, зависимость  $\Delta H^\circ(z)$  для титаната бария при экстраполяции проходит через начало координат. Интересно, что в первом приближении полная теплота образования титаната бария равна парциальной мольной теплоте растворения в нем оксида бария. По Арии, это свидетельствует о сохранении в нестехиометрическом титанате бария связей, характерных для оксидного компонента – рутила.

Парциальную мольную энтальпию кислорода в нестехиометрическом ТБ можно определить из экспериментальных зависимостей кислородной нестехиометрии от кислородного давления и температуры (рис. 2.1):

$$\Delta \bar{H}_O = \frac{1}{2} R \{ \partial \ln p_{O_2} / \partial (1/T) \}_{\delta = \text{const}} \quad (2.70)$$

Теплота растворения кислорода в перовските (табл.2.10) значительно больше парциальной энтальпии оксидных компонентов. Этот результат не вызывает удивления, если учесть значительно более высокое сродство кислорода к металлам, чем оксидных компонентов друг к другу. Величина  $\Delta \bar{H}_O$  практически не зависит ни от изменений кислородной нестехиометрии, происходящих в малом интервале концентраций, ни от изменений  $\gamma$ -нестехиометрии в намного более протяженной области гомогенности. Последнее показывает, что  $\delta$ - и  $\gamma$ -нестехиометрия в перовскитах реализуются независимо друг от друга и связаны с дефектами различной природы.

**Таблица 2.10. Парциальная теплота растворения кислорода в нестехиометрическом титанате бария**

$z$	$\delta$	$-\Delta \bar{H}_O$ , кДж/моль О	$z$	$\delta$	$-\Delta \bar{H}_O$ , кДж/моль О
1,00	0,001	586	0,99	0,002	595
1,00	0,002	594	0,98	0,002	598
1,00	0,003	598	0,97	0,002	594
1,00	0,004	598			

Найденные несколькими независимыми методами основные термодинамические параметры – энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, а также парциальные термодинамические свойства – сегнетоэлектрических перовскитов  $A^{II}B^{IV}O_3$  необходимы для различных физико-химических и технологических расчетов. Достаточно необычными являются эндотермичность и значительная положительная энтропия (до 50 Дж/(К·моль у титаната свинца) образования этих перовскитов из простых оксидов. Интегральные теплоты и энтропии линейно зависят от состава в пределах области катионной  $\gamma$ -нестехиометрии, что говорит в пользу субмикрорегетерогенного строения нестехиометрических перовскитов  $A^{II}B^{IV}O_3$ . Независимость парциальной энтальпии кислорода от величины  $\gamma$ -нестехиометрии в широком интервале ее изменения свидетельствует о различной природе дефектов  $\gamma$ - и  $\delta$ -нестехиометрии перовскитов.

### 3. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДАХ $A^{II}B^{IV}O_3$

В методическом отношении изучение точечных дефектов значительно отличается от изучения дефектов иной, ненулевой размерности – протяженных. Имеющиеся в наше время средства (ионный проектор, некоторые методики просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения) дают возможность прямого наблюдения точечных дефектов лишь в некоторых специальных случаях, таких как упорядоченные дефектные структуры. Как правило, в общем случае информацию о точечных дефектах приходится получать по косвенным данным, сопоставляя экспериментальные зависимости должным образом выбранных свойств с расчетными для различных теоретически возможных моделей дефектности. Необходимое условие надежности получаемых таким путем результатов – полное количественное соответствие рассматриваемой теоретической модели с достаточно широкой и информативной совокупностью всех известных экспериментальных данных, полученных разными и независимыми методами.

Для описания равновесий точечных дефектов успешно используют методы статистической физики, и в частности метод квазихимических реакций (КХР), впервые предложенный Шоттки и Вагнером и основанный на применимости к равновесиям дефектов в кристаллах законов термодинамики химических реакций [14,17]. При этом каждый из дефектов (вакансия, междоузельный или примесный атом) рассматривается как химический компонент, участвующий в реакции. Метод КХР применим при сравнительно небольших концентрациях точечных дефектов, когда их взаимодействие не является существенным.

Метод КХР позволяет выявить соотношения между концентрациями дефектов и термодинамическими параметрами существования фазы. Например, если в бинарной фазе – простом оксиде  $MeO_y$  преобладают кислородные вакансии, то зависимость концентраций преобладающих дефектов от парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  выражается степенными уравнениями с показателями  $-1/2$ ,  $-1,4$ ,  $-1/6$  соответственно для нейтральных, одно- и двукратно ионизированных вакансий [14,15]. В многокомпонентных кристаллических соединениях ситуация более сложная – хотя бы потому, что

здесь можно предвидеть большее число комбинаций доминирующих дефектов, составляющих тот или иной тип разупорядочения.

Рассмотрим теоретическое описание точечного разупорядочения (образования в решетке точечных дефектов) в сегнетоэлектрических оксидах перовскитового семейства  $A^{II}B^{IV}O_3$  в рамках квазихимического метода [17,22,90].

### 3.1. КВАЗИХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТОЧЕЧНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА

Если в качестве внешних параметров термодинамического состояния рассматривать температуру  $T$  и общее давление  $P$ , то в соответствии с правилом фаз Гиббса соединение переменного состава  $A_{1-\gamma}B\text{O}_{3-\gamma-\delta}$  имеет следующие числа  $C$  термодинамических степеней свободы:

а)  $C = 3$  при равновесии с "собственной" газовой фазой (число компонентов  $K = 3$ , число фаз  $\Phi = 2$ );

б)  $C = 4$  при равновесии с газовой фазой, содержащей инертный компонент ( $K = 4$ ,  $\Phi = 2$ );

в)  $C = 4$  при равновесии без участия газовой фазы ( $K = 3$ ,  $\Phi = 1$ ); такие условия реализуются, например, если образец находится в камере под давлением сжатия  $P$ , превышающем равновесное давление собственной газовой фазы).

Во всех случаях независимыми параметрами состояния будем считать температуру  $T$  и активности  $a_i$  выбранных независимых компонентов: кислорода и простого оксида АО. Четвертый независимый параметр во втором и третьем из перечисленных случаев – общее давление  $P$ ; в первом случае оно рассматривается как зависимая переменная  $P = f(T, a_{\text{АО}}, a_{\text{O}_2})$ .

Зависимости равновесных концентраций дефектов от  $T$  и  $P$  определяются соответственно их энергией образования и объемом, а зависимости от  $a_{\text{АО}}$  и  $a_{\text{O}_2}$  определяются типом преобладающих дефектов и могут быть найдены с помощью квазихимического метода.

Будем рассматривать все возможные типы точечных дефектов, включая все возможные состояния их ионизации; вакансии  $V_A^{(K)'}$ ,  $V_B^{(K)'}$  и  $V_O^{(K)\bullet}$ ; междоузельные атомы  $A_i^{(K)\bullet}$ ,  $B_i^{(K)\bullet}$  и  $O_i^{(K)'}$ ; антиструктурные дефекты (атомы в чужих узлах) в катионных подрешетках  $A_B^{(K)'}$  и  $B_A^{(K)\bullet}$ ; избыточные электроны  $e'$  и электронные дырки  $h'$ . Для обозначения дефектов используем символику Крёгера и Винка,  $K$  – заряд относительно нормальной составляющей решетки.

Взаимосвязь между параметрами  $\gamma$  и  $\delta$  нестехиометрии и концентрациями точечных дефектов (обозначаемыми квадратными скобками) легко получить из балансов узлов и атомов.

Уравнения баланса регулярных узлов решетки  $ABO_3$ :

$$[A_A^x] + \sum_{K=0}^2 [B_A^{(K)\bullet}] + \sum_0^2 [V_A^{(K)'}] = N_S \quad (3.1)$$

$$[B_B^x] + \sum_0^2 [A_B^{(K)'}] + \sum_0^4 [V_B^{(K)'}] = N_S \quad (3.2)$$

$$[O_O^x] + \sum_0^2 [V_O^{(K)\bullet}] = 3N_S \quad (3.3)$$

где  $N_S$  — число элементарных ячеек (узлов В) в единице объема; суммирование распространяется по всем возможным зарядовым состояниям дефектов.

Уравнения баланса атомов:

$$[A_A^x] + \sum_0^2 [A_B^{(K)'}] + \sum [A_i^{(K)\bullet}] = (1-\gamma)N_m \quad (3.4)$$

$$[B_B^x] + \sum_0^2 [B_A^{(K)\bullet}] + \sum_0^4 [B_i^{(K)\bullet}] = N_m \quad (3.5)$$

$$[O_O^x] + \sum_0^2 [O_i^{(K)'}] = (3-\gamma-\delta)N_m \quad (3.6)$$

где  $N_m$  — число формульных единиц  $A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma-\delta}$  (атомов В) в единице объема. Величины  $N_S$  и  $N_m$  связаны следующей зависимостью:

$$N_m = N_S + \sum_0^2 [B_A^{(K)\bullet}] + \sum_0^4 [B_i^{(K)\bullet}] - \sum_0^2 [A_B^{(K)'}] - \sum_0^4 [V_B^{(K)'}] \quad (3.7)$$

Из уравнений (2.1) – (2.6) получаем такие линейно независимые комбинации, удобные для определения отклонений от стехиометрии  $\gamma$  и  $\delta$  по концентрациям доминирующих точечных дефектов:

$$\gamma N_S = \sum_0^2 [V_A^{(K)'}] - \sum_0^2 [A_i^{(K)\bullet}] - (1-\gamma) \sum_0^4 [V_B^{(K)'}] + (1-\gamma) \sum_0^4 [B_i^{(K)\bullet}] - (2-\gamma) \sum_0^2 [A_B^{(K)'}] + (2-\gamma) \sum_0^2 [B_A^{(K)\bullet}] \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \delta N_S = & \sum_0^2 [V_O^{(K)\bullet}] - \sum_0^2 [O_i^{(K)'}] - \sum_0^2 [V_A^{(K)'}] + \sum_0^2 [A_i^{(K)\bullet}] - (2-\gamma) \sum_0^4 [V_B^{(K)'}] + \\ & + (2-\delta) \sum_0^4 [B_i^{(K)\bullet}] - (1-\delta) \sum_0^2 [A_B^{(K)'}] + (1-\delta) \sum_0^2 [B_A^{(K)\bullet}] \end{aligned} \quad (3.9)$$

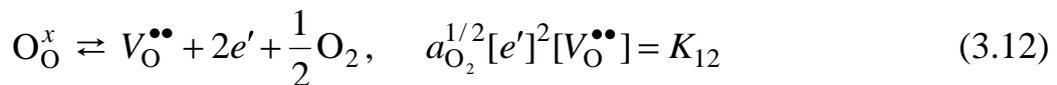
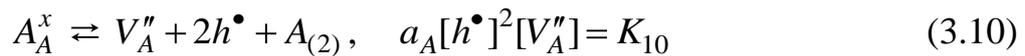
В табл. 3.1 приведены данные о характере нестехиометрии, создаваемой парными комбинациями полностью ионизированных точечных дефектов (в случае дефектов с переменной степенью ионизации знаки  $\gamma$  и  $\delta$  остаются теми же).



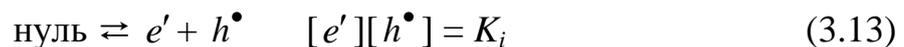
Эти данные наглядно иллюстрируют различие в физическом смысле параметров  $\gamma$  и  $\delta$ . Неравенство нулю параметра  $\gamma$  характеризует отклонение в ту или иную сторону состава фазы от стехиометрического по соотношению катионных компонентов  $N_A/N_B$ , а неравенство нулю параметра  $\delta$  свидетельствует об отклонении от идеального валентного баланса между катионами и анионами:  $N_O \neq N_A + 2N_B$ , что всегда связано с наличием электронных дефектов.

Рассмотрим теперь квазихимические реакции образования дефектов в кристалле  $ABO_3$ , и соответствующие им уравнения равновесия.

Образование ионных вакансий в подрешетках А, В и О:



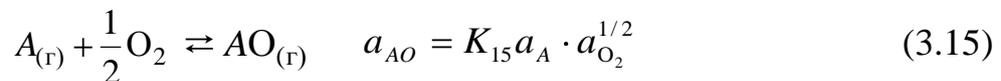
Реакция собственного электронно-дырочного разупорядочения, связанного с перебросом электрона через запрещенную зону,



Перенос "молекулы"  $ABO_3$  из объема на поверхность кристалла (шоттковское разупорядочение в трехкомпонентном стехиометрическом кристалле)



Равновесие в газовой фазе, необходимое для перехода к компоненту АО:



Все другие возможные реакции дефектообразования можно записать таким образом, чтобы в каждом из уравнений появлялся лишь один новый вид дефектов. Например, образование междоузельных дефектов



образование антиструктурных дефектов



изменение степени ионизации дефектов





Наконец, запишем условие электрической нейтральности для заряженных дефектов в объеме кристалла — суммирование выполняется по всем возможным состояниям ионизации

$$\begin{aligned} \sum_0^2 K[V_A^{(K)'}] + \sum_0^4 K[V_B^{(K)'}] + \sum_0^2 K[O_i^{(K)'}] + \sum_0^2 K[A_B^{(K)'}] + [e'] = \\ = \sum_0^2 K[V_O^{(K)\bullet}] + \sum_0^2 K[A_i^{(K)\bullet}] + \sum_0^4 K[B_i^{(K)\bullet}] + \sum_0^2 K[B_A^{(K)\bullet}] + [h^\bullet] \end{aligned} \quad (3.20)$$

Решая систему уравнений (3.10)–(3.20), которая является определенной (число неизвестных равно числу уравнений), можно выразить концентрации любых дефектов как функции активностей независимых компонентов и констант равновесия  $K_j(T,P)$ . Решение значительно упрощается, если в уравнении (3.20) можно пренебречь всеми слагаемыми, кроме концентраций двух доминирующих заряженных дефектов. Это приближение, известное как аппроксимация Броуэра [15], весьма удобно. Случаи, когда концентрации двух противоположно заряженных дефектов значительно превышают концентрации всех остальных несовершенств, встречаются часто и в достаточно широких интервалах активностей компонентов состава. Здесь решение, полученное в аппроксимации Броуэра, практически совпадает с точным решением. Концентрации трех или более чем трех дефектов становятся соизмеримыми лишь в сравнительно узких переходных областях между такими интервалами. Точное решение здесь, конечно, отличается от приближения Броуэра, но его достаточно легко представить графически, "сшивая" плавной кривой броуэровские решения для двух соседних интервалов с различающимися парами доминирующих дефектов.

В аппроксимации Броуэра решения принимают вид простых степенных уравнений

$$[j] = K_j a_{AO}^{n_j} \quad (3.21)$$

$$[j] = K_j' a_{O_2}^{m_j} \quad (3.22)$$

и изображаются в логарифмических координатах прямыми с наклонами  $n_j$  и  $m_j$ . Характеристические числа

$$n_j = (\partial \ln[j] / \partial \ln a_{AO})_{T,P,a_{O_2}} \quad \text{и} \quad m_j = (\partial \ln[j] / \partial \ln a_{O_2})_{T,P,a_{AO}},$$

рассчитанные для представляющих интерес типов преобладающих дефектов, приведены в табл. 3.2. Величины  $n_j$  и  $m_j$  связаны между собой простыми линейными соотношениями, например:

Таблица 3.2. Характеристические числа  $n_j$  и  $m_j$  точечных дефектов в кристаллах  $ABO_3$ 

Тип точечного разупорядочения	Характер отклонения от стехиометрии	Характеристическое число	Вид точечного дефекта												
			$e'$	$h^*$	$V_A^m$	$V_B^m$	$V_O^{**}$	$V_A^{**}$	$V_B^x$	$V_O^x$	$A_i^{**}$	$B_i^{***}$	$O_i'$	$A_B^m$	$B_A^{**}$
$[e'] = [h^*]$	-	$n$	0	0	-1	1	0	-1	1	0	1	-1	0	2	-2
		$m$	0	0	1/2	1	-1/2	1/2	1	-1/2	-1/2	-1	1/2	1/2	-1/2
$[V_A^{**}] = [V_O^{**}]$	$\gamma > 0$	$n$	1/4	-1/4	-1/2	2	-1/2	-1	1	0	1/2	-2	1/2	5/2	-5/2
		$m$	-1/4	1/4	0	0	0	1/2	1	-1/2	0	0	0	0	0
$2[V_B^m] = [V_O^{**}]$	$\gamma < 0$	$n$	-1/6	1/6	-4/3	1/3	1/3	-1	1	0	4/3	-1/3	-1/3	5/3	-5/3
		$m$	-1/4	1/4	0	0	0	1/2	1	-1/2	0	0	0	0	0
$2[V_A^{**}] = [h^*]$	$\gamma > 0$	$n$	1/3	-1/3	-1/3	7/3	-2/3	-1	1	0	1/3	7/3	2/3	8/3	-8/3
		$m$	-1/6	1/6	1/6	1/3	-1/6	1/2	1	-1/2	-1/6	-1/3	1/6	1/6	-1/6
$[V_B^m] = [h^*]$	$\gamma < 0$	$n$	-1/5	1/5	-7/5	1/5	2/5	-1	1	0	7/5	-1/5	-2/5	8/5	-8/5
		$m$	-1/5	1/5	1/10	1/5	-1/10	1/2	1	-1/2	-7/10	-1/5	-1/10	1/10	-1/10
$2[V_O^{**}] = [e']$	$\gamma = 0$	$n$	0	0	-1	1	0	-1	1	0	1	-1	0	2	-2
		$m$	-1/5	1/6	1/6	1/3	-1/6	1/2	1	-1/2	-1/6	-1/3	1/6	1/6	-1/6

$$n_{e'} + n_{h\cdot} = 0, \quad m_{e'} + m_{h\cdot} = 0, \quad n_{V_A^{\cdot\cdot}} + n_{V_O^{\cdot\cdot}} + 1 = 0$$

$$m_{V_A^{\cdot\cdot}} + m_{V_O^{\cdot\cdot}} = 0, \quad n_{V_A^{\cdot\cdot}} + n_{V_B^{\cdot\cdot}} + 3n_{V_O^{\cdot\cdot}} = 0, \dots$$

В терминах теории векторных пространств размерность пространства столбца  $n_j$  или  $m_j$  для трехкомпонентной перовскитовой фазы равна 2 — соответственно числу двух термодинамических переменных, связанных с составом:  $a_{AO}$  и  $a_{O_2}$ . Иными словами, каждый столбец значений  $n_j$  и  $m_j$  в табл. 3.2 может быть представлен как линейная комбинация двух других линейно независимых столбцов, например столбцов  $V_A^{\cdot\cdot}$  и  $e'$ .

Равновесные концентрации точечных дефектов в трехкомпонентном кристалле  $ABO_3$  при данной температуре и общем давлении геометрически выражаются с помощью трехмерной диаграммы  $[j] - a_{AO} - a_{O_2}$  [17,91].

Необходимость "сшивки" частных зависимостей  $[j] = f(a_{AO})$  и  $[j] = f(a_{O_2})$  в единую трехмерную диаграмму значительно ограничивает число возможных сочетаний пар доминирующих дефектов по сравнению с их произвольным набором. В этом состоит важное принципиальное различие описаний точечного разупорядочения в трехкомпонентных (и, более широко, — в  $N$ -компонентных фазах с диаграммой  $N$ -й размерности) и бинарных кристаллах, у которых соответствующая диаграмма равновесия двумерна.

У каждого конкретного кристаллического вещества диаграмма равновесия дефектов, как и любая диаграмма состояния, ограничена предельными значениями активностей компонентов для области существования фазы.

Эти пределы различны у разных веществ, и в общем случае полезно использовать абстрактные диаграммы равновесия, в которых изменения  $a_{AO}$  и  $a_{O_2}$  не ограничиваются какими-либо пределами. Такие диаграммы всегда включают, в частности, точку стехиометрического состава.

Различные варианты абстрактных диаграмм равновесия дефектов возникают для разных типов преобладающих собственных дефектов (или типов разупорядочения) в точке стехиометрического состава. Вид доминирующих дефектов в стехиометрической точке определяется соотношением констант  $K_j(T, P)$  дефектных равновесий.

Наибольший интерес для перовскитов  $ABO_3$ , обладающих плотной структурой, представляют случаи, когда в стехиометрическом кристалле

преобладают: а) электронные дефекты  $[e'] = [h^\bullet]$  при  $K_i^{1/2} > K_S^{1/5} \gg K_j$ , где  $j \neq i$  и  $j \neq s$ ; б) ионные вакансии  $[V_A''] = [V_B'''''] = \frac{1}{3}[V_O^{\bullet\bullet}]$  при  $K_S^{1/5} > K_i^{1/2} \gg K_j$ .

Рассмотрим сначала первый случай. На рис. 3.1 показаны найденные зависимости концентраций дефектов  $[j]$  от  $a_{AO}$  при фиксированной  $a_{O_2}$  (соответствующей, в частности, равновесию со стехиометрическим составом), а также от  $a_{O_2}$  при постоянной  $a_{AO}$ .

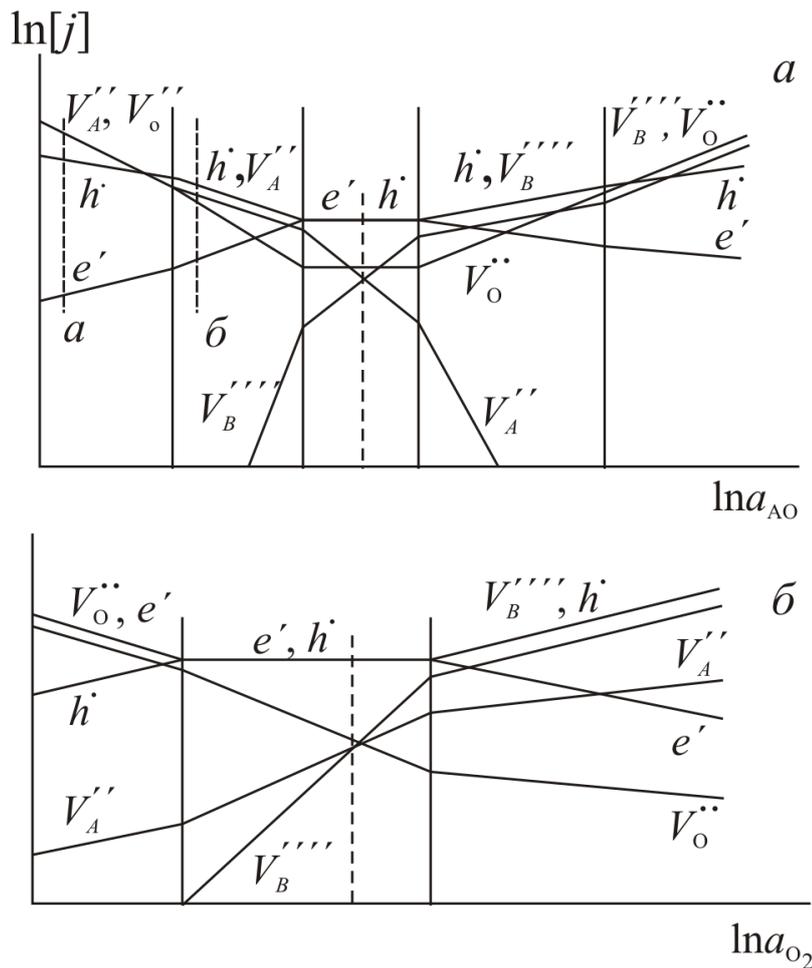


Рис. 3.1. Зависимости равновесных концентраций точечных дефектов в перовскитовых фазах  $ABO_3$  от активностей компонентов АО (а) и  $O_2$  (б) в сечениях полной диаграммы вблизи стехиометрического состава ( $K_i^{1/2} > K_S^{1/5} \gg K_j$ ).

Приведенные диаграммы являются частными разрезами, позволяющими представить вид полной трехмерной диаграммы  $\ln[j] - \ln a_{AO} - \ln a_{O_2}$ . Построив достаточное количество таких разрезов (рис. 3.2), можно представить строение трехмерной диаграммы полного равновесия дефектов (рис. 3.3).

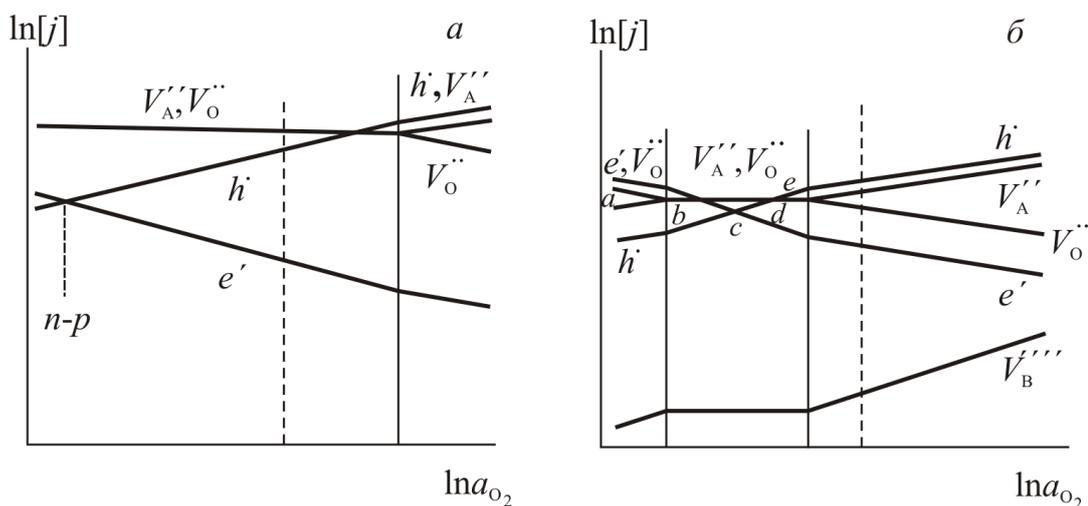


Рис. 3.2. Два частных разреза трехмерной диаграммы полного равновесия точечных дефектов.

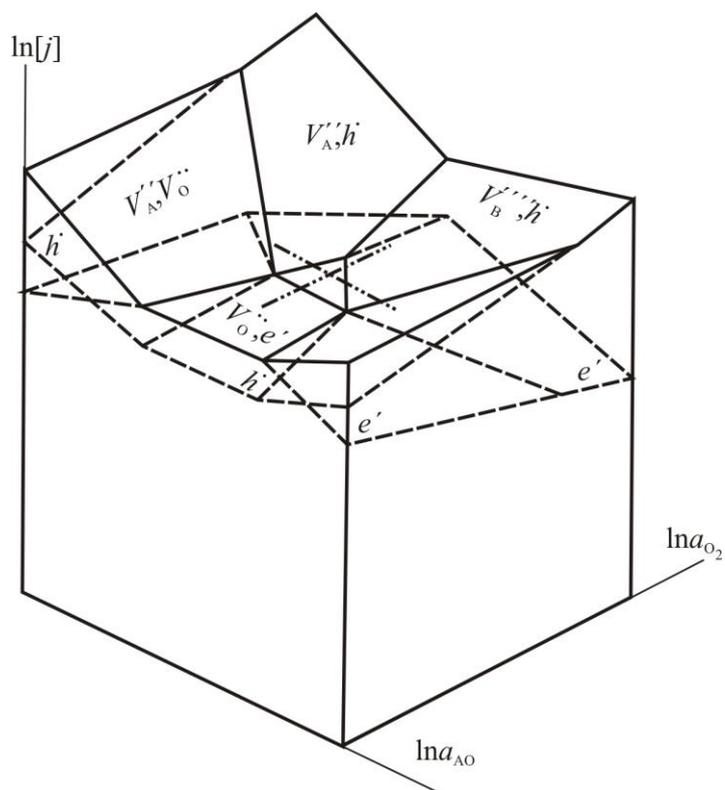


Рис. 3.3. Трехмерная диаграмма полного равновесия точечных дефектов в  $ABO_3$  для случая, когда в точке стехиометрии преобладают электронные и вакансионные дефекты ( $K_i^{1/2} > K_S^{1/5} \gg K_j$ )

На рис. 3.4а показана проекция поверхности концентраций доминирующих дефектов полной диаграммы на плоскость  $\ln a_{AO} - \ln a_{O_2}$ . В зависимости от характера нестехиометрии, регулируемого активностями

компонентов  $AO$  и  $O_2$ , наблюдаются поля следующих пар доминирующих дефектов:  $e'$  и  $h^\bullet$ ,  $V_A''$  и  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $V_B'''$  и  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $V_A''$  и  $h^\bullet$ ,  $V_B'''$  и  $h^\bullet$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$  и  $e'$ .

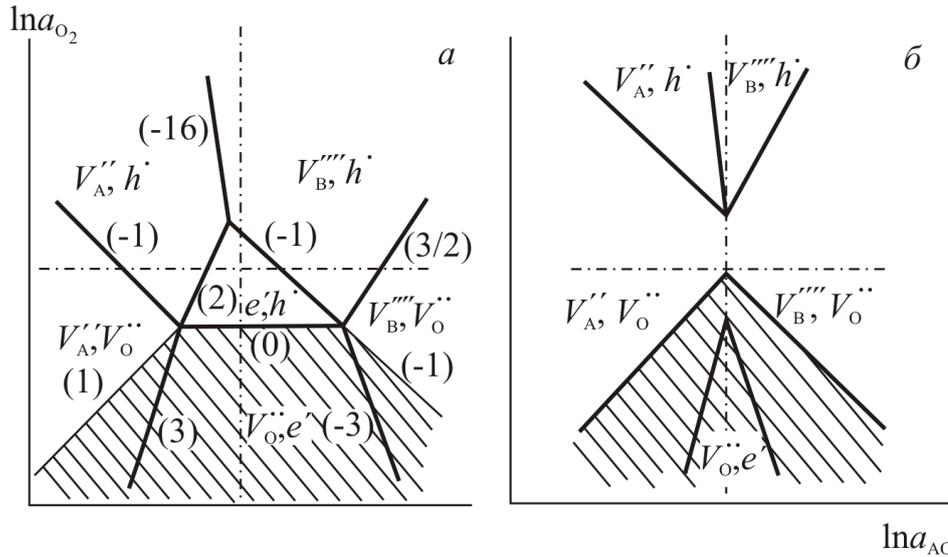


Рис. 3.4. Проекция поверхностей концентраций доминирующих дефектов в перовскитах  $ABO_3$  для случаев  $K_i^{1/2} > K_S^{1/5}$  (а) и  $K_i^{1/2} < K_S^{1/5}$  (б). В скобках указаны наклоны линий. Заштрихована область проводимости  $n$ -типа, где  $[e'] > [h^\bullet]$ .

Перейдем теперь к случаю, когда  $K_S^{1/5} > K_i^{1/2} \gg K_j$ . По мере уменьшения величины  $K_i$  горизонтальное поле  $(e', h^\bullet)$  опускается, сокращаясь в размерах, стягивается в точку при  $K_S^{1/5} = K_i^{1/2}$  и исчезает при  $K_S^{1/5} > K_i^{1/2}$ . Все остальные поля остаются и сохраняют свои наклоны к горизонтальной плоскости (рис. 3.4,б).

При выборе других независимых компонентов изменение вида полной диаграммы сводится к линейному преобразованию (сжатию, повороту, инверсии), а плоскости  $\ln a_{AO} - \ln a_{O_2}$  сохранении всех ее характерных особенностей (рис. 3.5). Это следует из того обстоятельства, что логарифмы активностей всех возможных компонентов связаны между собой линейными соотношениями, например:

$$\ln a_A + \ln a_B + \frac{3}{2} \ln a_{O_2} - \ln K_{23} = 0 \quad (3.23)$$

Построенные диаграммы позволяют выяснить следующие особенности точечного разупорядочения перовскитов  $ABO_3$  как трехкомпонентных фаз.

1. Поля с двумя доминирующими атомными дефектами существуют при значительных отклонениях от стехиометрии и в широких интервалах

активностей независимых компонентов. В бинарных кристаллах такое разупорядочение возможно лишь вблизи стехиометрической точки и в ограниченных интервалах активностей компонентов. Фундаментальное

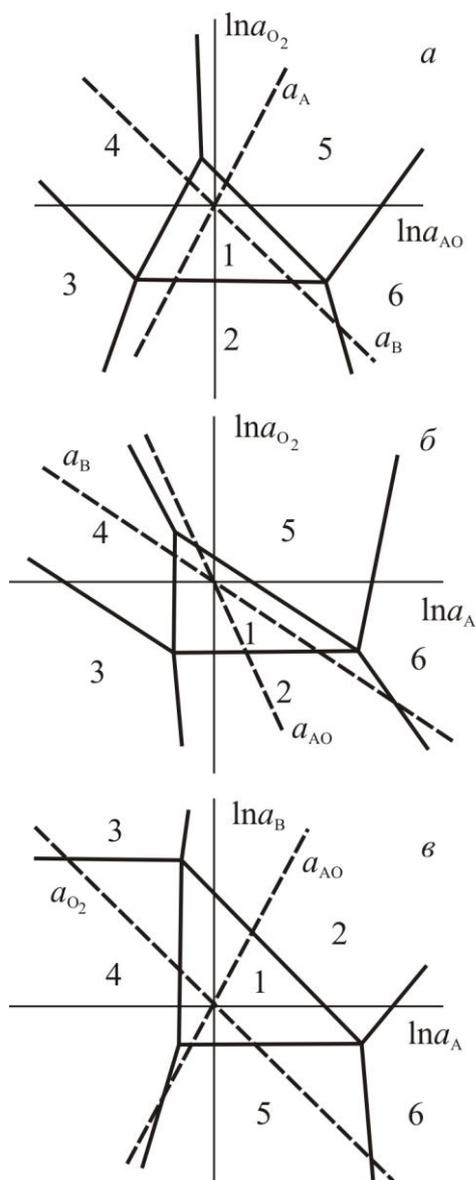


Рис. 3.5. Трансформации проекционной диаграммы полного равновесия дефектов при различных выборах независимых компонентов в фазе  $ABO_3$ .

различие состоит в том, что в многокомпонентных ионных кристаллах, в отличие от бинарных, становятся возможными значительные отклонения от стехиометрии без существенного накопления компенсирующих электронных дефектов. В многокомпонентных соединениях с  $N$  неэквивалентными подрешетками указанные поля представляют собой, очевидно, гиперплоскости  $(N - 1)$  размерности на  $N$ -мерной диаграмме равновесия дефектов. В этом случае, говоря, например, о дефектности по Шоттки, следует различать вакансии во всех  $N$  подрешетках, что сохраняет стехиометрический состав фазы ( $[V_A''] = [V_B'''] = \frac{1}{3}[V_O^{\bullet\bullet}]$ ), и такое же по типу разупорядочение лишь в отдельных подрешетках, что связано с отклонением от стехиометрии ( $[V_A''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ ).

2. При изменении параметров состояния может наблюдаться только вполне определенный порядок смены типов преобладающей дефектности. Например, при снижении равновесного давления кислорода из области преобладающих  $V_A''$  и  $V_O''$  можно перейти только в область, где доминируют  $V_O''$  и  $e'$ , а не какие-либо иные дефекты.

3. Возможен немонотонный характер зависимости концентрации дефектов от активности компонентов. Например, при постоянной активности кислорода концентрация электронов снижается, а электронных дырок — повышается как при увеличении, так и при уменьшении  $a_{AO}$  по сравнению с активностью для стехиометрического состава (см. рис.

2.1a). Поэтому область составов с  $p$ -типом проводимости на диаграмме преобладает над областью с проводимостью  $n$ -типа.

4. Из анализа значений характеристических чисел  $n_j$  и  $m_j$  следует, что если только  $K_S \gg K_j$ ,  $K_i \gg K_j$ , то ни при каких сколь угодно больших отклонениях от стехиометрии по кислороду междуузельные и антиструктурные дефекты не могут стать преобладающими. Таким образом, если эксперимент свидетельствует о преобладании вакансионных дефектов в некотором диапазоне  $P_{O_2}$ , то и при равновесии перовскитовой фазы в любом другом интервале активностей кислорода возможны только типы разупорядочения с преобладающими вакансионными и (или) электронными дефектами. Это обстоятельство значительно ограничивает число подлежащих рассмотрению теоретических моделей дефектности.

### 3.2. РАВНОВЕСИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучение электропроводности, термо-э.д.с., диффузии, кинетики релаксации нестехиометрии при повышенных температурах, когда равновесия дефектов устанавливаются достаточно быстро, – важный источник информации о природе точечных дефектов. Сопоставление экспериментально найденных и теоретических зависимостей этих и ряда других свойств от различных термодинамических параметров позволяет обосновать на количественном уровне модели точечного разупорядочения. Рассмотрим более подробно, как разрабатывается модель точечного разупорядочения на примере  $BaTiO_3$ .

#### 3.2.1. Точечные дефекты в титанате бария

На рис. 3.6 показаны в логарифмических координатах изотермические зависимости удельной электропроводности образцов титаната бария (ТБ) с соотношением  $z = Ba/Ti = 1,00$  от равновесного парциального давления кислорода в окружающей среде. Результаты разных авторов, полученные на моно- [31,32] и поликристаллических [17,25-29] образцах, хорошо соответствуют друг другу. Участки изотерм  $\sigma$  с положительным наклоном касательной  $m_\sigma = d \lg \sigma / d \lg P_{O_2}$  в оксиде соответствуют  $p$ -типу, а участки с отрицательным наклоном –  $n$ -типу проводимости. Это подтверждается измерениями знака термо-э.д.с. В области преимущественно дырочной

проводимости наклон линейных участков изотерм близок к величине  $m_\sigma = 1/4$ . Для наглядности на рис. 2.6 нанесены отрезки с наклонами, точно равными  $1/4$ ,

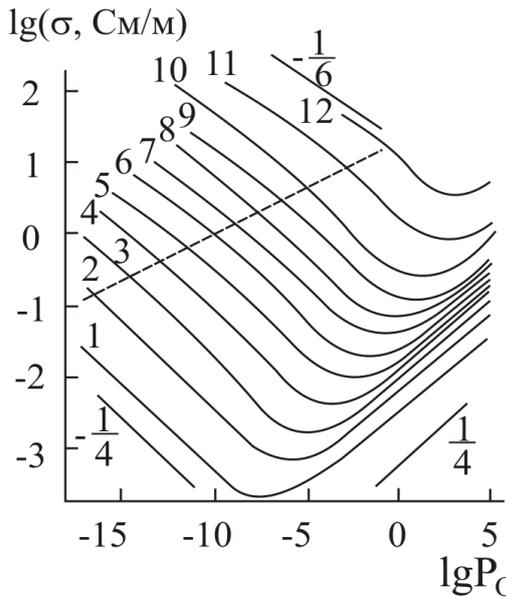


Рис. 3.6. Изотермы удельной электропроводности титаната бария при разных  $p_{O_2}$ . Температура, °C: 600-1000 (1-9, с шагом 50°C), 1070 (10), 1200 (11), 1370 (12).

-1/4 и -1/6. Изотермы проводимости  $n$ -типа состоят из двух линейных участков с наклонами  $-1/6$  и  $-1/4$ . Минимумы изотерм  $\lg \sigma - \lg P_{O_2}$  отвечают смене типа проводимости ( $n$  или  $p$ ) при изменении  $P_{O_2}$  и смещаются при возрастании температуры в сторону более высоких кислородных давлений.

Изотермы дифференциальной термо-э.д.с. (рис. 3.7) состоят из почти прямолинейных участков с отрицательным наклоном  $d\alpha/d\lg P_{O_2}$  и крутых участков с положительным наклоном, на которых происходит изменение знака коэффициента Зеебека  $\alpha$ . В первом случае перенос заряда обеспечивается основными носителями одного типа – электронами при отрицательных и дырками при положительных значениях  $\alpha$ , что экспериментально подтверждается выполнением следующей взаимосвязи между проводимостью  $\sigma$  и термоЭДС  $\alpha$  (формулы Морина):

$$\alpha e/k = -\ln \sigma + \text{const} \quad (3.24)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана. Участки с крутым наклоном соответствуют смешанной электронно-дырочной проводимости.

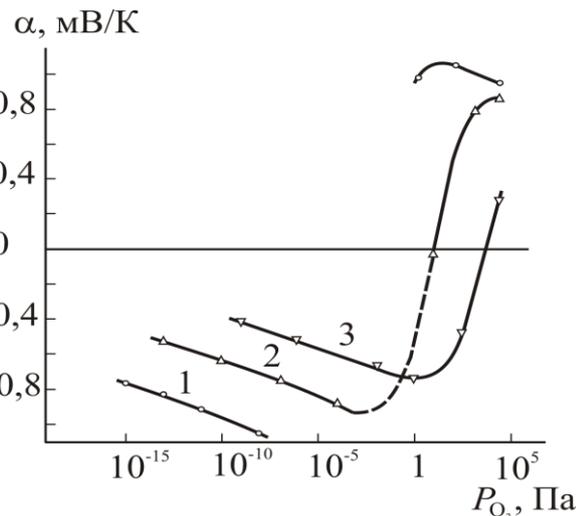


Рис. 3.7. Изотермические зависимости коэффициента Зеебека от равновесного давления кислорода для ТБ [17]. Температура, °C: 1 – 800; 2 – 1000; 3 – 1200.

За пределами области смешанной проводимости значения коэффициента Зеебека являются функцией только одной неизвестной – концентрации основных носителей, которую можно определить непосредственно из измерений величин  $\alpha$ . Результаты расчетов

концентраций носителей [17] представлены на рис. 3.8. Для рассчитанных зависимостей концентраций электронных дефектов от  $P_{O_2}$  характерны те же три участка с наклонами  $-1/6$ ,  $-1/4$  (для электронов) и  $1/4$  (для дырок), что и для зависимости  $\sigma(P_{O_2})$ .

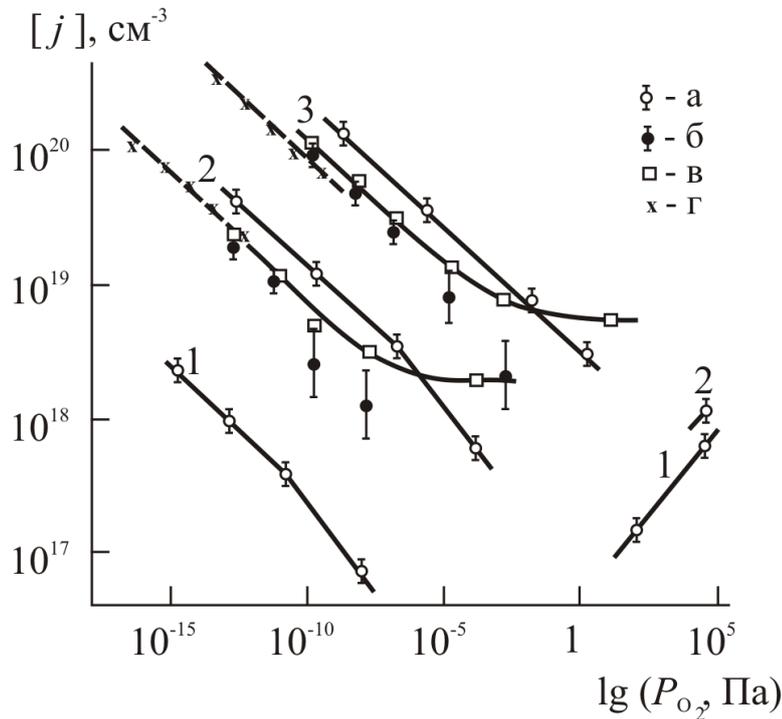


Рис. 3.8. Концентрации электронов и дырок (*а*) и кислородных вакансий (*б-г*) в титанате бария при 800 (1), 1000 (2) и 1200°C(3), рассчитанные из экспериментальных данных: *а* – термоЭДС; *б* – гравиметрия (увеличение концентраций вакансий кислорода); *в* – гравиметрия (с учетом начальной концентрации вакансий кислорода при высоких  $P_{O_2}$ ); *г* – химический анализ.

Совпадение характеристических наклонов  $m_\sigma$  и  $m_e(m_h)$  свидетельствует, что при данной температуре изменения  $P_{O_2}$  практически не влияют на подвижность носителей и изменения проводимости обусловлены в этом случае только изменениями концентрации носителей.

На этом же рисунке показаны результаты расчета изменения концентрации  $\Delta[V_O]$  кислородных вакансий, рассчитанные из данных гравиметрии [17]. При наиболее низких  $P_{O_2}$  и достаточно высоких температурах, когда величина  $\Delta[V_O]$  значительна, она приближается по значению к половине концентрации электронов, вычисленной из термо-э.д.с. В этой же области она хорошо соответствует результатам расчета концентрации кислородных вакансий по данным химического анализа [23]. Результаты

показывают, что вакансии кислорода дважды ионизированы — на каждую вакансию приходится два электрона.

При увеличении  $P_{O_2}$  величина  $\Delta[V_O]$  снижается несколько быстрее, чем  $[e']$ , и становится значительно меньше, чем  $\frac{1}{2}[e']$ . Это объясняется тем, что  $\Delta[V_O]$  — неполное количество кислородных вакансий, а дополнительное к их начальной концентрации  $[V_O]_0$  в образце на воздухе, так как именно относительно этого состояния фиксировались экспериментальные изменения массы

$$[V_O] = [V_O]_0 + \Delta[V_O] \quad (3.25)$$

Из гравиметрических данных  $[V_O]_0$  можно оценить как то среднее значение, которое нужно добавить к экспериментальным значениям  $\Delta[V_O]$ , чтобы во всей области  $m = -1/6$  выполнялось равенство  $[V_O] = \frac{1}{2}[e']$ . Рассчитанная таким образом полная концентрация кислородных вакансий при высоких давлениях кислорода слабо зависит от  $P_{O_2}$ . При повышении  $P_{O_2}$  полная концентрация вакансий становится приблизительно постоянной в той же области  $P_{O_2}$ , в которой наблюдается изменение наклона от  $m = -1/6$  до  $m = -1/4$  на зависимостях проводимости и концентраций носителей.

Рассмотренные экспериментальные зависимости электропроводности, термо-э.д.с. и массы образцов ТБ имеют достаточно сложный характер (они состоят из участков с различными наборами характеристических чисел  $m$ ) и в своей совокупности позволяют достаточно надежно и однозначно выбрать соответствующую им модель точечного разупорядочения титаната бария.

Сопоставим результаты эксперимента с теоретической диаграммой полного равновесия дефектов (рис. 3.2б). Сложные экспериментальные профили зависимостей  $\lg \sigma - \lg P_{O_2}$  точно соответствуют теоретическому профилю  $abcd$  концентраций электронных дефектов. Одновременно результаты гравиметрических определений кислородной нестехиометрии  $\delta$  соответствуют профилю  $abe$  в том же сечении диаграммы. Никакая другая область теоретической диаграммы полного равновесия не характеризуется таким же набором характеристических чисел  $m$ :  $-1/6$ ,  $-1/4$  и  $1/4$  для электронных дефектов и  $-1/6$ ,  $0$  — для атомных дефектов.

Отсюда следует вывод, что в ТБ реализуются два типа преобладающих точечных дефектов: при относительно низких кислородных давлениях (область I:  $m_e = m_{V_{O^{\bullet\bullet}}} = -1/6$ ) это дважды ионизированные кислородные вакансии, компенсированные в смысле сохранения электронейтральности избыточными электронами:

$$2[V_{O^{\bullet\bullet}}] = [e'] \quad (3.26)$$

а при более высоких  $P_{O_2}$  (область II:  $m_e = -1/4$ ,  $m_h = 1/4$ ,  $m_{V_{Ba}} = 0$ ) — это компенсирующие друг друга дважды ионизированные атомные вакансии бария и кислорода

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] \quad (3.27)$$

Точечное разупорядочение титаната бария соответствует в области I некомпенсированному, а в области II — сильно компенсированному полупроводнику. В области II лежит точка термодинамического  $n$ - $p$  перехода, в которой концентрации электронов и электронных дырок равны.

Рассчитаны концентрации преобладающих точечных дефектов в титанате бария в зависимости от давления кислорода при нескольких температурах

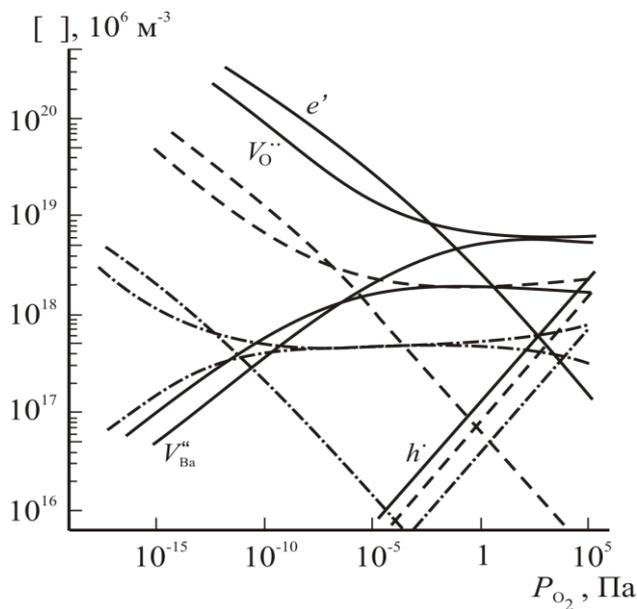


Рис. 3.9. Равновесные концентрации основных точечных дефектов в титанате бария в широком интервале кислородных давлений и при температурах, °С: 1200 (сплошные линии), 1000 (штриховые) и 800 (штрих-пунктирные).

(рис.3.9). Концентрации электронных дефектов определены из экспериментальных значений электропроводности и усредненных для данной температуры значений подвижности, которые были рассчитаны по результатам параллельных измерений [17] проводимости и термо-э.д.с. Принятые значения подвижности электронов описываются в интервале 800–1200°С эмпирическим выражением [25]:

$$\mu_e = 0,010 \cdot T^{-1}, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$$

а дырок (при 600 – 1000 °С)

$$\mu_h = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$$

Концентрация кислородных вакансий в области I найдена как половина от вычисленной плотности

электронов, а также из данных гравиметрии. В области II концентрации атомных дефектов,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  и  $V_{\text{Ba}}''$ , были найдены первоначально как половина плотности электронов в точках перегиба изотерм  $\lg\sigma - \lg P_{\text{O}_2}$ , где величина  $m_e$  изменяется от  $-1/6$  до  $-1/4$ . Полученные значения концентраций были уточнены в переходной области дискретным просчетом с использованием более полного уравнения электронейтральности.

Найдем константы равновесия процессов образования основных точечных дефектов в титанате бария.

В точках термодинамического  $n$ - $p$  перехода вклады электронов и дырок в перенос тока равны, и из значений электропроводности  $\sigma_{\min}$  в минимумах изотерм (за вычетом обнаруженного вклада ионного переноса) константу  $K_i$  собственного электронно-дырочного разупорядочения по реакции (3.13) можно найти по формуле

$$K_i = [e'][h^\bullet] = N_c N_V \exp(-E_g/kT) = \left[ \frac{\sigma_{\min}(1-t_i)}{2e} \right]^2 \frac{1}{\mu_e \mu_h} \quad (3.28)$$

а из температурной зависимости  $\sigma_{\min}$  определить ширину запрещенной зоны  $E_g$ .

Используя для расчетов известные значения подвижностей ( $\mu_e=0,01 \text{ Т}^{-1}$  и  $\mu_h=2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [17,25]), получаем

$$K_i = 8,85 \cdot 10^{56} \exp\{-(2,90 \pm 0,05) \text{ эВ}/kT\}, \text{ м}^{-6} \quad (3.29)$$

Полагая, что валентная зона ТБ генетически связана с уровнями  $2p \text{ O}$ , а зона проводимости – с уровнями  $3d \text{ Ti}$ , плотность состояний в валентной зоне  $N_V$  следует принять равной плотности кислородных атомов ( $4,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ), а плотность состояний в зоне проводимости  $N_c$  — концентрации атомов титана ( $1,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ). Это дает величину  $N_c N_V = 6,75 \cdot 10^{56} \text{ м}^{-6}$  в хорошем согласии с экспериментальным значением предэкспонента в (3.29). В свою очередь, величина  $E_g = 2,9 \text{ эВ} = 280 \text{ кДж/моль}$ , найденная из формулы для электропроводности, совпадает с положением края собственного поглощения в спектрах ТБ.

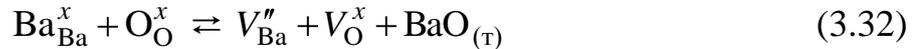
Для области разупорядочения I из условия компенсации электрического заряда доминирующих дефектов и уравнения образования кислородных вакансий (3.12) получаем:

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{12}\right)^{1/3} P_{\text{O}_2}^{-1/6} = \left(\frac{1}{4} K_{12}^0\right)^{1/3} \exp(-\Delta H_{12}/3kT) P_{\text{O}_2}^{-1/6}, \text{ м}^{-3} \quad (3.30)$$

Из температурной зависимости  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$  при давлениях кислорода  $10^{12}$ - $10^{-15}$  Па обычной процедурой метода наименьших квадратов находим:

$$K_{12} = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [e']^2 P_{\text{O}_2}^{1/2} = 3,2 \cdot 10^{94} \exp\{-(6,2 \pm 0,1) \text{эВ} / kT\}, \text{ м}^{-9} \text{ Па}^{1/2} \quad (3.31)$$

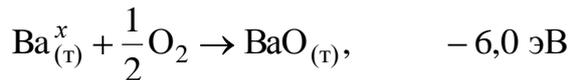
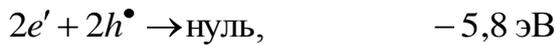
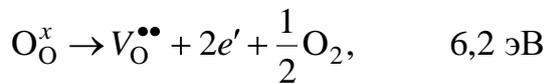
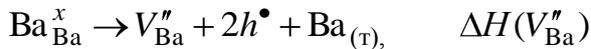
Разупорядочение в области II описывается квазихимической реакцией



константа равновесия которой была рассчитана из температурной зависимости концентраций вакансий бария и кислорода при  $P_{\text{O}_2} = 1$  Па:

$$K_{32} = [V_{\text{Ba}}''] [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = 1,15 \cdot 10^{56} \exp\{-(1,9 \pm 0,15) \text{эВ} / kT\}, \text{ м}^{-6} \quad (3.33)$$

Энтальпию образования одиночной вакансии бария можно найти из следующего цикла:



$$\Delta H(V_{\text{Ba}}'') = 1,9 - (6,2 - 5,8 - 6,0) = (7,5 \pm 0,3) \text{ эВ}$$

С учетом теплоты испарения Ва энтальпия образования бариевой вакансии с испарением бария в газовую фазу составляет 9,3 эВ.

Найденные константы равновесия (3.29), (3.31) и (3.33) полностью характеризуют состояния преобладающих точечных дефектов в нелегированном титанате бария. С их использованием построена диаграмма температурных зависимостей концентраций точечных дефектов в ТБ (рис. 3.10). Для понимания природы нестехиометрии важно, что найденные концентрации кислородных вакансий в области I количественно соответствуют экспериментальным значениям  $\delta$ -нестехиометрии. Следовательно, сравнительно малая кислородная  $\delta$ -нестехиометрия  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$  обусловлена практически полностью точечными дефектами, поведение которых вполне удовлетворительно описывается в рамках квазихимического метода.

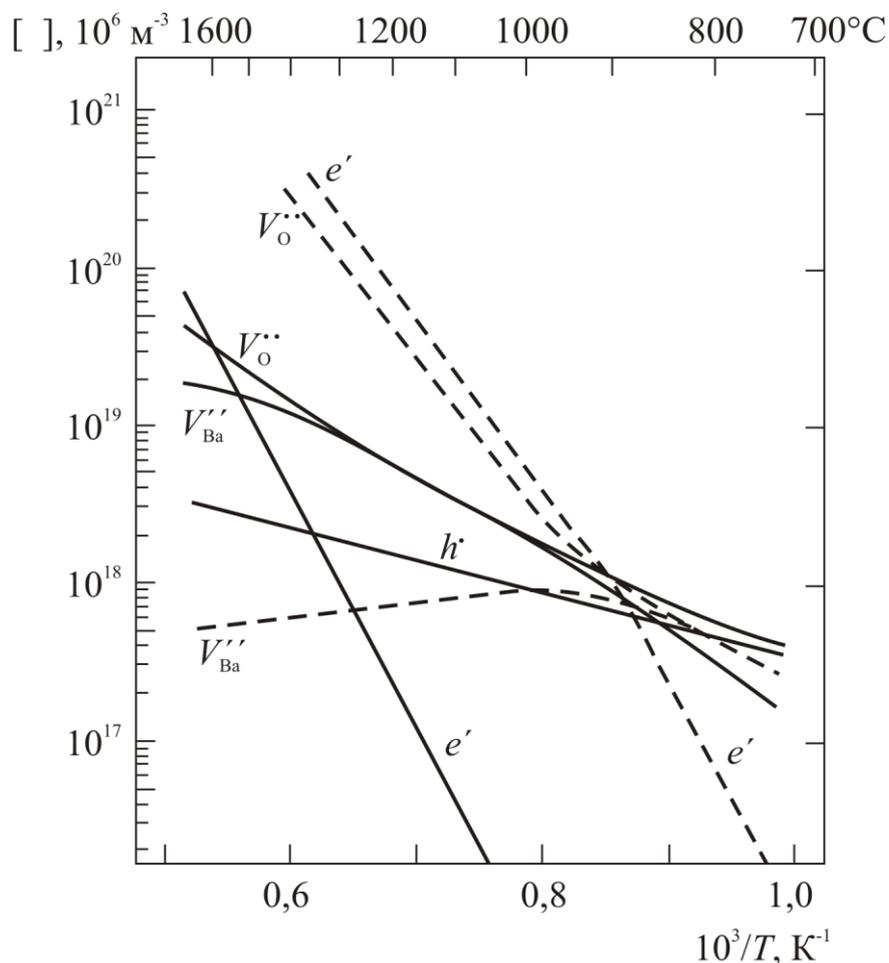


Рис. 3.10. Температурные зависимости равновесных концентраций основных точечных дефектов в ТБ при давлениях кислорода, Па:  $2 \cdot 10^4$  (воздух – сплошные линии);  $10^{-8}$  (штриховые).

Механизм реакции (3.32) требует специального обсуждения. Гравиметрические измерения показывают, что вплоть до  $1300^\circ\text{C}$  оксид бария, который должен освобождаться при повышении температуры по реакции (2.31), в газовую фазу не переходит. Отсюда следует, что изменения концентраций вакансий бария или обеспечиваются источниками и стоками внутри образца ТБ, или же, учитывая наряду с низкой летучестью и низкую подвижность атомов бария, концентрация бариевых вакансий не изменяется вообще при варьировании температуры и кислородного давления.

Учитывая принципиальную важность этого вопроса, проведены исследования диффузионной подвижности бария, позволяющие получить информацию о характере разупорядочения в бариевой подрешетке [91].

Найдено, что в температурном интервале  $1200 - 1350^\circ\text{C}$  температурная зависимость коэффициента самодиффузии радиоактивной метки  $\text{Ba}^{140}$  в

монокристаллических и плотно спеченных поликристаллических образцах титаната бария с величиной  $\gamma$ -нестехиометрии не более 0,1 мол.% на воздухе выражается следующим уравнением:

$$D_{\text{Ba}}^* = 6,6 \cdot 10^{-5} \exp\{-(3,7 \pm 0,2)\text{эВ}/kT\}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.34)$$

На рис. 3.11 показаны экспериментальные зависимости коэффициента самодиффузии бария от величины парциального давления кислорода при двух температурах. Изменение скорости самодиффузии Ва в зависимости от  $p(\text{O}_2)$

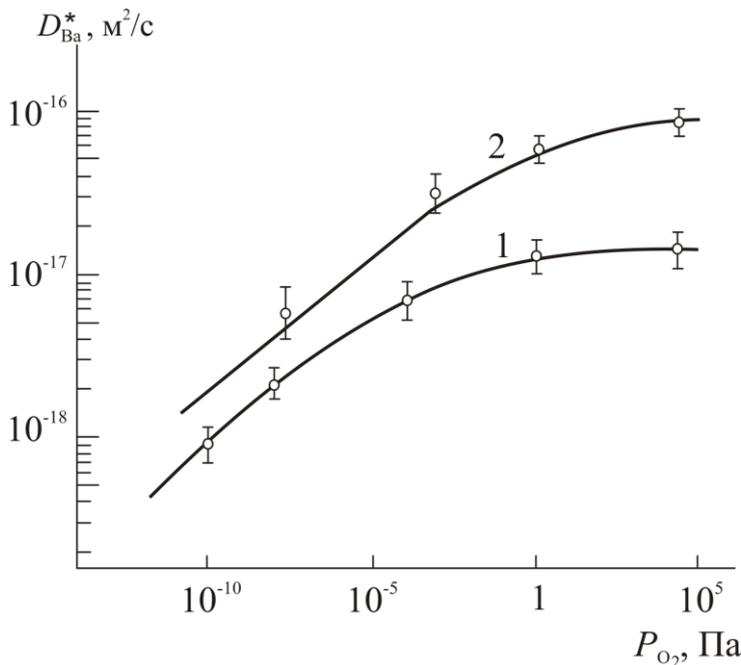


Рис. 3. 11. Зависимости коэффициента диффузии радиоактивной метки Ва<sup>140</sup> от  $p(\text{O}_2)$  в плотной керамике ТБ при температурах, °С: 1 – 1200; 2 – 1300.

указанных возможностей: концентрацию дефектов по реакции (3.32) изменяют источники или стоки внутри образца посредством одного или нескольких из следующих процессов:

1. Вакансии Ва и О возникают парами при диссоциации нейтральных ассоциатов



Однако экспериментально определенная энтальпия реакции (3.32) слишком велика, чтобы ее можно было без сомнений приписать диссоциации простых ассоциатов в кристалле с высокой диэлектрической проницаемостью [15].

полностью соответствует рассчитанному концентрационному профилю вакансий бария на рис. 3.9. Это обстоятельство не только свидетельствует о характере изменения концентрации вакансий бария при варьировании кислородного давления, но и является еще одним убедительным свидетельством, подтверждающим правильность предложенной модели точечной дефектности титаната бария.

Следовательно, нужно остановиться на другой из

2. Образующиеся компоненты ВаО выходят на поверхность кристалла и связываются фазами, находящимися в межкристаллитной зоне. В этом случае время установления равновесий дефектов в объеме вещества контролируется диффузией на поверхность зерен и должно было бы сильно различаться для поли- и монокристаллов, что, однако, не подтверждается экспериментально.

3. Внутри самого кристалла или кристаллита есть стоки и источники ВаО, отличные от точечных дефектов или их простых ассоциатов. Роль таких источников и стоков могут играть протяженные дефекты нестехиометрии. Например, согласно [99] дополнительный оксид бария может встраиваться в решетку ТБ упорядоченным образом, формируя слои ВаО, когерентно с решеткой перовскита по типу соединений  $\text{SrO} \cdot n\text{SrTiO}_3$  (при  $n = 1$  структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) [15]. Вакансии бария и кислорода могут возникать или поглощаться в эквивалентных количествах соответственно при "разборке" и росте плоскостей кристаллографического сдвига [100,101]. Найденная энтальпия реакции (3.32) соответствует в последнем случае сумме энергий диссоциации и схлопывания вакансионного диска.

Основываясь на экспериментальных данных по динамике установления равновесий точечных дефектов, мы приходим к выводу, что изменения концентраций вакансий бария в ТБ обеспечиваются источниками и стоками на протяженных дефектах кристаллической структуры. Остановимся более детально на определении лимитирующей стадии релаксации точечных дефектов в титанате бария.

### ***3.2.2. Кинетика релаксации точечных дефектов в титанате бария***

На рис. 3.12 показаны кинетические кривые изотермических изменений электропроводности и массы образцов ТБ ( $|\gamma| < 0,001$ ), происходящих при переходе к новому равновесию в результате резкого изменения состава окружающей газовой среды. Исследования проводили как в области точечного разупорядочения ТБ типа I (смеси  $\text{CO} + \text{CO}_2$ ), так и в области типа разупорядочения II (смеси воздуха с инертным газом). Смену газовой среды производили переключением газового потока воздуха на аргон (азот) или смеси  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 10$  на смесь  $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,10$  и наоборот.

Кинетические кривые имеют экспоненциальный вид. Их анализ позволяет выделить лимитирующую стадию переходного процесса и найти кинетические параметры. Пусть начальная концентрация рассматриваемого дефекта есть  $c_0$ , а конечная, после установления нового равновесия –  $c_\infty$ .

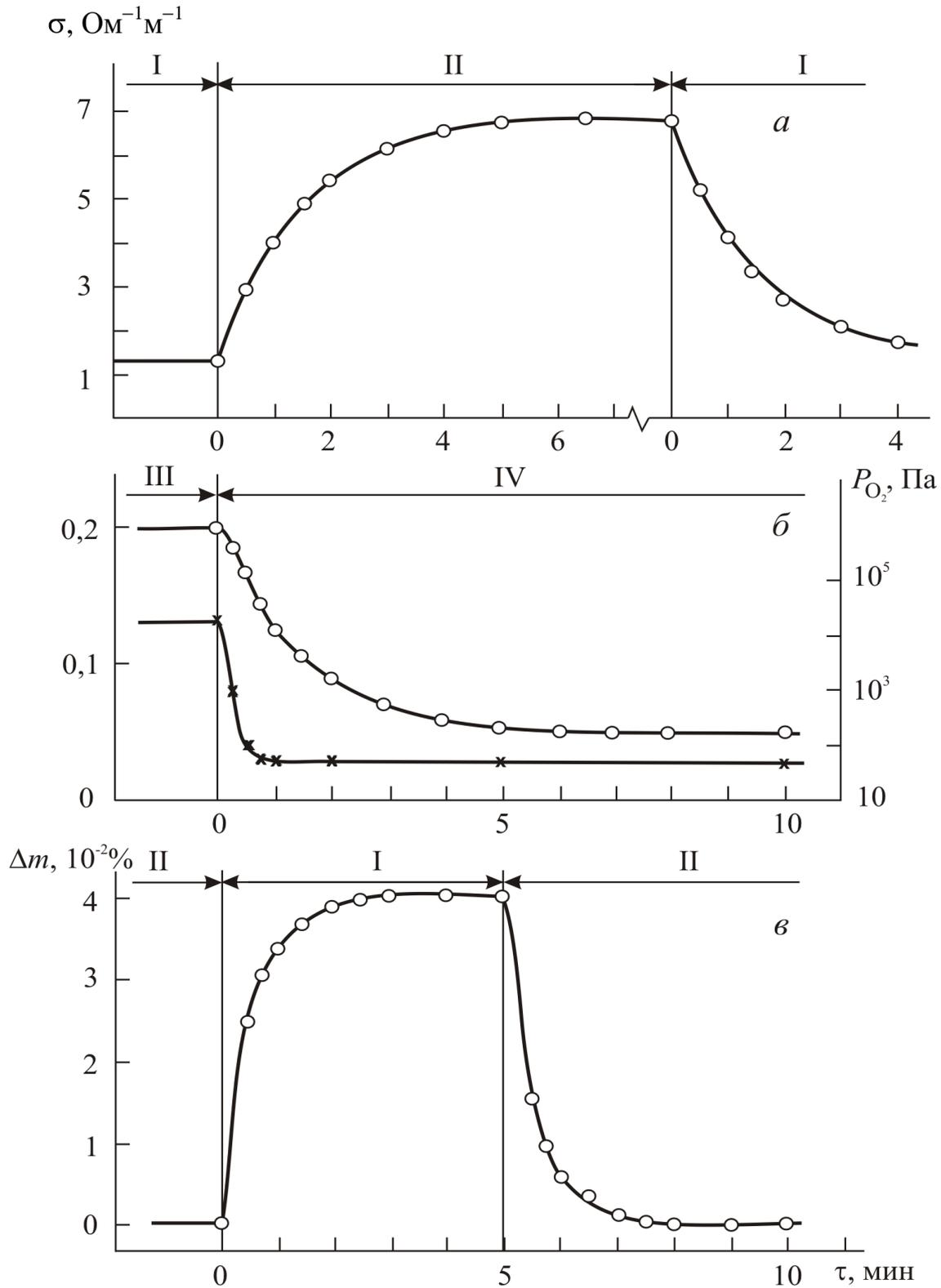


Рис. 3.12. Кинетика релаксации электропроводности (*a, б*) и массы (*в*) образцов ТБ при резком изменении  $p(\text{O}_2)$ , Па: I –  $1,6 \cdot 10^{-10}$ ; II –  $1,6 \cdot 10^{-14}$ ; III –  $2 \cdot 10^4$ ; IV – 50. Температура, °C: *a, б* – 850; *в* – 1200. Крестиками показана кривая вымывания реактора (*б*).

В равновесных условиях эти концентрации однородны – одинаковы по всему объему образца. Однако в переходной период концентрация зависит и т времени, и от координаты рассматриваемой точки образца:  $c = f(x, t)$ . Если скорость релаксации определяется диффузией через объем образца, решение одномерной задачи диффузии в тонкую пластину толщиной  $l$  (измерения проводили на образцах в виде пластин с размерами порядка  $15 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ ) имеет вид:

$$\frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\pi(2n-1)} \sin\left[(2n-1)\frac{\pi x}{l}\right] \exp\left\{-\left[(2n-1)\pi\right]^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2}\right\} \quad (3.36)$$

где  $x$  – координата в направлении толщины пластины,  $0 \leq x \leq l$ ;  $\tilde{D}$  – химический коэффициент диффузии дефектов в поле градиента химического потенциала, создаваемого при скачкообразном изменении активности  $O_2$ .

Как видно из условия электронейтральности (3.26) для I типа разупорядочения и условия

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}] + \frac{1}{2}[e'] \quad (3.37)$$

для II типа разупорядочения в ТБ, концентрация электронных дефектов пропорциональна или общей концентрации кислородных вакансий, либо их избытку (для электронных дырок – недостатку) относительно концентрации бариевых вакансий. Поэтому вместо концентрации дефекта в наших условиях в уравнение (3.36) можно непосредственно подставлять величину проводимости или изменение массы образца, пропорциональное изменению концентрации кислородных вакансий.

Спустя достаточно малое время после начала релаксации, при  $Fo = (Dt/l^2) > 0,3$ , ряд (3.36) быстро сходится и ошибка не превышает 1%, если отбросить все его члены, кроме первого:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sin\frac{\pi x}{l} \exp\left(-\pi^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2}\right) \quad (3.38)$$

В условиях переходного процесса, проводимость, как и определяющие ее концентрации дефектов, является функцией расстояния от поверхности образца. Измеряемая величина является среднеинтегральной по толщине:

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma(x, t) dx \quad (3.39)$$

Интегрируя обе части (3.38), находим:

$$\frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\pi^2 \frac{\tilde{D}t}{l^2}\right) \quad (3.40)$$

И после логарифмирования и других преобразований

$$\lg \frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = -0,0912 - 4,286 \frac{\tilde{D}}{l^2} t \quad (3.41)$$

Такое же уравнение описывает изменение массы образца в переходном процессе (конечно, при условии летучести компонента, содержание которого изменяется, в данном случае – кислорода).

Как показывает эксперимент, кинетические зависимости действительно описываются уравнением (3.41): графики этих зависимостей линейны в полулогарфмических координатах  $\lg \frac{\bar{\sigma} - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} - t$ . Это обстоятельство, а также

наблюдаемая квадратичная зависимость от толщины образца показывают, что кинетика релаксации дефектов после изменения  $p(\text{O}_2)$  лимитируется скоростью диффузии через объем образца.

Согласно экспериментальным данным плотные ( $\rho > 5,5 \text{ г/см}^3$ ) поликристаллы и монокристаллы ТБ с учетом различий в их геометрии характеризуются одинаковой кинетикой релаксации. На скорость диффузии дефектов не влияет размер кристаллитов в таких поликристаллах, хотя она заметно возрастает при более значительном увеличении их пористости. Отсюда следует, что в плотных поликристаллических образцах заметно не проявляются ускоренные пути диффузии по межкристаллитным поверхностям, в первую очередь на ускорении процесса сказывается перенос кислорода по порам образца.

Коэффициенты диффузии  $\tilde{D}$ , рассчитанные из наклона линейных графиков вида (3.41), представлены как температурные зависимости в аррениусовских координатах на рис. 3.13.

Результаты определений  $\tilde{D}$  из измерений проводимости и гравиметрии совпадают. Практически совпадают и результаты их определений для областей I и II типов точечного разупорядочения ТБ. Это показывает, что в обоих случаях, несмотря на различие в типах доминирующих дефектов, скорость релаксации определяется одним и тем же процессом. Температурная зависимость  $\tilde{D}$  выражается следующим уравнением:

$$\tilde{D} = 0,85 \exp\{-(2,08 \pm 0,4)\text{эВ} / kT\}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.42)$$

Скорость установления нового равновесия при высоких температурах определяется наиболее медленно релаксирующим дефектом, у которого отношение диффузионного пути к диффузионной подвижности максимально. На рис. 3.13 приведены также рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии вакансий бария  $D_{V(\text{Ba})}$  (кривая 2), найденные из значений (3.34) коэффициентов самодиффузии бария  $D_{\text{Ba}}^*$  по уравнению

$$D_{V(\text{Ba})} = \frac{D_{\text{Ba}}^* N_{\text{Ba}}}{[V_{\text{Ba}}]} \quad (3.43)$$

Как видно на рис. 3.13, величины  $D_{V(\text{Ba})}$  на несколько порядков величины меньше, чем  $\tilde{D}$ , из чего следует, что не вакансии бария определяют скорость релаксации.

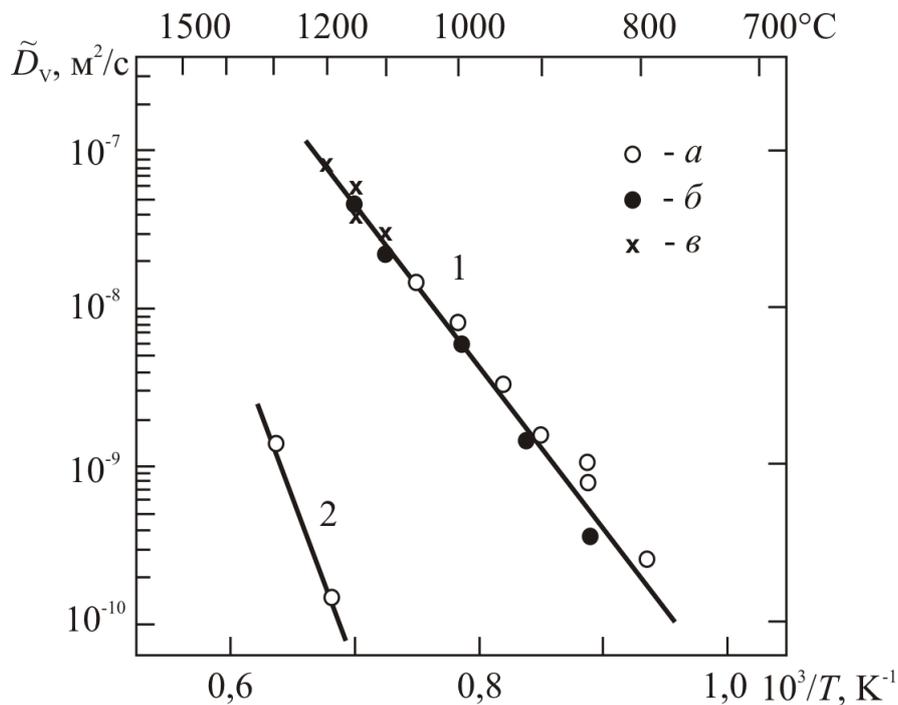


Рис. 3.13. Температурные зависимости химического коэффициента диффузии в процессах релаксации точечных дефектов (1) и коэффициента самодиффузии вакансий бария (2). Данные получены из кинетики релаксации электропроводности при высоких (а) и низких (б)  $p(\text{O}_2)$  и релаксации массы образцов (в).

Остается заключить, что лимитирующая роль принадлежит вакансиям кислорода. Согласно [102,103] коэффициенты самодиффузии  $D_V$  и в поле градиента химического потенциала  $\tilde{D}$  для вакансии с зарядом  $z$  связаны соотношением

$$\tilde{D} = (1 + |z|)D_V \quad (3.44)$$

так что коэффициент самодиффузии дважды заряженных кислородных вакансий оказывается в три раза меньшим химического коэффициента диффузии  $\tilde{D}$ :

$$D_{V(O)} = 0,28 \exp\{-(2,08 \pm 0,4)\text{эВ} / kT\}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.45)$$

Для коэффициента самодиффузии кислорода при более высоких  $p(\text{O}_2)$ , где реализуется II тип точечного разупорядочения, с учетом соотношения (3.33) по формуле (3.43) получаем:

$$D_O = 6,6 \cdot 10^{-2} \exp(-3,0\text{эВ} / kT), \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.46)$$

Таким образом, в области как I, так и II типов разупорядочения скорость релаксации высокотемпературных равновесий точечных дефектов в нелегированном титанате бария определяется диффузией кислородных вакансий через геометрический объем образца. Скорость диффузии вакансий бария значительно ниже, но не они контролируют суммарную скорость процесса. Это может быть лишь в том случае, когда действуют внутренние источники и стоки вакансий бария, расстояние между которыми на многие порядки величины меньше характерного геометрического размера образцов.

### 3.2.3. Равновесия точечных дефектов в метатитанатах ЩЗЭ

Интересно сравнить особенности реакций образования точечных дефектов в ряду метатитанатов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Изотермы электропроводности метатитанатов стронция (ТСт) и кальция (ТК) [107,108] показаны на рис. 3.14. Как и в случае ТБ, результаты измерений в разных лабораториях на моно- и плотных поликристаллах хорошо согласуются между собой. В полной аналогии с ТБ изотермы проводимости состоят из трех линейных участков с величинами наклона  $m$ , равными соответственно  $-1/6$ ,  $-1/4$  и  $1/4$ . Это показывает, что основные закономерности точечного разупорядочения для всего ряда титанатов ЩЗЭ аналогичны.

На рис. 3.15 приведены диаграммы концентраций доминирующих точечных дефектов в ТСт и ТК в зависимости от парциального давления кислорода и температуры. Концентрации электронных дефектов рассчитаны по профилям изотерм проводимости, используя усредненные значения подвижности, которую, в свою очередь, определили из параллельных измерений подвижности и термо-э.д.с. [109]. Результаты гравиметрических исследований [110,111] позволили независимым методом рассчитать

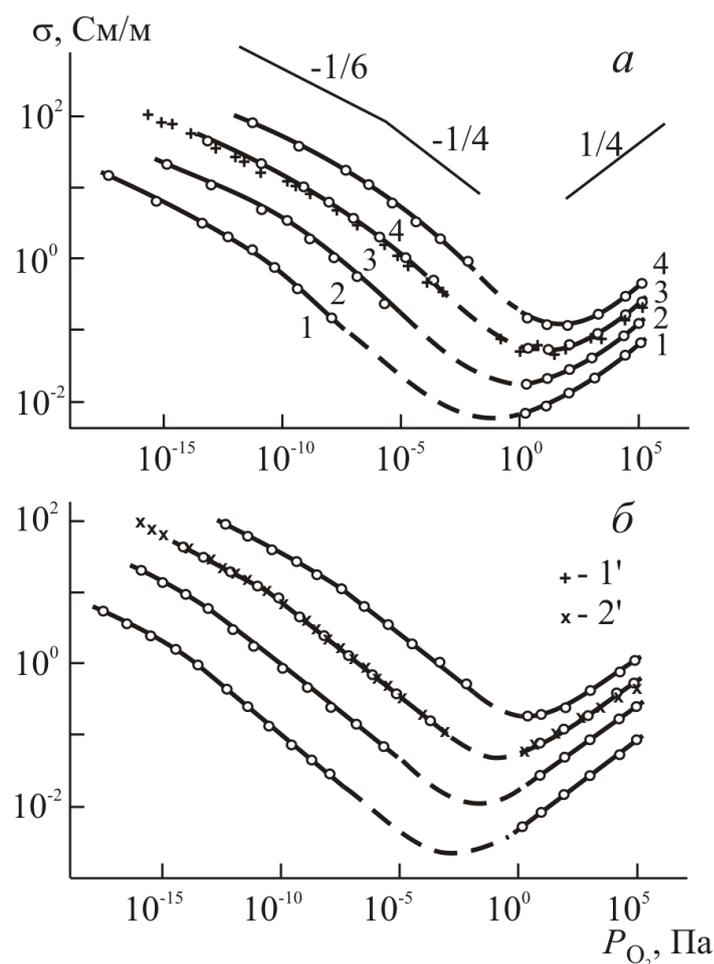


Рис. 3.14. Изотермы удельной электропроводности титаната стронция (а) и титаната кальция (б). Температура, °С: 1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100. Литературные данные по проводимости при 1000 °С: 1' – [229], 2' – [230].

равновесия близки у всех трех титанатов. Найденные значения энтальпии собственного электроно-дырочного разупорядочения  $E_g$  соответствуют значениям ширины запрещенной зоны по данным оптической спектроскопии монокристаллов [231,232,235]. В ряду Ва – Sr – Са величины предэкспонентов и ширины запрещенной зоны повышаются. В этом же направлении увеличиваются и концентрации доминирующих атомных дефектов – ионных вакансий в узлах А и О – при данной температуре. Особенно заметно это возрастание в области II типа разупорядочения: при 1000 °С концентрация вакансий у титаната кальция примерно в 5 раз выше, чем у ТБ. Энтальпия квазихимической реакции (3.32) образования пары ионных вакансий ЦЗЭ и кислорода понижается от Ва к Sr.

концентрацию кислородных вакансий в области I типа разупорядочения. Найденные из гравиметрии концентрации  $V_O^{**}$  были ровно в 2 раза меньше концентрации электронов по данным измерений проводимости и термо-э.д.с., что свидетельствует о количественном соответствии результатов этих двух независимых и достаточно точных методов. Концентрации взаимно компенсирующих ионных вакансий в области II типа разупорядочения были определены (как и для ТБ) по положениям перегибов на изотермах  $\lg \sigma - \lg p_{O_2}$ .

Рассчитанные константы равновесия реакций образования доминирующих дефектов приведены в табл. 3.3.

Значения как энтальпий, так и предэкспонентов в выражениях для констант

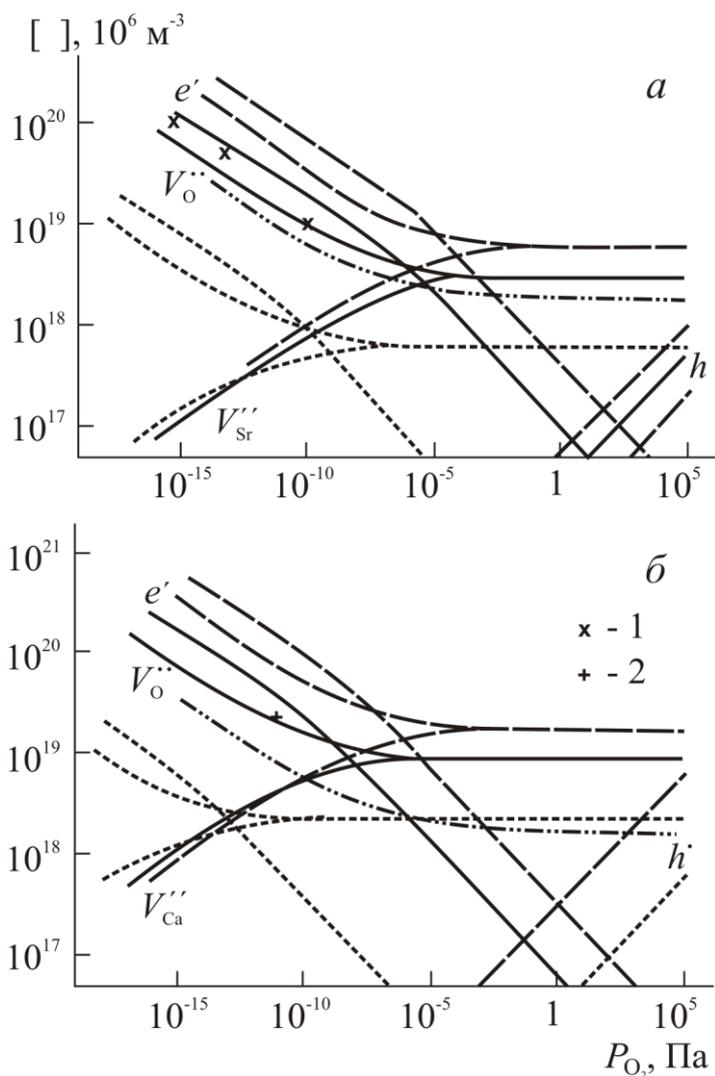


Рис. 3.15. Концентрации точечных дефектов в титанатах стронция (а) и кальция (б) при 1000 (сплошные линии), 800 (пунктир) и 1100 °С (штрих-пунктир).

необходимы тем более восстановительные среды при термообработке, чем меньше атомный номер ЦЗЭ. У титаната кальция граничное значение  $p_{O_2}$  при термообработке ниже на три порядка величины, чем у ТБ.

Наблюдаемый характер изменения точечной дефектности в ряду титанатов ЦЗЭ связан с изменением ионного радиуса и фактора толерантности

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3.47)$$

определяющего кристаллохимические условия существования перовскитовой структуры и степень свободы в ней ионных компонентов.

В заметно меньшей степени проявляется изменение концентраций точечных дефектов в области разупорядочения I: например, при 1000 °С и одном и том же  $p_{O_2}$   $[V_O^{..}]$  повышается здесь при переходе от ТБ к ТСт только в два раза. Не видно систематического изменения в ряду Ва – Sr – Са энтальпии реакции (3.12) образования кислородной вакансии.

Неодинаковая степень изменения концентраций дефектов в областях I и II приводит к тому, что граница между ними смещается в сторону более низких  $p_{O_2}$ , т.е. область II расширяется за счет I области при снижении атомного номера ЦЗЭ. Следовательно, для получения титанатов ЦЗЭ с высокой полупроводниковой проводимостью  $n$ -типа

Таблица 3.3. Константы равновесия реакций образования основных точечных дефектов в титанатах ЩЗЭ: кальция (1), стронция (2) и бария (3)

Реакция дефектообразования	Константа равновесия	Температурные зависимости констант равновесия	Энтальпия дефектообразования, кДж/моль
Нуль $\rightleftharpoons e' + h^*$	$K_1 = [e'] [h^*], \text{ м}^{-6}$	(1) $3,4 \cdot 10^{59} \exp(-3,4 \text{ эВ/кГ})$ (2) $5,2 \cdot 10^{57} \exp(-3,1 \text{ эВ/кГ})$ (3) $8,5 \cdot 10^{56} \exp(-2,9 \text{ эВ/кГ})$	$328 \pm 10$ $300 \pm 10$ $280 \pm 5$
$V_O^x \rightleftharpoons V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$	$K_{12} = [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2 P_{O_2}^{1/2}, \text{ м}^{-9} \text{ Па}^{1/2}$	(1) $3,5 \cdot 10^{94} \exp(-6,0 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,5 \cdot 10^{94} \exp(-5,8 \text{ эВ/кГ})$ (3) $3,2 \cdot 10^{94} \exp(-6,2 \text{ эВ/кГ})$	$579 \pm 10$ $560 \pm 10$ $596 \pm 10$
$A_A^x + O_O^x \rightleftharpoons V_A^{\bullet\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + AO_{(T)}$	$K_{32} = [V_A^{\bullet\bullet}] [V_O^{\bullet\bullet}], \text{ м}^{-6}$	(1) $2,1 \cdot 10^{56} \exp(-1,6 \text{ эВ/кГ})$ (2) $2,0 \cdot 10^{56} \exp(-1,85 \text{ эВ/кГ})$ (3) $1,15 \cdot 10^{56} \exp(-1,9 \text{ эВ/кГ})$	$154 \pm 10$ $178 \pm 12$ $184 \pm 14$

По мере снижения ионного радиуса в ряду Ba – Sr – Ca снижается и фактор толерантности: 0,969 (ТБ); 0,905 (ТСт); 0,848 (ТК). При  $t < 1$  «свободными» в перовскитовой структуре являются катионы А, и степень их свободы возрастает с уменьшением  $t$ . Поэтому в этом же направлении увеличивается и вероятность образования вакансий катионов А. С другой стороны, условия упаковки ионов в кислородных октаэдрах при  $t < 1$  не изменяются (в рамках приближения жестких сфер), что и объясняет значительно меньшее изменение концентраций вакансий в кислородной подрешетке.

**Взаимосвязь констант равновесия дефектообразования в различных областях точечного разупорядочения.** Представленные в табл. 3.3 три уравнения для констант равновесия доминирующих дефектов совместно с условием электронейтральности полностью определяют при заданных  $T$ ,  $a_{AO}$  и  $a_{O_2}$  концентрации основных точечных дефектов в перовскитах:  $V_A''$ ,  $V_O''$ ,  $e'$  и  $h^*$ . Поэтому зависимости концентраций дефектов и определяемых ими свойств оксидов от различных параметров связаны определенными соотношениями, вытекающими из уравнений для констант равновесия. Температурные зависимости концентраций дефектов также характеризуются определенными соотношениями между их энтальпиями.

Например, энергии образования электронов и электронных дырок связаны следующим образом, учитывая уравнение (3.13):

$$E_e + E_h = E_g \quad (3.48)$$

Подобные соотношения удобны для контроля ошибок в экспериментальных данных и результатах их обработки.

В качестве примера рассмотрим взаимосвязь энтальпий образования электронов при постоянных  $p(O_2)$  в областях разупорядочения перовскитов I и II. В каждой из них избыточные (по отношению к малой концентрации, создаваемой собственным электронно-дырочным разупорядочением) электроны образуются по реакции (3.12), хотя в области I эта реакция описывает взаимодействие доминирующих, а в области II – не доминирующих дефектов. В области I согласно уравнению (3.30) и условию электронейтральности (3.26)

$$E_{eI} = \frac{1}{3} \Delta H_{12} \quad (3.49)$$

В области II из уравнений (3.12), (3.32) и условия электронейтральности (3.27) находим

$$\begin{aligned} [e'] &= K_{12}^{1/2} [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1/4} = K_{12}^{1/2} \cdot K_{32}^{-1/4} p_{\text{O}_2}^{-1/4} = \\ &= (K_{12}^0)^{1/2} (K_{32}^0)^{-1/4} p_{\text{O}_2}^{-1/4} \exp\left(-\frac{\Delta H_{12}}{2kT} + \frac{\Delta H_{32}}{4kT}\right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

и, следовательно,

$$E_{\text{eII}} = \frac{1}{2} \Delta H_{12} - \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (3.51)$$

Для энтальпии образования дырок из (3.48) и (3.50) следует:

$$E_{\text{hII}} = E_g - \frac{1}{2} \Delta H_{12} + \frac{1}{4} \Delta H_{32} \quad (3.52)$$

Уравнения (3.49), (3.51) и (3.52) могут быть использованы для определения или контроля правильности определения энтальпий образования атомных дефектов по температурным зависимостям термо-э.д.с. и электропроводности:

$$\Delta H_{12} = 3E_{\text{eI}} \quad (3.49^*)$$

$$\Delta H_{32} = 6E_{\text{eI}} - 4E_{\text{eII}} = 6E_{\text{eI}} + 4E_{\text{hII}} - 4E_g \quad (3.53)$$

Последнее соотношение имеет принципиальное значение для решения вопроса, определяется ли разупорядочение в области II собственными или примесными дефектами. В случае примесного контроля концентрация вакансий не зависит от температуры и равенство (3.53) дает:

$$\Delta 6E_{\text{eI}} - 4E_{\text{eII}} = 0 \quad (3.53^*)$$

В метатитанатах ЩЗЭ соотношение (3.53\*) не выполняется и это является еще одним доводом против возможности примесного контроля дефектности титанатов ЩЗЭ, которая допускается в ряде работ [26,27,30-32].

От соотношения энтальпий основных реакций дефектообразования зависят температурные смещения границ между областями I и II типа разупорядочения, а также точек термодинамического  $p$ - $n$  перехода. Из геометрического анализа диаграмм разупорядочения следует, что знак температурного коэффициента  $\partial p_{\text{O}_2}^{\text{I-II}} / \partial T$  давления, граничного между областями I и II, определяется соотношением энтальпий  $\Delta H_{12}$  и  $\Delta H_{32}$ .

Если

$$\frac{1}{3} \Delta H_{12} > \frac{1}{2} \Delta H_{32}, \text{ то } \partial p_{\text{O}_2}^{\text{I-II}} / \partial T > 0 \quad (3.54)$$

и граница с ростом температуры смещается в сторону более высоких  $P_{\text{O}_2}$ . Именно эта ситуация реализуется во всех метатитанатах ЩЗЭ. Последнее выглядит закономерным, т.к. энтальпия  $\Delta H_{12}$  включает в себя значительное химическое сродство кислорода к металлам ЩЗЭ и Ti, а энтальпия  $\Delta H_{32}$  не включает столь значительную энергию. Неудивительно, что  $\Delta H_{32}$  в титанатах, да и других оксидах-перовскитах в несколько раз ниже  $\Delta H_{12}$ .

Температурный коэффициент термодинамического  $p$ - $n$  перехода  $\partial p_{\text{O}_2}^{p-n} / \partial T$  положителен, если

$$E_{\text{eII}} > E_{\text{hII}}, \text{ т.е. } E_g < \Delta H_{12} - \frac{1}{2} \Delta H_{32} \quad (3.55)$$

и отрицателен при

$$E_{\text{eII}} < E_{\text{hII}} \text{ или } E_g > \Delta H_{12} - \frac{1}{2} \Delta H_{32} \quad (3.56)$$

Во всех рассматриваемых оксидах-перовскитах ширина запрещенной зоны значительно меньше энтальпии образования кислородной вакансии и поэтому  $p$ - $n$  переход смещается в сторону более высоких  $P_{\text{O}_2}$  с ростом температуры.

### ***3.2.4. Точечные дефекты в цирконате, титанате свинца и их твердых растворах***

Достаточно детальную количественную информацию о состояниях точечных дефектов в перовскитах дают экспериментальные зависимости электрокинетических свойств от  $T$  и  $P_{\text{O}_2}$ . На рис. 3.16 показаны характерные изотермические зависимости удельной электропроводности титаната свинца (ТС), цирконата свинца (ЦС) и их твердого раствора ЦТС 47/53 от кислородного давления при нескольких температурах [115-119]. Состав всех образцов, для которых приведены данные, был близок к стехиометрическому по содержанию PbO ( $|\gamma| < 0,001$ ) и сохранялся на этом уровне в процессе высокотемпературных измерений благодаря использованию атмосферных тиглей, поддерживающих необходимое давление PbO (рис. 2.10).

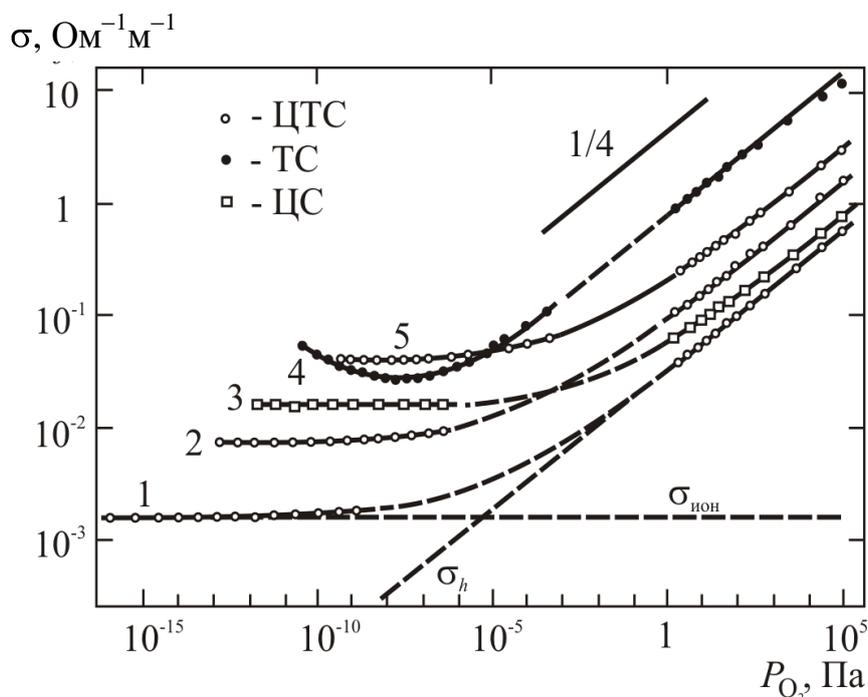


Рис. 3.16. Изотермы электропроводности титаната свинца (ТС), цирконата свинца (ЦС) и твердого раствора ЦТС 47/53. Температура, °С: 1 – 650; 2 и 3 – 800; 4 – 900; 5 – 950.

Сопоставим изотермы проводимости свинецсодержащих перовскитов и титанатов ЦЗЭ.

В области более высоких  $P_{\text{O}_2}$  характеристические наклоны изотерм  $m_{\sigma} = d \lg \sigma / d \lg P_{\text{O}_2}$  практически одинаковы для всех перовскитов и равны  $1/4$ . Величины проводимости у оксидов ЦТС на 1-2 порядка выше, чем у титанатов ЦЗЭ. В то же время подвижность носителей – дырок у ЦТС ниже (рис. 5.2). В результате концентрация носителей в области проводимости  $p$ -типа у ЦТС выше примерно на два порядка по сравнению с ТБ. Область с  $m = 1/4$  у ЦТС занимает значительно более протяженный интервал кислородных давлений.

Наиболее характерное отличие высокотемпературных изотерм электропроводности ЦТС по сравнению с ТБ заключается в отсутствии на них участков с  $n$ -типом проводимости при значениях  $m = -1/6$  и даже  $m = -1/4$ .

Минимум на изотерме электропроводности, отвечающий термодинамическому  $n - p$  переходу, наблюдается вблизи низкокислородной границы области стабильности перовскитовой фазы только у ТС (кривая 4 на рис. 3.16). Перовскиты, содержащие значительную долю ЦС, как и сам цирконат свинца, сохраняют положительный знак термоЭДС вплоть до низкокислородной границы области существования. Их изотермы

проводимости в широком диапазоне низких  $P_{O_2}$  представляют собой горизонтальные линии. Из значений ионных чисел переноса (рис. 5.1) следует, что горизонтальные участки изотерм соответствуют преимущественно ионной проводимости. Для изотермы 1 на рис. 3.16 пунктиром выделены ионная и электронно-дырочная составляющие. Из независимости  $\sigma_{\text{ион}}$  от  $P_{O_2}$  вытекает, что концентрации доминирующих атомных точечных дефектов ЦТС также слабо зависят от кислородного давления.

Таким образом, из сопоставления данных по высокотемпературной электропроводности и термо-э.д.с. следует, что у свинецсодержащих перовскитов реализуется лишь II из двух типов точечного разупорядочения, наблюдаемых в титанатах ЦЗЭ. Это является следствием двух факторов: ограничения области стабильности ЦТС низкокислородной границей, на которой перовскитовая фаза

разлагается с выделением металлического свинца, и смещения равновесий дефектов II типа разупорядочения, например,  $p-n$  переходов, в сторону более низких  $P_{O_2}$ .

На рис. 3.17 показаны концентрации основных точечных дефектов в оксидах системы ЦТС, широко применяемых в качестве сегнето- и пьезоэлектриков. Концентрации дырок были найдены из значений дифференциальной термоЭДС с учетом профилей изотерм проводимости.

Сложнее определить для ЦТС концентрации преобладающих атомных дефектов: ионных вакансий свинца и кислорода. Для этой цели здесь уже нельзя использовать способ, примененный для титанатов ЦЗЭ и основанный на определении концентрации электронных носителей тока в точках перегиба изотерм

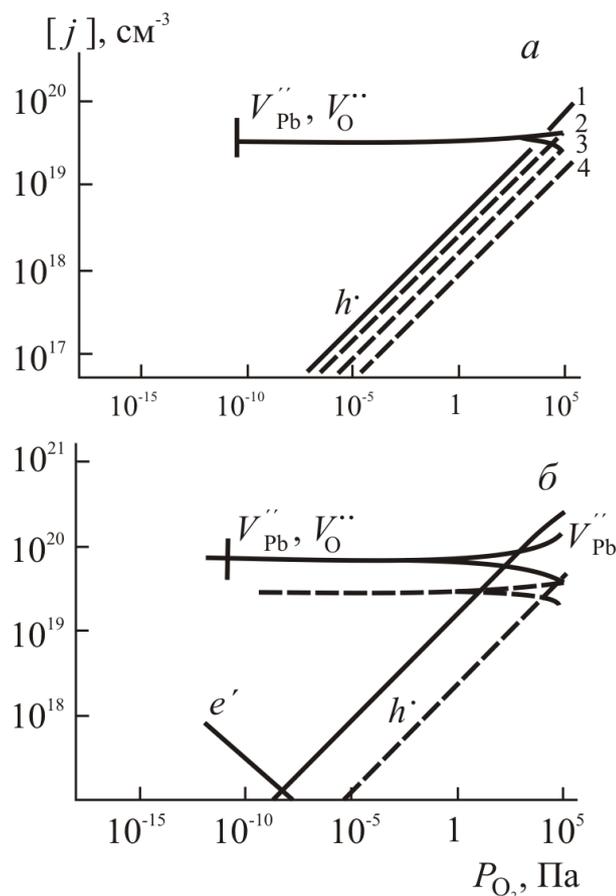


Рис. 3.17. Концентрации точечных дефектов в ЦТС 47/53 (а) при температуре, °С: 1 – 900, 2- 800, 3 – 700, 4 – 600; в титанате (сплошные линии) и цирконате (пунктир) свинца при 900°С (б).

проводимости. Не удастся применить и гравиметрические определения, так как концентрации вакансий в области типа II разупорядочения слабо зависят от  $P_{O_2}$ .

Сопоставление пикнометрической и рентгеновской плотностей позволяет найти максимальную оценку концентрации вакансий. С другой стороны, в области II типа разупорядочения, когда  $m_{\sigma} = 1/4$ , концентрации вакансий должны превосходить определяемую экспериментально концентрацию электронных дырок, и это обстоятельство можно использовать для их минимальной оценки. При давлениях кислорода, близких к атмосферному, максимальная и минимальная оценки достаточно близки между собой, погрешность определения концентрации вакансий свинца и кислорода, показана на рис. 3.17 отрезком. Она все же слишком велика для надежного определения температурной зависимости концентрации вакансий и энергии их образования. Для оценки энтальпии реакции



воспользуемся следующим наблюдением. Значение энергии активации, вычисленное из температурной зависимости ионной проводимости (рис. 3.18), составляет 1 эВ, но лишь часть этой величины соответствует  $1/2 \Delta H_{57}$ , в то время как другая часть определяется энергией активации переноса  $\Delta H_m$ :

$$E_{\sigma_{ион}} = \Delta H_m + \frac{1}{2} \Delta H_{57} \quad (3.58)$$

На рис. 3.18 показаны также температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов, определяющих ионную проводимость, которые были рассчитаны по макроскопическому соотношению Нернста-Энштейна:

$$D = \frac{kT}{N_{ион} z^2 e^2} \sigma_{ион} \quad (3.59)$$

Температурные зависимости коэффициентов диффузии,  $m^2/c$ :  
в цирконате свинца

$$D = 1,2 \cdot 10^{-9} \exp\{-(1,00 \pm 0,04)\text{эВ} / kT\} \quad (3.60)$$

в ЦТС 47/53

$$D = 7,0 \cdot 10^{-10} \exp\{-(1,00 \pm 0,05)\text{эВ} / kT\} \quad (3.61)$$

Сопоставление с коэффициентами самодиффузии кислорода и свинца [119,120] показывает, что в изученном интервале температур ионная проводимость определяется диффузией наиболее быстрого иона – кислорода.

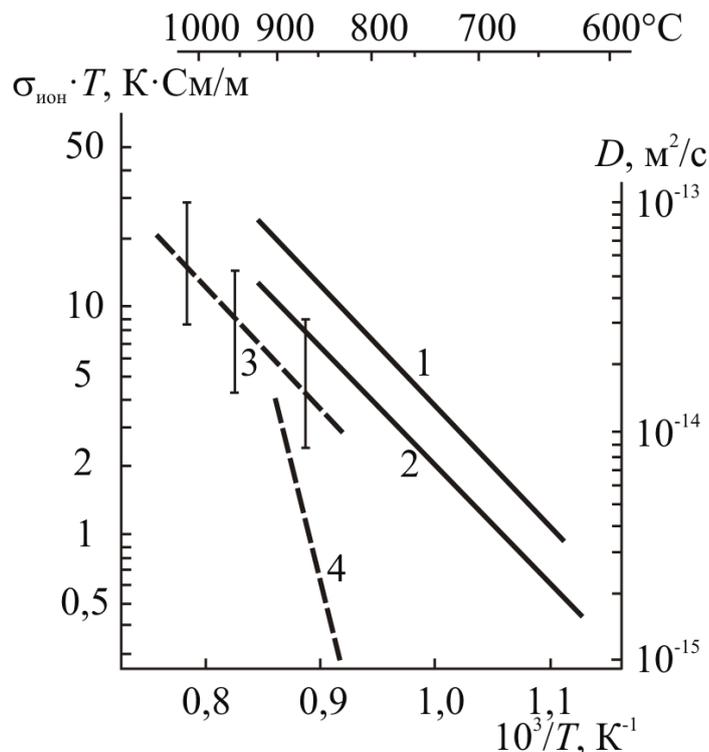
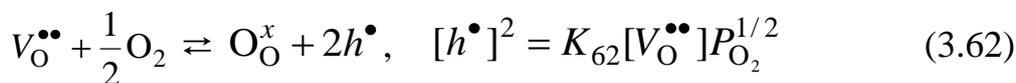


Рис. 3.18. Температурные зависимости ионной проводимости  $\sigma_{\text{ион}}$  и коэффициентов диффузии ионов  $D$  в цирконате свинца (1) и ЦТС 47.53 (2). Пунктиром показаны температурные зависимости коэффициентов самодиффузии O (3) и Pb (4) в ЦТС 47/53 по [119,120].

В области разупорядочения по типу II избыточные дырки образуются за счет заполнения сверхстехиометрическим кислородом части кислородных вакансий



Константа равновесия последней реакции связана с константами реакции (3.12) образования кислородной вакансии и реакции (3.13) собственного электронно-дырочного разупорядочения соотношением

$$K_{62} = K_i^2 / K_{12} \quad (3.63)$$

и, следовательно, энтальпия образования кислородной вакансии

$$\Delta H_{12} = 2E_g - \Delta H_{62} \quad (3.64)$$

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  для этих соединений согласно оптическим измерениям составляет 3,0 эВ [121]. Энтальпия реакции (3.62) определяется из

экспериментально найденных температурных зависимостей концентраций дырок и энтальпии реакции (3.57) (основной источник погрешности). При постоянном  $P_{O_2}$

$$\Delta H_{62} = 2E_g - \frac{1}{2}\Delta H_{57} \quad (3.65)$$

Рассчитанные значения энтальпии образования кислородной вакансии, а также вакансии свинца (из термодинамического цикла аналогично вычислениям для ТБ) приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Энтальпии образования вакансий в оксидах системы титаната-цирконата свинца

Оксид	Энтальпия образования ионной вакансии					
	$V_O^{\bullet\bullet} (\Delta H_{12})$		с выделением $Pb_{(r)}$		с выделением $Pb_{(r)} (\Delta H_{10})$	
	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ
1. Титанат свинца	530 – 550	5,45 – 5,75	270 – 300	2,8 – 3,1	470 – 595	4,8 – 5,1
2. Цирконат свинца	510 – 550	5,25 – 5,70	290 – 325	3,0 – 3,4	485 – 525	5,0 – 5,4
3. ЦТС 47/53	500 – 540	5,20 – 5,60	300 – 340	3,1 – 3,5	495 – 540	5,1 – 5,5

По сравнению с титанатами ШЗЭ для оксидов ЦТС характерны более низкие значения теплот образования вакансионных дефектов. Энтальпия образования кислородной вакансии в ЦТС на 0,5-1,0 эВ ниже, чем в ТБ. Однако еще более значительно различие для вакансий в узлах типа А: энтальпия образования вакансии свинца ниже энтальпии образования вакансии бария на 4-4,5 эВ. В оксидах ЦТС энтальпия образования свинцовой вакансии примерно на 2 эВ меньше энтальпии образования кислородной вакансии (для ТБ характерно обратное соотношение).

Особенности энергетики образования вакансий объясняют различия в равновесиях точечных дефектов в свинецсодержащих оксидах-перовскитах и в титанатах щелочноземельных элементов. Более низкие значения энтальпии образования вакансий Рb и О приводят к большей их концентрации в оксидах ЦТС. Низкая энергия образования вакансии свинца по сравнению с кислородной вакансией приводит к расширению области разупорядочения, включающей свинцовую вакансию в качестве доминирующего дефекта, в сторону более низких кислородных давлений по сравнению с титанатами ШЗЭ.

### 3.3. НЕПОЛНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ МАЛОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЧАСТИ ИОНОВ

В кристаллах однокомпонентных (простых) веществ кинетические затруднения в связи с низкой подвижностью атомных составляющих решетки могут приводить к замораживанию неравновесных концентраций точечных дефектов, но они, конечно, не связаны с изменением состава фазы. В бинарных фазах для достижения равновесного состава по всему объему кристалла достаточно высокой подвижности только одного из компонентов, например, кислорода, в простых оксидах. При переходе от бинарных к трех- и более компонентным фазам, в которых подвижности разных компонентов могут значительно различаться, появляется принципиально иная ситуация, приводящая к неоднородному составу или даже распаду первоначально однородного многокомпонентного кристалла.

В перовскитах  $A^{II}B^{IV}O_3$  наименьшей подвижностью обладают катионы В, находящиеся внутри кислородных октаэдров [92,119,120]. При изменении условий существования новый равновесный состав фазы устанавливается посредством диффузии более подвижных компонентов А и О. В свинецсодержащих перовскитах коэффициенты диффузии свинца и кислорода имеют сопоставимый порядок величины в области температур реакций синтеза и спекания [119,120]. Это обстоятельство, наряду с достаточно высокой летучестью  $PbO$ , определяет возможность достижения равновесного состава за реальные промежутки времени. Иначе обстоит дело в случае малой подвижности (и летучести) катионов А по сравнению с кислородом. В титанате бария, например, при 1000 К коэффициенты диффузии вакансий кислорода и бария составляют соответственно  $5 \cdot 10^{-11}$  и  $8 \cdot 10^{-16}$   $см^2/с$  [122], т.е. разнятся почти на пять порядков величины. За 1 ч соответствующие этому диффузионные пути  $\sqrt{Dt}$  равны 5 и 0,015 мкм. Если для кислорода это может обеспечить релаксацию состава на всю глубину довольно крупного кристаллита, то для бария – лишь на расстояниях до 50 элементарных ячеек от источника или стока вакансий. В  $SrTiO_3$  коэффициент диффузии стронция также на несколько порядков ниже, чем у кислорода [102,109, 123-126].

Значительное различие подвижностей структурных элементов кристалла и низкая летучесть катионных компонентов являются характерной, широко распространенной ситуацией. Ввиду малой подвижности и летучести, соотношение катионных компонентов А/В в твердой фазе сохраняется

постоянным. Можно представить, что сначала образец был уравновешен по отношению к источнику с известной термодинамической активностью  $a_{AO}$ , а затем был изолирован от источника и образовал систему, закрытую для переноса металлических компонентов А и В, но открытую для обмена с окружающей средой кислородом. Для термодинамического определения состояния фазы в этом случае необходимо задавать те же три параметра, что и при полном равновесии,  $T, P, a_{O_2}$ , но вместо четвертого параметра  $a_{AO}$ , используется условие постоянства соотношения металлов А/В. Концентрации дефектов в катионных подрешетках А и В при отсутствии их источников и стоков следует считать замороженными.

На рис. 3.19 показаны теоретические (в аппроксимации Броуэра) зависимости концентраций дефектов от парциального давления кислорода, рассчитанные для рассматриваемого случая (здесь и далее мы полагаем, что при  $P_{O_2} < 10^5$  Па вполне допустимо пользоваться  $P_{O_2}$  вместо  $a_{O_2}$ ).

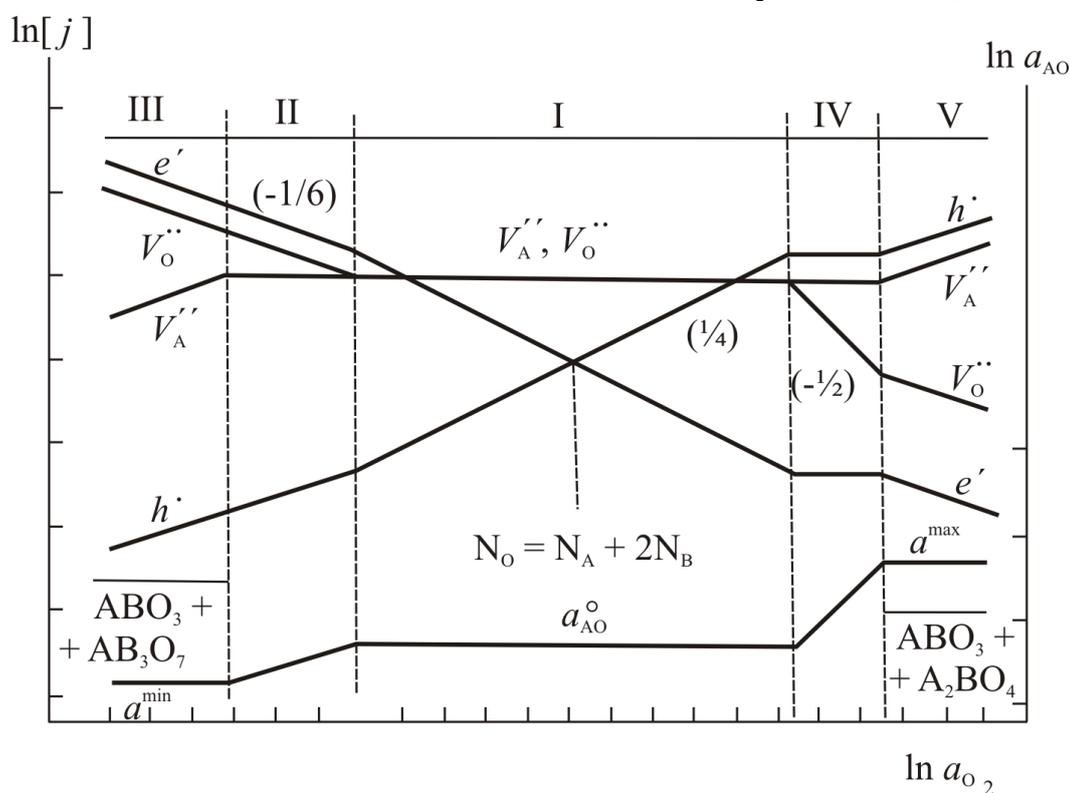


Рис. 3.19. Частичные равновесия точечных дефектов при малой подвижности катионов А в сечении полной диаграммы, где в точке стехиометрии доминируют вакансии катионов А и кислорода О.

В качестве исходного выбрано равновесное состояние образца при некотором значении  $a_{AO}$  внутри интервала стабильности перовскитовой фазы

$ABO_3$ , соответствующем сечению на диаграмме полного равновесия, показанному на рис. 3.2а. Исходное парциальное давление кислорода близко к точке кислородной стехиометрии,  $N_O = N_A + 2N_B$ . В исходном состоянии доминирующими точечными дефектами являются ионные вакансии  $V_A''$  и  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Суммируя уравнения (3.10), (3.12), (3.15) и вычитая удвоенное (3.13), получаем следующее уравнение, удобное для описания нестехиометрии в интересующей области диаграммы дефектных состояний:



где

$$K_{66} = K_{10} K_{12} K_{15} / K_i^2 \quad (3.67)$$

В дальнейшем в силу отсутствия близко расположенных источников (стоков) малоподвижных вакансий  $A$  их концентрация остается замороженной на уровне

$$[V_A'']_o = (K_{66} / a_{AO}^o)^{1/2} = (K_{10} K_{12} K_{15})^{1/2} K_i^{-1} (a_{AO}^o)^{-1/2} \quad (3.68)$$

Равновесная концентрация  $V_O^{\bullet\bullet}$  должна удовлетворять при всех своих изменениях уравнению (3.66), откуда следует, что

$$a_{AO} = K_{66} [V_A'']_o^{-1} [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} = K_{66}^{1/2} (a_{AO}^o)^{1/2} [V_O^{\bullet\bullet}]^{-1} \quad (3.69)$$

Таким образом, изменения равновесной концентрации кислородных вакансий при замороженной концентрации вакансий металла  $A$  возможны лишь при условии обратно пропорционального изменения локальной активности компонента  $AO$  [129,130].

Первоначально изменения  $P_{O_2}$  в пределах области I, где концентрация кислородных вакансий в принятом приближении постоянна  $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_A'']_o$ , никак не влияют на величину  $a_{AO}$ , которая остается на исходном уровне  $a_{AO}^o$ . Зависимости концентраций доминирующих дефектов от  $P_{O_2}$  имеют точно такой же характер, что и при полном равновесии (рис.3.2 а). Однако картина резко изменяется при переходе в область II, когда концентрация вакансий кислорода, образующихся дополнительно по уравнению (3.12), превзойдет  $[V_A'']_o$ . Изменяется соотношение концентраций доминирующих дефектов:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e'] \quad (3.26)$$

и согласно уравнению (3.12) концентрация кислородных вакансий возрастает при снижении  $P_{O_2}$  в области II по закону

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4} K_{12}\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.70)$$

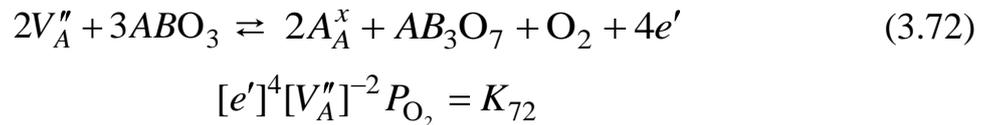
Это согласно уравнению (3.69) вызывает снижение активности компонента АО

$$a_{AO} = K_{66} (4/K_{12})^{1/3} [V_A^{\prime\prime}]^{-1} P_{O_2}^{1/6} \quad (3.71)$$

Необычность этой ситуации состоит в том, что связанными оказываются изменения активностей двух разных независимых компонентов: АО и  $O_2$ .

Интервал активности компонента АО, соответствующий области стабильности перовскитовой фазы, ограничен – он не превосходит одного порядка величины. Поэтому в области II  $a_{AO}$  быстро снижается до граничного значения  $a^{\min}$ , соответствующего равновесию  $ABO_3$  с соседней (на фазовой диаграмме) фазой с более высоким содержанием  $VO_2$ . Для определенности на рис. 2.11 показаны фазовые равновесия при  $a^{\min}$  и  $a^{\max}$ , характерные для системы  $BaO-TiO_2$  ниже  $1200^\circ C$  [131,132].

Дальнейшее снижение  $P_{O_2}$  при переходе в область III сопровождается разрушением перовскита и выделением второй фазы, что ведет к стоку вакансий из перовскитовой фазы в результате реакции



Выделения  $AB_3O_7$  играют роль достаточно близко расположенных стоков, позволяющих поддерживать равновесную концентрацию малоподвижных вакансий  $V_A^{\prime\prime}$  при постоянном  $a_{AO} = a^{\min}$  и переменном  $P_{O_2}$  в области III. В результате ход концентрационных профилей дефектов в этой области такой же, как и при полном равновесии. Это легко показать, комбинируя уравнения (3.66), (3.71) и (3.72), откуда получаем

$$[e'] = (K_{66}/a^{\min})^{1/3} (4K_{72})^{1/6} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.73)$$

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} (K_{66}/a^{\min})^{1/3} (4K_{72})^{1/6} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.74)$$

$$[V_A^{\prime\prime}] = 2(K_{66}/a^{\min})^{2/3} (4K_{72})^{-1/6} P_{O_2}^{1/6} \quad (3.75)$$

Интересно, что в областях II и III не только зависимости от  $P_{O_2}$ , но и температурные зависимости концентраций доминирующих дефектов полностью идентичны, неразличимы. В самом деле, в области II температурная

зависимость  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$  и  $[e']$  определяется согласно уравнению (3.70) зависимостью  $K_{12}^{1/3}$ , что соответствует одной трети энтальпии образования кислородной вакансии по реакции (3.12). В области III такая же зависимость определяется следующей комбинацией констант:  $(K_{72}^{1/3} K_{66} / a^{\min})^{1/3}$ . Но из сопоставления уравнений для констант (3.12), (3.66) при  $a_{\text{AO}} = a^{\min}$  и (3.71) находим, что

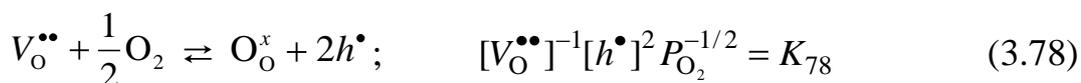
$$K_{12} = K_{72}^{1/2} K_{66} / a^{\min} \quad (3.76)$$

и, следовательно, температурные зависимости концентраций дефектов действительности идентичны. Физически это понятно: в обоих случаях доминирующие дефекты образуются по одной и той же реакции (3.12) и в обоих случаях подвижность дефектов не препятствует достижению равновесия. Ясно, что эксперимент, в котором изучается свойство, зависящее только от доминирующих дефектов, не способен различать состояния II и III.

При повышении кислородного давления образец переходит в область IV, в которой изменение  $P_{\text{O}_2}$  также сильно влияет на величину  $a_{\text{AO}}$  вследствие низкой подвижности вакансий в узлах А. Доминирующими дефектами здесь становятся вакансии металла А и электронные дырки

$$2[V_{\text{A}}'']_0 \cong [h^{\bullet}] \quad (3.77)$$

Концентрация кислородных вакансий снижается при увеличении  $P_{\text{O}_2}$  в результате реакции



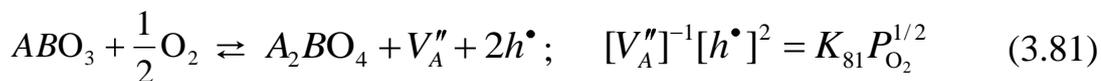
равной сумме реакций, обратной (3.12), и удвоенной (3.13), так что

$$K_{78} = K_i^2 / K_{12} \quad (3.79)$$

В свою очередь  $a_{\text{AO}}$  в силу (3.69) возрастает:

$$a_{\text{AO}} = (K_{66} K_i^2 / 4K_{12}) [V_{\text{A}}'']_0^{-3} P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.80)$$

вследствие чего быстро достигается предельное значение  $a^{\max}$ , отвечающее равновесию  $\text{ABO}_3$  с  $\text{A}_2\text{BO}_4$ . Дальнейшее увеличение  $P_{\text{O}_2}$  приводит в области V к разрушению перовскита и выделению  $\text{A}_2\text{BO}_4$  как второй фазы, которая играет роль источников малоподвижных вакансий металла А в перовскитовой фазе:



Реакция (3.81) эквивалентна сумме реакций собственного разупорядочения (3.10) и (3.15) при  $a_{AO} = a_{AO}^{\max}$ , следовательно,

$$K_{81} = K_{10} K_{15} / a_{AO}^{\max} \quad (3.82)$$

и зависимости концентраций всех дефектов в области V так же, как и в области III, описываются теми же характеристическими числами  $m_j$  и энергиями активации, что и при полном равновесии. Отметим, что в данном случае в число доминирующих входит малоподвижный дефект  $V_A''$ , равновесие реакции его образования в области IV – в отличие от области V – не достигается, и поэтому области IV и V легко различимы по наблюдениям свойств, зависящих от концентраций доминирующих дефектов.

Таким образом, фиксированное соотношение A/B, замороженное низкой подвижностью катионов, соответствует постоянной активности бинарных компонентов AO и BO<sub>2</sub> только в области I, где в силу характера доминирующих дефектов не изменяется концентрация легкоподвижных дефектов, в рассмотренном случае –  $V_O^{\bullet\bullet}$ . Изменение  $P_{O_2}$  (активности подвижного компонента) за пределами этой области связано с изменением в кристалле активности компонента AO даже при постоянной температуре, что может привести к выделению вторых фаз.

Выделения происходят прежде всего по границам зерен, но, вероятно, при очень малой подвижности A они могут наблюдаться и внутри достаточно крупных кристаллов. При когерентном встраивании в исходную матрицу они приводят к микрогетерогенности кристалла при отсутствии макроскопических количеств вторых фаз.

Особенно сильным эффект непостоянства активности компонента AO при варьировании  $P_{O_2}$  оказывается в том случае, когда в окрестности точки кислородной стехиометрии доминируют не ионные вакансии, а электронные несовершенства (рис. 3.20). В этом случае величина  $a_{AO}$  изменяется симбатно  $P_{O_2}$  по всей области однофазности ABO<sub>3</sub>, которая занимает в силу этого весьма ограниченный интервал – лишь в несколько порядков величины давлений кислорода.

Таким образом, сохранение не только однородного по составу, но и просто однофазного кристалла многокомпонентного соединения может оказаться достаточно сложным делом. Следует учесть к тому же, что интервал однофазности по  $P_{O_2}$  может значительно смещаться с изменением температуры,

так что нарушения однофазности вполне могут наблюдаться и при изменении температуры при постоянном  $P_{O_2}$ .

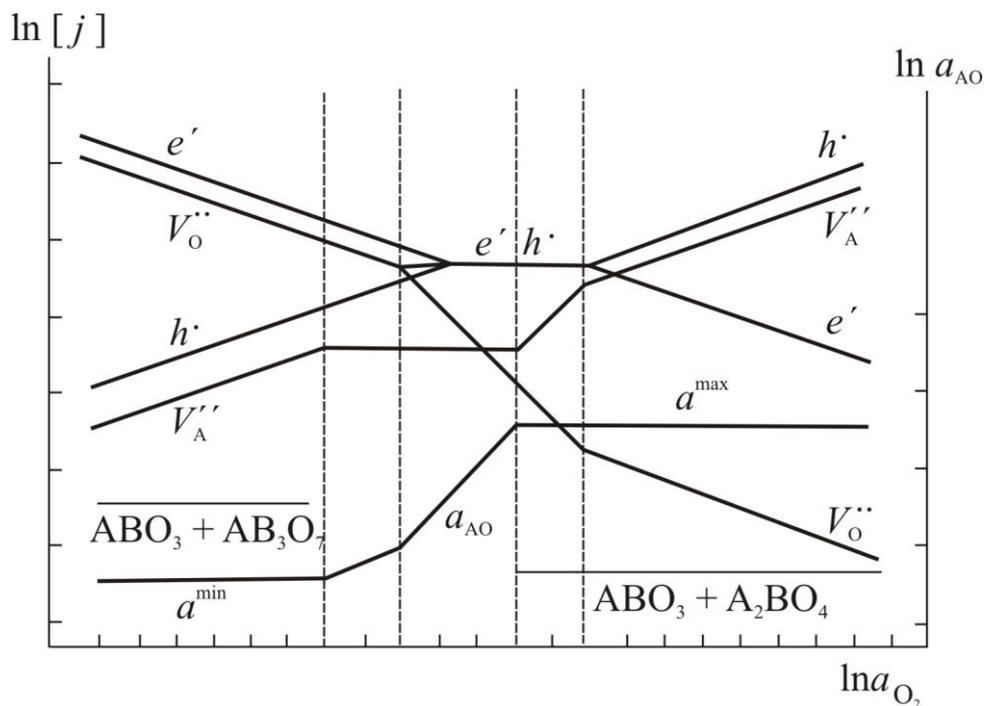


Рис. 3.20. Частичное равновесие точечных дефектов при малой подвижности катионов А в случае, когда в области кислородной стехиометрии доминируют электронные дефекты.

Обсуждаемый эффект позволяет объяснить многочисленные данные [133-134], свидетельствующие о том, что в поликристаллическом метатитанате бария, а также в титанатах других щелочно-земельных элементов на границах зерен часто обнаруживают также соответствующие поли- или ортотитанаты.

Физическая сущность явления состоит в том, что подвижный компонент в объеме кристалла, откликаясь на изменения внешних условий, отклоняется от локальных равновесий по отношению к малоподвижному компоненту, который уже не способен к подобному отклику. Такой механизм возникновения концентрационных неоднородностей и даже распада многокомпонентных веществ, очевидно, может быть широко распространен, так как близость величин подвижностей и связанных с ними эффективных температур закалки для разных компонентов является скорее исключением, а не правилом.

В этой связи отметим чрезвычайно широкую распространенность разнообразных структур распада в многокомпонентных земных и лунных минералах [135-138]. Характерно, что среди наиболее совершенных природных кристаллов (драгоценных камней) непропорционально часто встречаются кристаллы на основе простых и бинарных, а не многокомпонентных веществ —

алмаз, рубин, сапфир, аметист, хрусталь, опал, рутил и т.д. [139,140]. Обычно полагают, что возникновение структур распада связано с варьированием взаимной растворимости компонента при изменении температуры и давления в процессах петрогенезиса [136,139]. Вполне вероятно, однако, что существенный вклад вносил и неклассический механизм распада первоначально однородных, но сложных по составу кристаллов.

### **3.4. ПРИМЕСНЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ**

#### ***3.4.1. Влияние примесей на электропроводность***

По характеру влияния на электропроводность следует различать, прежде всего, примеси донорного и акцепторного типов. В перовскитах  $A^{II}B^{IV}O_3$  примеси одновалентных катионов проявляют акцепторные, а примеси катионов с валентностью более четырех — донорные свойства независимо от положения регулярного замещения А или В в катионных подрешетках [17,51,52]. Для примесей оксидов элементов с валентностью от двух до четырех донорный или акцепторный характер влияния на проводимость зависит от положения замещения, определяющего в этом случае, будет заряд примесного иона выше или ниже заряда замещаемого иона.

В табл. 3.5 систематизированы данные по характеру влияния примесей простых оксидов (0,02–2 ат.%) на электропроводность титаната бария и цирконата-титаната свинца на воздухе в области комнатных и более высоких температур.

Практически для всех изученных примесей характер влияния на электропроводность ТБ и ЦТС (донорный, акцепторный или нейтральный) соответствует тому положению замещения катионных узлов А или В перовскитовой решетки, которое следует из величины ионного радиуса примесного элемента в наиболее устойчивом состоянии окисления. Все примесные катионы с ионным радиусом по Полингу больше 0,097 нм размещаются в додекаэдрических узлах А. Последние члены лантаноидного ряда с ионным радиусом 0,093–0,096 нм обнаруживают уже заметную тенденцию занимать октаэдрические узлы В. Катионы еще меньшего радиуса размещаются в позициях В.

Таблица 3.5. Характер влияния примесей на электропроводность титаната бария и цирконата-титаната свинца (Д – донорная, А – акцепторная, Н – нейтральная)

Примесный (модифицирующий) элемент	Состояние окисления	Ионный радиус катиона, $10^{-10}$ м	Характер влияния на проводимость		Положение внедрения, согласующееся с влиянием на проводимость
			ТБ	ЦТС	
1	2	3	4	5	6
<b>Изовалентные примеси</b>					
Ga	II	0,99	Н	Н	А
Sr	II	1,13	Н	Н	А
Ba	II	1,35	-	Н	А
Pb	II	1,21	Н	-	А
Si	IV	0,41	Н	Н, А	В
Ge	IV	0,53	Н	Н	В
Sn	IV	0,71	Н	Н	В
Hf	IV	0,78	Н	Н	В
<b>Гетеровалентные примеси</b>					
Li	I	0,60		Д	междоузлие
Na	I	0,95	А	А	А и В
K	I	1,33	А	А	А и В
Rb	I	1,46	А		А и В
Cs	I	1,69	А		А и В
Ag	I	1,26	А	А	А и В
Tl	I	1,44		А	А и В
Mg	II	0,65	А		В
Zn	II	0,74	А	А	В
Cd	II	0,97		П	А
Al	III	0,50	А	А	В
Ga	III	0,62	А	А	В
In	III	0,81	А	А	В
Cr	III	0,63	А		В (III)
1	2	3	4	5	6
Cr	IV	0,56	Н	Н, Д	В (IV) междоузлие
Mn	III	0,66	А		В

1	2	3	4	5	6
Mn	IV	0,54		Д	междоузлие
Fe	III	0,64	А	А	В
Co	III	0,63	А	А	В
Ni	III	0,62		А	В
Rh	III	0,68	А	Н	В (IV)
Ir	IV	0,64		Н	В (IV)
Sc	III	0,81		А	В
Y	III	0,93	Д	Д	А
La	III	1,15	Д	Д	А
Ce	III	1,02	Д	Д	А
Pr	III	1,00	Д	Д	А
Nd	III	0,99	Д	Д	А
Sm	III	0,97	Д	Д	А
Bi	III	1,20	Д	Д	А
Sb	III	0,90	Д	Д	А
Nb	V	0,70	Д	Д	А и В
Ta	V	0,70	Д	Д	А и В
Mo	VI	0,62	Д		А и В
W	VI	0,66	Д	Д	А и В

*Примечание.* Ионные радиусы приведены по Полингу [143] для октаэдрической координации.

Для объяснения проявляемых примесями Li(I), Cr(IV) и Mn(IV) в ЦТС донорных свойств следует принять возможность их междоузельного внедрения. Это также не противоречит соображениям, основанным на рассмотрении ионных радиусов, – указанные элементы имеют наименьшие (за исключением Al) ионные радиусы среди всех рассмотренных примесей. Для примесей хрома как в ТБ, так и в ЦТС из данных по электропроводности следует, что он замещает узлы В в индуцированном валентном состоянии IV [144].

Важно учитывать и возможность изменения валентного состояния у примесных элементов переменной валентности при различных  $P_{O_2}$  (данные табл. 3.5 относятся к состояниям оксидов в среде воздуха). Результаты изучения магнитной восприимчивости и обратимых изменений массы [145-146]

показывают, что валентные состояния примесей  $3d$  элементов в ТБ изменяются при переходе от кислородной к водородной атмосфере при высоких температурах следующим образом: Cr(IV) – Cr(III), Mn(IV) – Mn(II), Fe(III) – Fe(II), Co(III) – Co(II), Ni(III) – Ni(II).

Растворимость в кристаллической решетке  $A^{II}B^{IV}O_3$  донорных примесей значительно выше, чем акцепторных. Исследования методом локального рентгеноспектрального анализа [147,148] показывают, что в ТБ растворяется до 9,5 ат.% La. При обжиге в восстановительных средах наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов  $BaTiO_3-La_{2/3}TiO_3$  [149].

Растворимость La в твердых растворах ЦТС на воздухе выше, чем в титанате бария [150]. Растворимость пяти- и особенно шестивалентных доноров, замещающих узлы B, ниже, но и она достигает 3-5 ат.% [51,52]. Что же касается растворимости акцепторных примесей, то она в обычных условиях, видимо, не превышает одного или даже нескольких десятых долей атомного процента [52,146]. В некоторых случаях ситуация может измениться — например, переход в окислительной среде примесного хрома в индуцированное валентное состояние Cr(IV) сопровождается возрастанием его растворимости в решетке до нескольких атомных процентов [144].

Можно выделить следующие закономерности влияния примесей на электропроводность ТБ и ЦТС при высоких температурах.

1. Действие примесей в концентрационных пределах полной растворимости в решетке определяется практически только значением их избыточного заряда, относительно нормальной составляющей (замещаемого иона) решетки и не зависит от других признаков их химической индивидуальности, а также от положения замещения. Однозарядные доноры (например,  $La'_A$ ,  $Bi'_A$ ,  $Ni'_B$ ,  $Ta'_B$ ) при растворении в решетке в равной концентрации приводят к одинаковому изменению электропроводности образцов. Это же относится и к различным однозарядным акцепторам ( $K'_A$ ,  $Al'_B$ ,  $Fe'_B$ ). Двухзарядная донорная примесь ( $Mo''_B$ ) эквивалентна по влиянию на проводимость удвоенной концентрации однозарядных доноров. При одновременном введении в эквивалентных количествах доноры и акцепторы (La+K, Nb+Fe, La+Fe) компенсируют друг друга и не вызывают значительных изменений проводимости. Растворимость акцепторных примесей обычно не превышает 1 ат.%, но может быть значительно выше при компенсированном введении совместно с донорами.

Из приведенных результатов следует, что изменения электропроводности связаны с изменениями концентраций собственных дефектов при легировании материала, а не с химической индивидуальностью примесей.

2. Введение однозарядных гетеровалентных примесей при концентрации 0,01 ат.% в ТБ при 1000°C и 0,2 ат.% в ЦТС при 800-900°C (для двухзарядных примесей — при концентрациях, меньших в 2 раза) не приводит к изменению собственной электропроводности материалов. Указанные концентрации соответствуют концентрациям собственных точечных дефектов соответственно в ТБ и ЦТС при рассматриваемых температурах. Это обстоятельство также подтверждает обусловленность изменений электропроводности смещениями

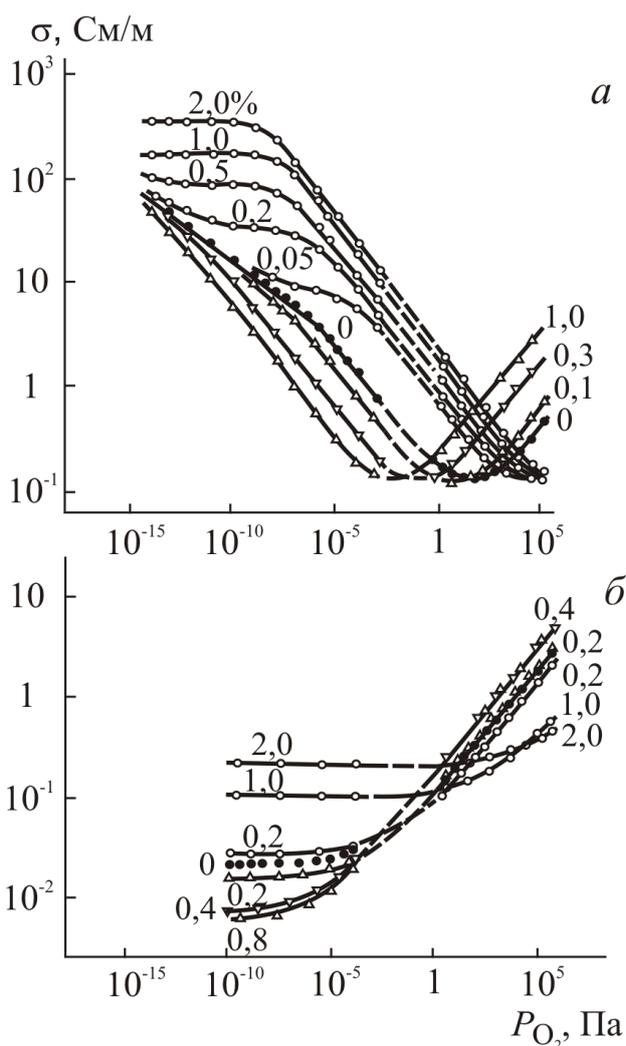


Рис. 3.21. Влияние донорных (o) и акцепторных ( $\Delta$ ) примесей на изотермы проводимости ТБ при 1000°C (a) и ЦТС при 900°C (б). (Донор – La, акцептор – Fe).

равновесий собственных дефектов, которые, конечно, могут быть существенными лишь в том случае, когда содержание примеси превосходит концентрации дефектов, устанавливаемые при собственном разупорядочении.

3. Наблюдается сильное замедление скорости релаксации электропроводности при изменении  $P_{O_2}$  в образцах ТБ, легированных донорами. Если для установления равновесной электропроводности в нелегированном, а также легированном акцепторами ТБ требуется при 1000°C лишь несколько минут, то в ТБ, содержащем более 0,1 ат.% донорной примеси, для этого иногда требуется около суток. Подобный эффект не проявляется при легировании ЦТС.

На рис. 3.21 показаны экспериментальные изотермы  $\lg \sigma - \lg P_{O_2}$ , иллюстрирующие влияние донорных и акцепторных примесей на

высокотемпературную электропроводность ТБ и ЦТС 47/53. Изменения вида изотерм при введении легирующих примесей весьма различны для ТБ и ЦТС.

Изотермы  $\lg \sigma - \lg P_{O_2}$  легированного титаната бария имеют достаточно сложный вид и состоят в изученном диапазоне давлений из трех участков.

1. При самых низких давлениях кислорода проводимость постепенно приближается (при не слишком высоких содержаниях примесей) к проводимости нелегированного ТБ, характеризующейся величиной  $m_\sigma = -1/6$ . Очевидно, в этой области концентрации носителей заряда определяются в основном собственным точечным разупорядочением по реакции (3.12).

2. При более высоких  $P_{O_2}$  на изотермах образцов, легированных донорами, наблюдаются горизонтальные участки. Электропроводность здесь пропорциональна количеству легирующей примеси и очень слабо изменяется с температурой (только вследствие температурной зависимости подвижности, но не концентрации носителей). Более того, результаты расчета концентрации носителей по значениям  $\sigma$  и  $\mu_e$  совпадают с концентрацией введенного однозарядного донора  $D$  (половинной концентрацией двухзарядного донора). Следовательно, в этой области концентрация носителей контролируется примесью:  $[e'] = [D^\bullet]$ .

3. При еще более высоких  $P_{O_2}$  следуют линейные участки с наклоном  $m_\sigma = -1/4$ . У легированных донорами образцов эти участки следуют за горизонтальными участками изотерм и распространяются почти до самых высоких из изученных  $P_{O_2}$ . У образцов, легированных акцепторами, горизонтальные участки изотерм отсутствуют и участки с наклоном  $m_\sigma = -1/4$  следуют непосредственно за участками собственной проводимости  $m_\sigma = -1/6$ .

4. У образцов, легированных акцепторами, при высоких давлениях кислорода отчетливо выражены линейные участки изотерм с  $p$ -типом проводимости ( $m_\sigma = 1/4$ ), характерные и для нелегированного ТБ. Минимумы изотерм, разделяющие участки с  $m_\sigma = -1/4 + 1/4$  и соответствующие  $n$ - $p$  переходу, смещаются по мере возрастания содержания акцепторов в сторону низких, а с ростом содержания донорных примесей — в сторону высоких  $P_{O_2}$ . Для легированных донорами образцов минимумы смещаются к максимальным  $P_{O_2}$  в изучаемом диапазоне, поэтому следующие за ними участки с  $m_\sigma = 1/4$  в этом случае не наблюдаются.

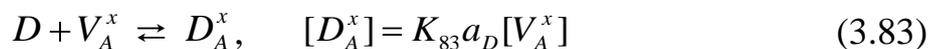
Изотермы проводимости ЦТС (ограниченные слева низкокислородным пределом области однофазности) для всех образцов – с добавками как доноров, так и акцепторов – состоят из двух участков: горизонтального, соответствующего преимущественно ионной проводимости, и линейного с наклоном  $m_{\sigma} = 1/4$ , соответствующим преимущественно дырочной проводимости.

При введении в твердый раствор ЦТС доноров ( $> 0,2$  ат.%) ионная проводимость возрастает, а дырочная снижается. В результате ионное число переноса в ЦТС, модифицированных донорными добавками, может быть велико [151,152]. Введение акцепторных примесей, как видно из рис. 3.13, приводит к обратным эффектам: снижению уровня ионной проводимости и повышению проводимости дырочной.

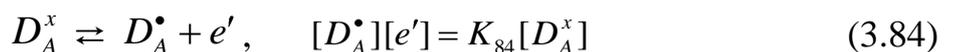
### 3.4.2. Равновесия точечных дефектов в легированных перовскитах $A^{II}B^{IV}O_3$ .

Рассмотрим, в какой мере приведенные результаты по влиянию примесей на электропроводность и другие свойства соответствуют и могут быть поняты на основе моделей точечной дефектности.

Для квазихимического описания точечного разупорядочения в кристаллах с примесью достаточно к системе уравнений, описывающих собственное разупорядочение, добавить уравнения растворения в решетке и ионизации примесных атомов. Например, если кристалл приведен в равновесие с источником легирующей донорной примеси с активностью  $a_D$ , то замещение примесными ионами узлов типа  $A$  описывается реакцией



а процесс ионизации однозарядного донора – реакцией



с определяемой методами статистики электронов в полупроводниках константой равновесия

$$K_{84} = N_c \exp(-E_D / kT) \quad (3.85)$$

Совместное решение полученной расширенной системы уравнений позволяет найти зависимости равновесных концентраций дефектов от активности примесного компонента, а также другие представляющие интерес зависимости.

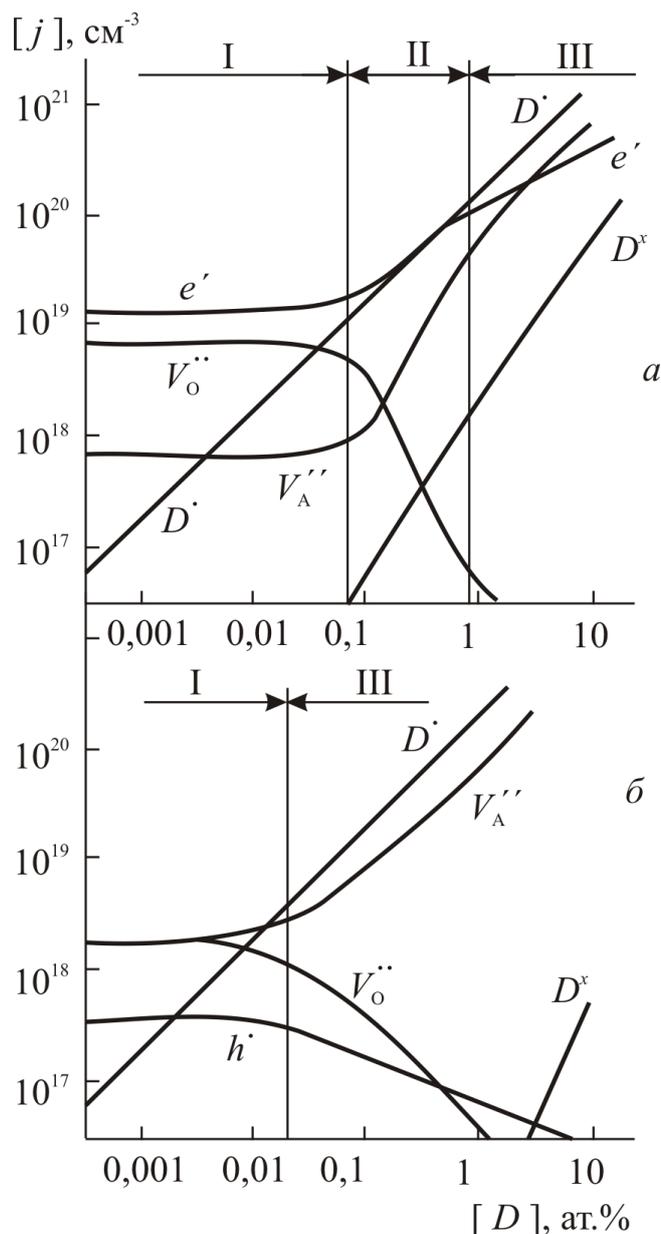


Рис. 3.22. Рассчитанные зависимости концентраций точечных дефектов в ТБ от концентрации однозарядной донорной примеси  $D$  при  $1000^\circ\text{C}$  и парциальном давлении кислорода, Па: а –  $10^{-10}$ ; б –  $10^3$ .

III контролируемых атомных дефектов — ионы примеси компенсируются главным образом вакансиями бария (рис. 3.22а). Для второго типа собственного разупорядочения  $[V_A''] = [V_O'']$  растворение ионов может протекать только по механизму контролируемых вакансий (рис. 3.22б).

Заметим, что независимо от механизма компенсации примесных ионов концентрации дефектов изменяются монотонно с ростом содержания примеси.

На рис. 3.22 показаны рассчитанные зависимости концентраций дефектов от концентрации однозарядного донора для ТБ при  $1273\text{ K}$  и двух давлениях кислорода:  $10^{-10}\text{ Па}$  (а) и  $10^3\text{ Па}$  (б), при которых реализуются два различных типа собственного разупорядочения. При расчетах полагали возможной замену активности донора его молярной долей. Энергия ионизации донора  $E_D$  принята  $0,1\text{ эВ}$ , как у  $\text{La}_B^\bullet$  [25,28]. В случае, когда доминирующими собственными дефектами являются кислородные вакансии и электроны, по мере увеличения содержания донора за область I собственного разупорядочения, где содержание примеси еще не превосходит концентраций собственных дефектов, следует область II контролируемых электронных дефектов — избыточный заряд примесных ионов компенсирован здесь электронами, а затем — область

Возрастают концентрации обратно заряженных по отношению к ионам примеси дефектов и, наоборот, концентрации дефектов с тем же знаком заряда снижаются. Это общее положение, сформулированное Креггером, оказывается справедливым не только для бинарных, но и для многокомпонентных кристаллов.

Сопоставление рассчитанных из квазихимических равновесий и экспериментально найденных из данных по электропроводности и гравиметрии (рис.3.21) зависимостей концентраций дефектов от парциального давления кислорода в ТБ, легированном донорной примесью, обнаруживает не только качественное, но и полное количественное соответствие теории экспериментальным данным.

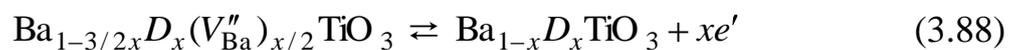
Объясняется также сложный вид изотерм электропроводности легированного титаната бария: наличие участков собственной проводимости, затем примесно контролируемой проводимости и далее участка с наклоном  $m_e = -1/4$ . Последний участок изотермы соответствует области примерно контролируемых вакансий  $V_A''$ . Концентрации дефектов здесь определяются константами равновесия собственных дефектов и условием  $[V_A''] = 1/2[D^\bullet]$ . Для концентраций электронных дефектов

$$[e'] = (K_{12} / 2K_{32})^{1/2} [D^\bullet]^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (3.86)$$

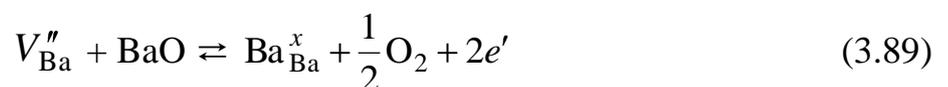
$$[h^\bullet] = K_j (2K_{32} / K_{12})^{1/2} [D]^{-1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (3.87)$$

что объясняет наблюдаемые значения наклонов  $m_e = -1/4$  и  $m_h = 1/4$  (рис. 3.21a).

Механизм высокотемпературного восстановления ТБ, содержащего донорные примеси, состоит в переходе от компенсации примесных ионов катионными вакансиями к компенсации избыточными электронами



Окислительно-восстановительный процесс (3.88) имеет определяющее значение для формирования свойств позисторов и конденсаторов с барьерным слоем на основе ТБ. Гравиметрическое изучение показывает, что он сопровождается потерей кислорода, пропорциональной количеству введенного донора. Это также согласуется с рассмотренным ранее механизмом изменений концентрации вакансий бария в кристаллах ТБ. Для легированного образца, который содержит в окисленном состоянии значительный избыток вакансий бария,  $[V_{Ba}''] = 1/2 [D^\bullet]$  процесс, обратный реакции (3.32),



Из этого уравнения видно, что потеря кислорода (более точно – дополнительная потеря по отношению к нелегированному ТБ в том же восстановительном процессе) действительно равна  $1/2[D^{\bullet}]$ . Концентрация

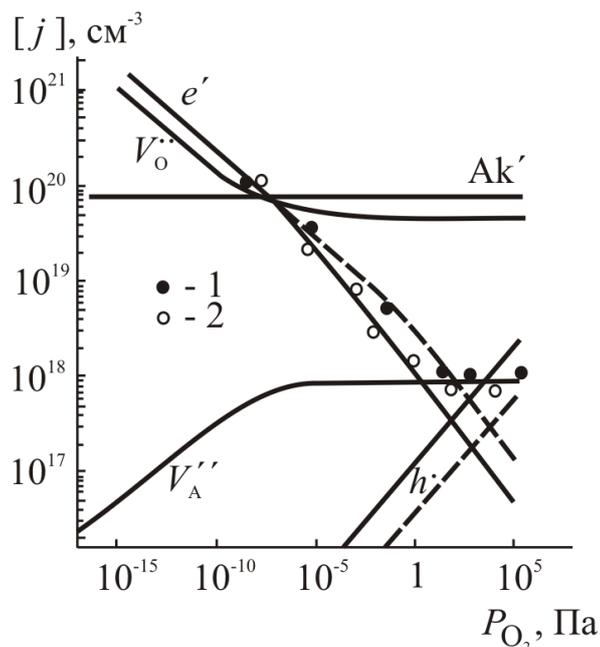


Рис. 3.23. Рассчитанные концентрации точечных дефектов в ТБ, легированном 0,5 ат.% акцептора, при 1200 °С. Точками показаны концентрации носителей, найденные из измерений электропроводности нелегированного (1) и легированного (2) ТБ.

В области примесно контролируемых вакансий равновесные концентрации основных видов точечных дефектов определяются следующими уравнениями:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[Ak'] \quad (3.90)$$

$$[V_A^{\bullet\bullet}] = 2K_{32} / [Ak'] \quad (3.91)$$

$$[e'] = (2K_{12} / [Ak'])^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (3.92)$$

$$[h^{\bullet}] = K_i (2K_{12})^{-1/2} [Ak']^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (3.93)$$

образующихся дополнительных электронов, рассчитанная по (3.89) из гравиметрических опытов соответствует величинам, рассчитанным из равновесий дефектов, а также найденным из электропроводности.

На рис. 3.23 показаны рассчитанные зависимости концентраций дефектов от кислородного давления при 1200°С для перовскита, легированного 0,5 ат.% акцепторной примеси. Теоретические профили концентраций электронных дефектов количественно соответствуют экспериментальным значениям концентрации носителей и объясняют наблюдаемый характер влияния акцепторов на высокотемпературную проводимость: повышение  $\sigma$  в области  $p$ -типа, снижение  $\sigma$  в области  $n$ -типа, смещение минимумов изотерм  $\sigma(P_{O_2})$  в сторону низких давлений кислорода (рис.3.21).

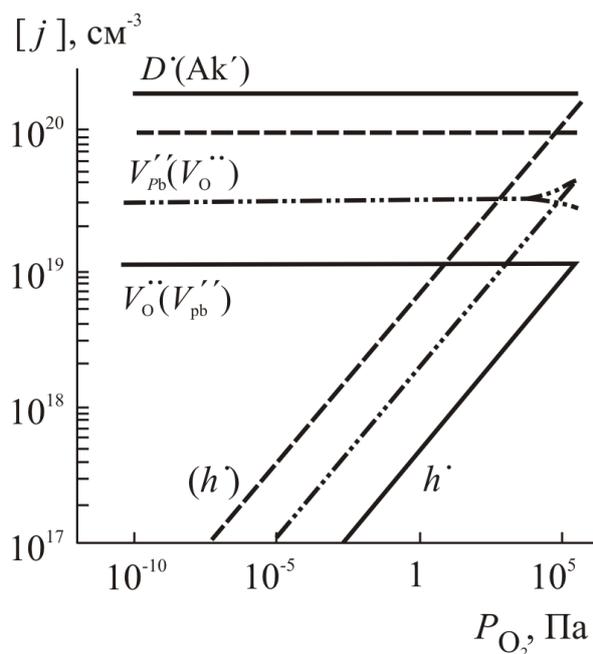


Рис. 3.24. Влияние 1 ат.% донорной и акцепторной (пунктир) примесей на равновесные концентрации основных точечных дефектов в ЦТС 47/53 при 900°C. Штрих-пунктирной линией показана концентрация электронных дырок в нелегированном ЦТС.

следовать переход к акцепторно контролируемым электронным дефектам:  $[h^\bullet] = [Ak']$ .

На рис. 3.22–3.24 представлены состояния точечных дефектов в легированных перовскитах в реальных интервалах активностей  $O_2$  в областях нестехиометрии конкретных веществ: ТБ и ЦТС. Полезно рассмотреть эту задачу в более общем виде, не ограничивая диапазон  $a_{O_2}$  границами областей существования или практически реальными величинами кислородных давлений.

На рис. 3.25 показана теоретически рассчитанная диаграмма равновесных концентраций точечных дефектов в кристаллах  $ABO_3$  с донорной (а) или акцепторной (б) примесью. Эта диаграмма соответствует сечению трехмерной полной диаграммы, показанному на рис. 3.2б. Обращает на себя внимание своеобразная симметрия диаграмм для доноров и акцепторов. Диаграммы состоят из четырех областей с различными доминирующими дефектами. При самых низких и самых высоких давлениях кислорода это в обоих случаях области собственного разупорядочения. Здесь концентрация собственных

Влияние введения 1 ат.% донорной  $D$  или акцепторной  $Ak$  однозарядных примесей на равновесия основных точечных дефектов в ЦТС при 900°C иллюстрирует рис. 3.24. Представлен диапазон кислородных давлений от низкокислородной границы фазовой устойчивости ЦТС до атмосферного. Весь этот диапазон соответствует примесно контролируемым атомным (вакансионным) точечным дефектам:  $2[V_{pb}^\bullet] = [V_O^{\bullet\bullet}]$  или  $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ak']$ . Однако можно сделать вывод (из факта, что при наибольших  $P_{O_2}$  концентрация дырок вплотную приближается к концентрации акцепторной примеси), что уже при давлениях кислорода  $> 10^5$  Па должен

дефектов кислородной нестехиометрии настолько велика, что они превосходят концентрацию растворенной примеси. Промежуточный интервал  $a_{O_2}$  занят двумя областями примесно контролируемых доминирующих дефектов: вакансионных и электронных.

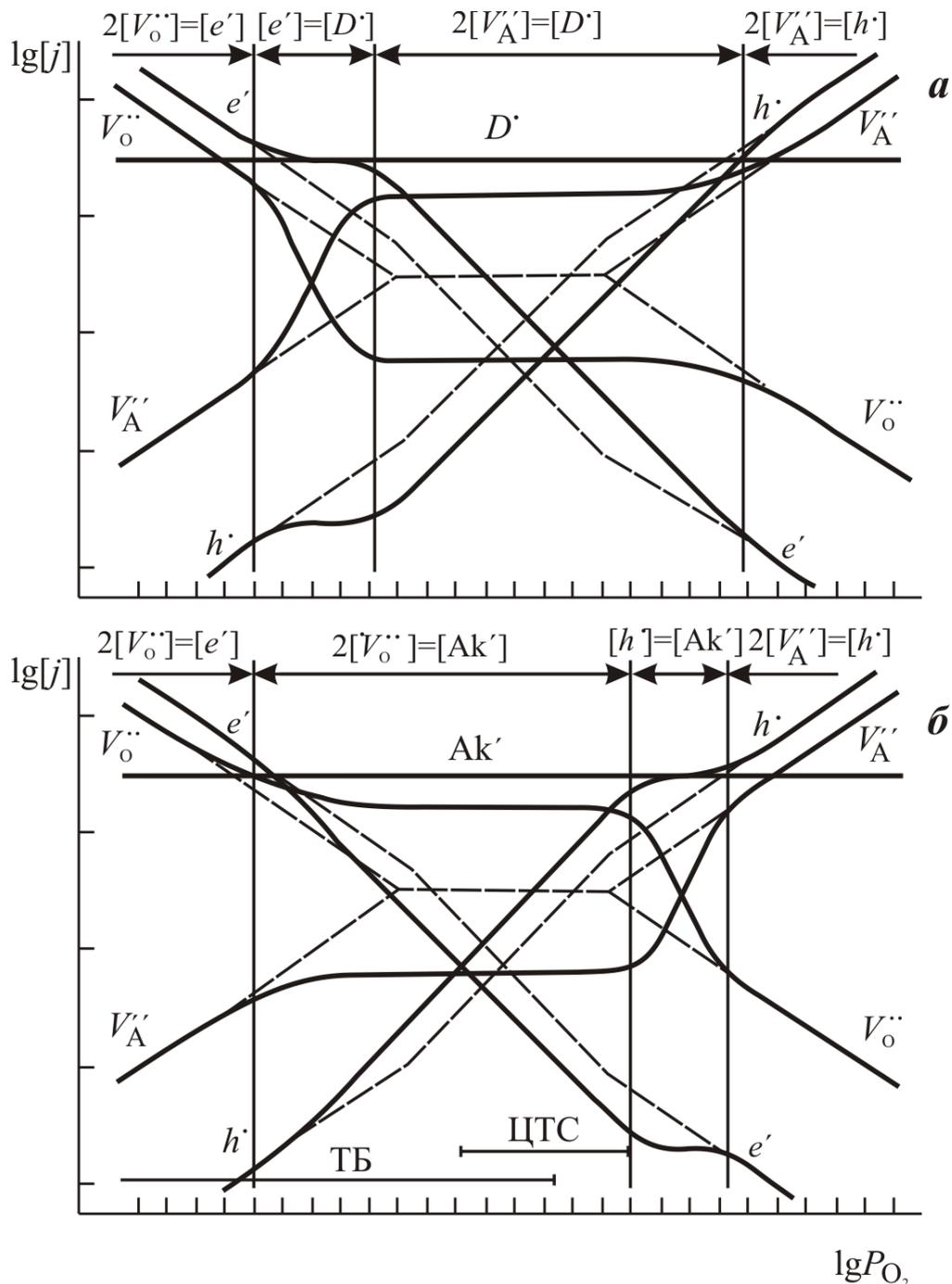


Рис. 3.25. Общая схема изотермических концентрационных профилей  $\lg[j] - \lg p_{O_2}$  точечных дефектов в перовскитах  $ABO_3$ , легированных донорной (а) и акцепторной (б) примесью, в сечении трехмерной диаграммы полного равновесия дефектов, представленном на рис.3.2б.

В случае доноров область примесно контролируемых электронных дефектов,  $[e'] = [D^\bullet]$ , расположена со стороны низких активностей кислорода. Концентрации атомных дефектов определяются здесь следующими уравнениями:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = (K_{12} / [D^\bullet]^2) p_{O_2}^{-1/2} \quad (3.94)$$

$$[V_A^{\bullet\bullet}] = (K_{32} / K_{12}) \cdot [D^\bullet]^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (3.95)$$

В случае акцепторов область примесно контролируемых дефектов,  $[h^\bullet] = [Ak']$ , расположена со стороны больших активностей кислорода, а концентрации атомных дефектов выражаются уравнениями:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = (K_{12} / K_i^2) [Ak']^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (3.96)$$

$$[V_A^{\bullet\bullet}] = (K_{32} K_i^2 / K_{12}) [Ak']^{-2} p_{O_2}^{1/2} \quad (3.97)$$

Для наглядности концентрационные профили точечных дефектов в нелегированном перовските также показаны на рис. 3.25 пунктирными линиями. Видно, что в примесной области повышаются концентрации собственных дефектов противоположного знака и снижаются концентрации одноименно заряженных дефектов по отношению к избыточному заряду примесного иона.

Пусть при некотором кислородном давлении  $p'_{O_2}$  в области донорно контролируемых электронов реализуется определенная концентрация кислородных вакансий  $[V_O^{\bullet\bullet}]$ . В образце, легированном такой же концентрацией акцептора (того же избыточного заряда), эта же концентрация  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  при той же температуре будет достигнута при большем значении активности кислорода –  $p''_{O_2}$  в области примесно контролируемых дырок. Насколько велик интервал  $p''_{O_2} - p'_{O_2}$ , характеризующий меру взаимной удаленности возможных условий получения состояний с примесно контролируемыми электронами и электронными дырками? Для решения этой задачи приравняем правые части уравнений (3.94) и (3.96), в результате чего получим

$$(p'_{O_2} / p''_{O_2})^{1/4} = \frac{K_i}{[D^\bullet][Ak']} \quad (3.98)$$

На первый взгляд соотношение (3.98) представляется неожиданным, так как оно включает лишь одну константу электронного разупорядочения  $K_i$ , между тем как строение диаграммы равновесия дефектов определяется,

очевидно, соотношением констант равновесия как электронных, так и атомных дефектов. Однако роль второй константы в (3.98) играет произведение  $[D^\bullet][Ak']$ , поскольку в примесной области уровне легирования определяется и концентрации ионных несовершенств. При подстановке вместо  $[D^\bullet][Ak']$  произведения концентраций собственных доминирующих атомных дефектов получаем выражение

$$\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right)^{1/4} = \frac{K_i}{[V_A''] [V_O^{\bullet\bullet}]} = \frac{K_i}{K_{32}} \quad (3.99)$$

в котором соотношение констант электронного и атомного разупорядочения определяет интервал  $p''_{O_2} - p'_{O_2}$ , разделяющий область преобладающих электронов (I) от области преобладающих дырок (III) или иными словами, определяющий протяженность области доминирующих атомных (а не электронных) дефектов (II).

Для титаната бария при 1000 °С при уровне легирования 1 ат.% из (3.98) получаем:

$$p'_{O_2} / p''_{O_2} = 4,4 \cdot 10^{26}$$

т.е. области примесно контролируемых электронов и дырок разделяет очень широкий интервал в 26 порядков величины по активности кислорода. Поэтому в обычно встречающихся практически диапазонах  $p(O_2)$  (от чистого кислорода до восстановительных газовых сред типа  $CO + CO_2$  или  $H_2 + H_2O$ ) не могут реализовываться все четыре теоретически возможные области разупорядочения, представленные на диаграмме 3.25. Реальные области существования ТБ и ЦТС показаны на рис. 3.25 горизонтальными отрезками. Наглядно видно, что внешне совершенно различные изотермические концентрационные профили точечных дефектов в легированных ТБ и ЦТС представляют собой просто различные участки общей диаграммы 3.25.

Участки примесно контролируемых дефектов, легко выявляемые, например, на экспериментальных изотермах проводимости таких, как на рис. 3.21, позволяют непосредственно и с высокой точностью прокалибровать концентрационные профили дефектов по известному количеству введенной примеси. Это дает еще один независимый метод определения концентраций собственных дефектов. Например, можно использовать точки перегиба изотерм, разделяющих области собственной и примесной проводимости, где концентрация электронных дефектов, образующихся за счет собственного

разупорядочения, равна количеству растворенной однозарядной примеси. Совпадение положений перегибов на экспериментальных и рассчитанных профилях концентраций носителей (рис. 3.22 и 3.23) свидетельствует о правильности найденных концентраций собственных точечных дефектов.

В легированном донорами титанате бария наблюдается аномально медленная (по сравнению с нелегированными образцами) кинетика релаксации дефектов при изменениях  $P_{O_2}$ , соответствующих переходу из области примесно контролируемых вакансий бария в область примесных электронов [17,122]. При этом скорость релаксации не зависит от геометрических размеров образца и определяется диффузией вакансий бария от или к источникам (или стокам) на границах зерен поликристалла. Изменения концентрации  $[V_{Ba}'']$ , контролируемой донорами, столь велики, что уже не обеспечиваются только внутренними источниками и стоками на границах протяженных дефектов.

Из результатов кинетических опытов, полагая диффузионный путь равным среднему размеру кристаллитов, нашли выражение для коэффициента диффузии бария

$$D_{Ba} = 3,6 \cdot 10^{-5} \exp\{-(3,8 \pm 0,2)\text{эВ} / kT\}, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.100)$$

что соответствует результату (3.34), полученному методом радиоактивной метки. Это совпадение подтверждает правильность определения лимитирующей стадии релаксации дефектов в легированном ТБ.

### 3.5. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ, ЗАМОРОЖЕННЫЕ ПРИ НИЗКИХ И УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При низких и умеренных температурах достаточно точно охарактеризовать дефектное состояние образца значительно сложнее, чем при высокотемпературных равновесиях. Под низкими будем понимать температуры, при которых энергия тепловых возбуждений  $kT$  значительно меньше энергий между уровнями дефектов в запрещенной зоне, под умеренными – температуры значительно ниже Таммановской, когда подвижность атомных дефектов пренебрежимо мала. В результате концентрации таких дефектов оказываются неравновесными. Они «замораживаются» от более высоких температур. Результаты исследований электропроводности – свойства, непосредственно зависящего от состояний электронных дефектов, – часто заметно различаются у разных авторов именно

при невысоких температурах. Вряд ли этому следует удивляться, если учесть, что дефектное состояние и определяемая им электропроводность кристалла зависят не только от содержания примесей, условий высокотемпературной обработки и последующего охлаждения, моно- или поликристалличности, но и от такого трудно учитываемого фактора, как эффективная температура закалки, начиная с которой атомные дефекты "замораживаются" при охлаждении. Эта температура, различная для разных дефектов, изменяется от поверхности внутрь объема образцов и кристаллитов. Поэтому в реальных образцах сталкиваются обычно с некоторыми градациями локальных концентраций, а иногда, кроме того, – и со значительными изменениями состояний точечных дефектов в пределах объема одного и того же кристалла.

Рассмотрим более простой случай однородного распределения атомных точечных дефектов по объему кристалла (кристаллита) после его охлаждения. Такая ситуация практически реализуется при резкой закалке или охлаждении по равновесному режиму, сохраняющему равновесные концентрации точечных дефектов, установившиеся при высокой температуре. Охлаждение не препятствует миграции электронных дефектов в отличие от атомных, и после закалки они придут к новому равновесию, изменив зарядные состояния атомных дефектов (в кристалле установится, по терминологии Крегера, частичное равновесие). После закалки до очень низких температур частичное равновесие найти очень просто, если известны концентрации дефектов при высокотемпературном равновесии: все уровни дефектных центров в запрещенной зоне, начиная с самых нижних, нужно последовательно заполнить имеющимися в кристалле избыточными электронами.

В соответствии с общими правилами [14,15] следует ожидать, что доминирующие атомные точечные дефекты в  $A^{II}B^{IV}O_3$  – вакансии в подрешетках металла  $A$  и кислорода – создают в запрещенной зоне соответственно два акцепторных и два донорных уровня. Иными словами, уровни, связанные с преобладающими собственными точечными дефектами, располагаются над валентной зоной в следующем порядке (в направлении возрастания энергии):  $V'_A$ ,  $V''_A$ ,  $V^\bullet_O$ ,  $V^x_O$ . Здесь и далее энергетические уровни обозначаются символами тех дефектов, для которых данный уровень является наивысшим из занятых электронами.

На рис. 3.26–3.30 показаны диаграммы концентраций точечных дефектов в  $ABO_3$  (нелегированном и легированном) при низких температурах в

зависимости от активности кислорода при высокотемпературном равновесии,

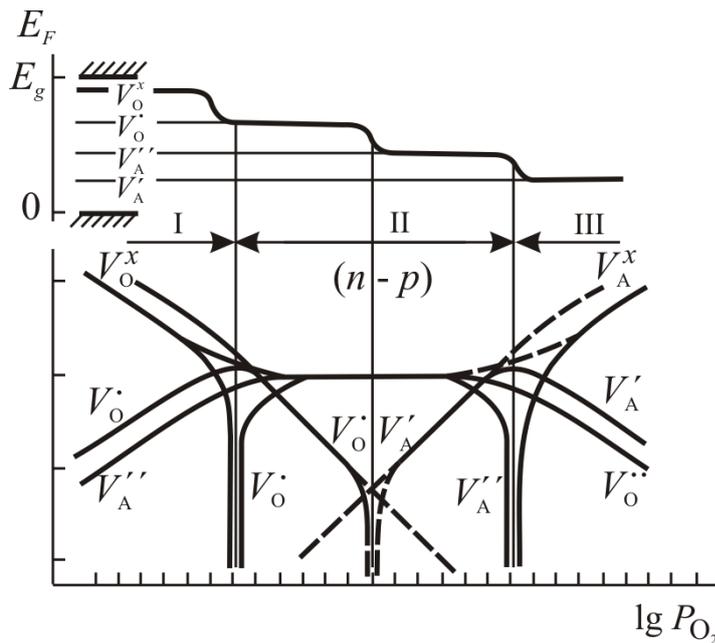


Рис. 3.26. Концентрационные профили точечных дефектов и уровень Ферми  $E_F$  в нелегированном оксиде  $A^{II}B^{IV}O_3$  после закалки от равновесия при высокой температуре и различных  $p(O_2)$ . Пунктирами показаны незаполненные при низких температурах концентрационные профили высокотемпературного равновесия.

таные качественные положения уровней Ферми (химического потенциала электронов). При низких температурах, уровень Ферми совпадает с самым верхним из уровней в запрещенной зоне, одноименных с имеющимися в данной области дефектами разной степени ионизации. При термодинамическом  $n-p$  переходе (при повышении активности кислорода) уровень Ферми опускается с донорного на акцепторный уровень.

В легированных оксидах различные варианты диаграмм замороженных состояний точечных дефектов возникают в зависимости от соотношения энергий уровней собственных и примесных дефектов, а также соотношений между концентрациями электронных и примесно контролируемых атомных дефектов при высокой температуре.

от которого произвели закалку. В основу расчета диаграмм положены концентрационные профили дефектов при высокой температуре (рис. 3.2б).

Для точного определения количества электронов (дырок), заполняющих уровни атомных точечных дефектов в каждой области высокотемпературной диаграммы, были проанализированы полные (т.е. точные, а не аппроксимированные) условия электронейтральности. Порядок заполнения уровней однозначно определяется концентрациями атомных и электронных дефектов и принятым порядком расположения уровней в запрещенной зоне. На этих же рисунках изображены рассчитанные

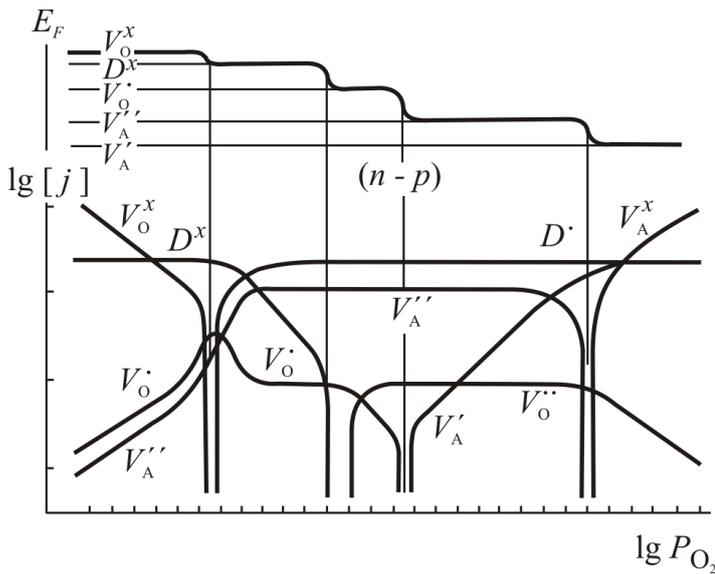


Рис.3.27. Низкотемпературные концентрации точечных дефектов после закалки от высокой температуры и различных  $p(O_2)$  перовскита  $A^{II}B^{IV}O_3$ , легированного донорной примесью  $D$ .  $E(D^x) > E(V_O^x)$ ,  $K_i^{1/2} < 2K_{69}/[D]$ .

донорным уровнем.

На рис. 3.28 и 3.29 сопоставлены две различные ситуации в легированном донорном перовските, определяемые разным соотношением констант электронного и атомного разупорядочения. В первом случае концентрации электронных несовершенств в точке  $n-p$  перехода меньше, чем концентрация собственных донорных атомных дефектов (кислородных вакансий) в примесно контролируемой области

$$K_i^{1/2} < 2K_{32}/[D] \quad (3.101)$$

На рис. 3.27 и 3.28 сопоставлены низкотемпературные состояния в перовските  $ABO_3$ , легированном донором  $D$ , соответственно когда примесный уровень  $D^x$  находится ближе ко дну зоны проводимости (мельче), чем собственный уровень  $V_O^x$  и, наоборот, когда уровень  $D^x$  глубже уровня  $V_O^x$ . В последнем случае собственный (и самый мелкий) донорный уровень  $V_O^x$  при повышении  $P_{O_2}$  истощается значительно быстрее, чем в первом, когда он как бы экранируется примесным

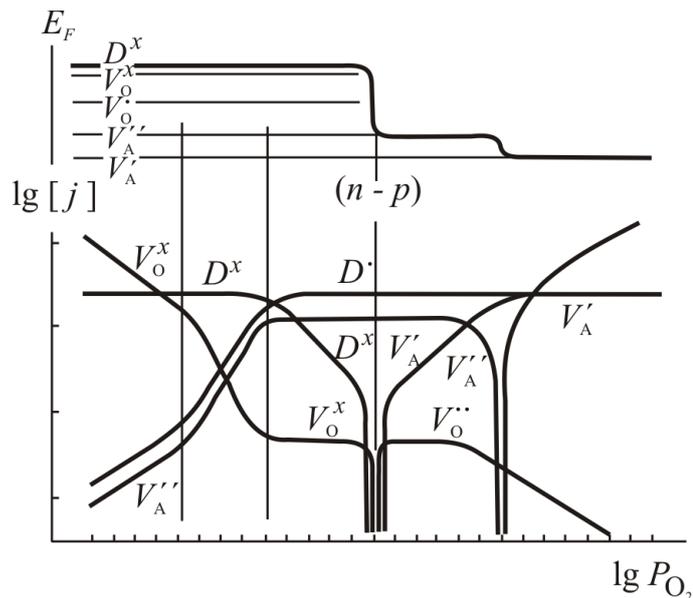


Рис.3.28. Низкотемпературные концентрации точечных дефектов после закалки от высокой температуры и различных  $p(O_2)$  перовскита  $A^{II}B^{IV}O_3$ , легированного донорной примесью  $D$ .  $E(D^x) < E(V_O^x)$ ,  $K_i^{1/2} < 2K_{69}/[D]$ .

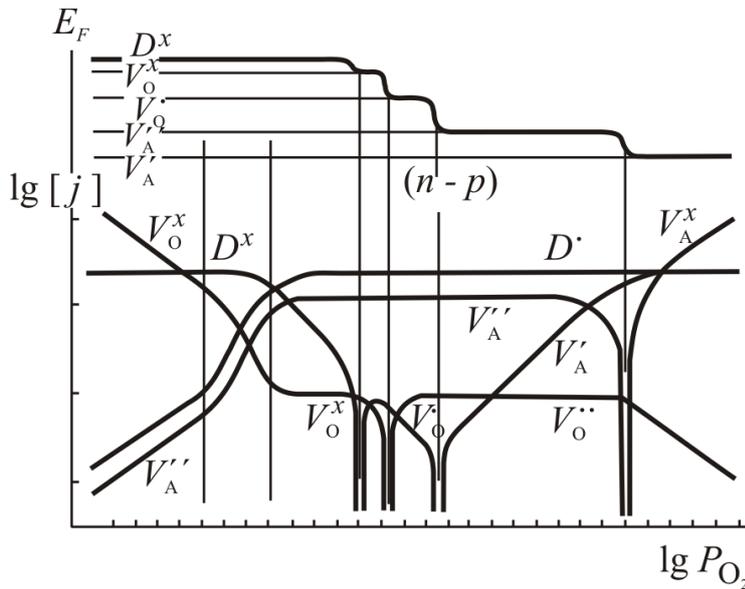


Рис.3.29. Низкотемпературные концентрации точечных дефектов после закалки от высокой температуры и различных  $p(O_2)$  перовскита  $A^{II}B^{IV}O_3$ , легированного донорной примесью  $D$ .  $E(D^x) > E(V_O^x)$ ,  $K_i^{1/2} > 4K_{69}/[D]$ .

Во втором случае концентрация электронных дефектов в той же точке должна быть больше удвоенной концентрации кислородных вакансий

$$K_i^{1/2} > 4K_{32}/[D] \quad (3102)$$

В первом случае вплоть до точки  $n-p$  перехода избыточных электронов в кристалле достаточно для заполнения уровней всех собственных и по крайней мере части примесных донорных центров. Поэтому при  $n-p$  переходе уровень Ферми понижается сразу с верхнего донорного уровня  $D^x$  на акцепторный  $V_A^{\cdot}$ . В отличие от этого во втором случае по мере приближения при повышении  $P_{O_2}$  к точке  $n-p$  перехода концентрация избыточных электронов становится недостаточной для заполнения всех уровней донорных центров и уровень Ферми изменяется ступенчато.

Рис. 3.27 и 3.30 иллюстрируют своеобразную донорно-акцепторную симметрию диаграмм замороженных дефектов. Эта симметрия связывает соотношения в следующих парах: донор–акцептор, электрон–дырка,

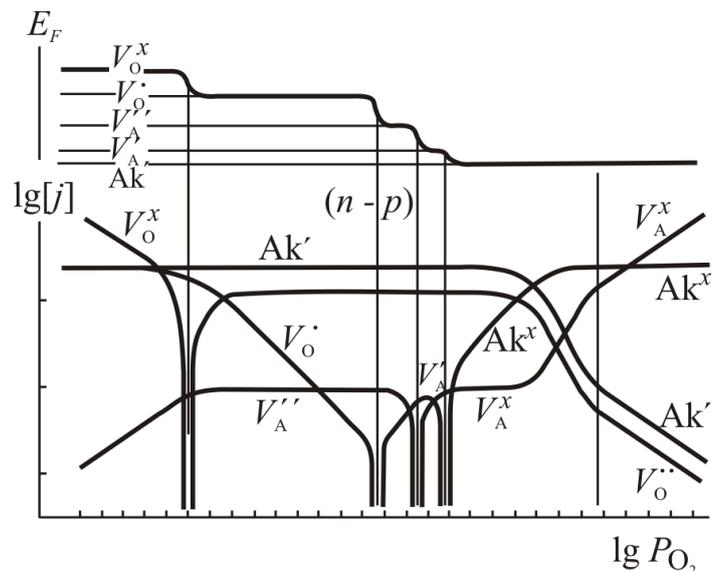


Рис.3.30. Низкотемпературные концентрации точечных дефектов после закалки от высокой температуры и различных  $p(O_2)$  перовскита  $A^{II}B^{IV}O_3$ , легированного акцепторной примесью  $Ak$ .  $E(Ak^x) < E(V_A^{\cdot})$ ,  $K_i^{1/2} < 2K_{69}/[Ak]$ .

отрицательный–положительный избыточный заряд, восстановление–окисление. Как при низких, так и при высоких температурах диаграмма дефектных состояний в оксиде, легированном акцептором, может быть получена следующим симметричным преобразованием диаграммы для оксида, легированного той же концентрацией донора. Прежде всего, диаграмму следует повернуть (или зеркально отразить в соответствующей плоскости симметрии) относительно вертикальной оси, проходящей через точку  $n$ - $p$  перехода, как оси симметрии второго порядка. Эта операция отражает симметрию процессов окисления-восстановления для состояний, связанных с кислородной нестехиометрией сложного оксида. Затем следует переименовать все примесные и собственные донорные центры соответственно в примесные и

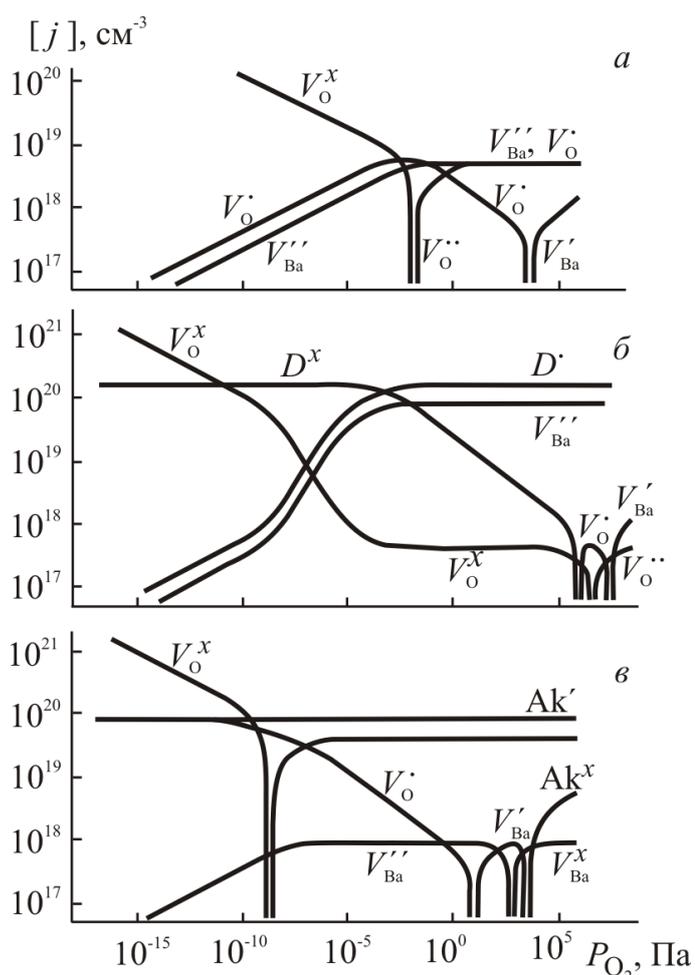


Рис.3.31. Концентрации замороженных точечных дефектов после закалки титаната бария от 1200°C и различных  $p(\text{O}_2)$ . Образцы: *a* – нелегированный; *б* – 1 ат.% однозарядного донора; *в* – 0,5 ат.% однозарядного акцептора.

собственные акцепторные центры с той же степенью ионизации:  $D^x \rightarrow Ak^x$ ,  $D^{\bullet} \rightarrow Ak^{\bullet}$ ,  $V_{\text{O}}^x \rightarrow V_{\text{A}}^x$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet} \rightarrow V_{\text{A}}^{\bullet}$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightarrow V_{\text{A}}^{\bullet\bullet}$  (донорно-акцепторная и зарядовая симметрии). Профиль уровня Ферми и наименования уровней в запрещенной зоне подвергаются тому же преобразованию, но дополнительно его необходимо отразить в горизонтальной плоскости симметрии или, что то же самое, направить координатную ось энергий вниз (привычная для теории полупроводников электронно-дырочная симметрия).

На рис. 3.31 и 3.32 показаны найденные указанным способом концентрации замороженных точечных дефектов в чистых и легированных образцах титаната бария (после закалки от 1200°C) и цирконата-титаната свинца (после закалки от 900°C). В основу

расчета были положены состояния дефектов при высокотемпературных равновесиях, от которых произошла закалка (рис. 3.9 и 3.17). Приведенные диаграммы для конкретных оксидов и конкретных условий их получения представляют собой, как легко видеть, ограниченные конкретным интервалом кислородных давлений участки абстрактных диаграмм частичного равновесия точечных дефектов при низких температурах.

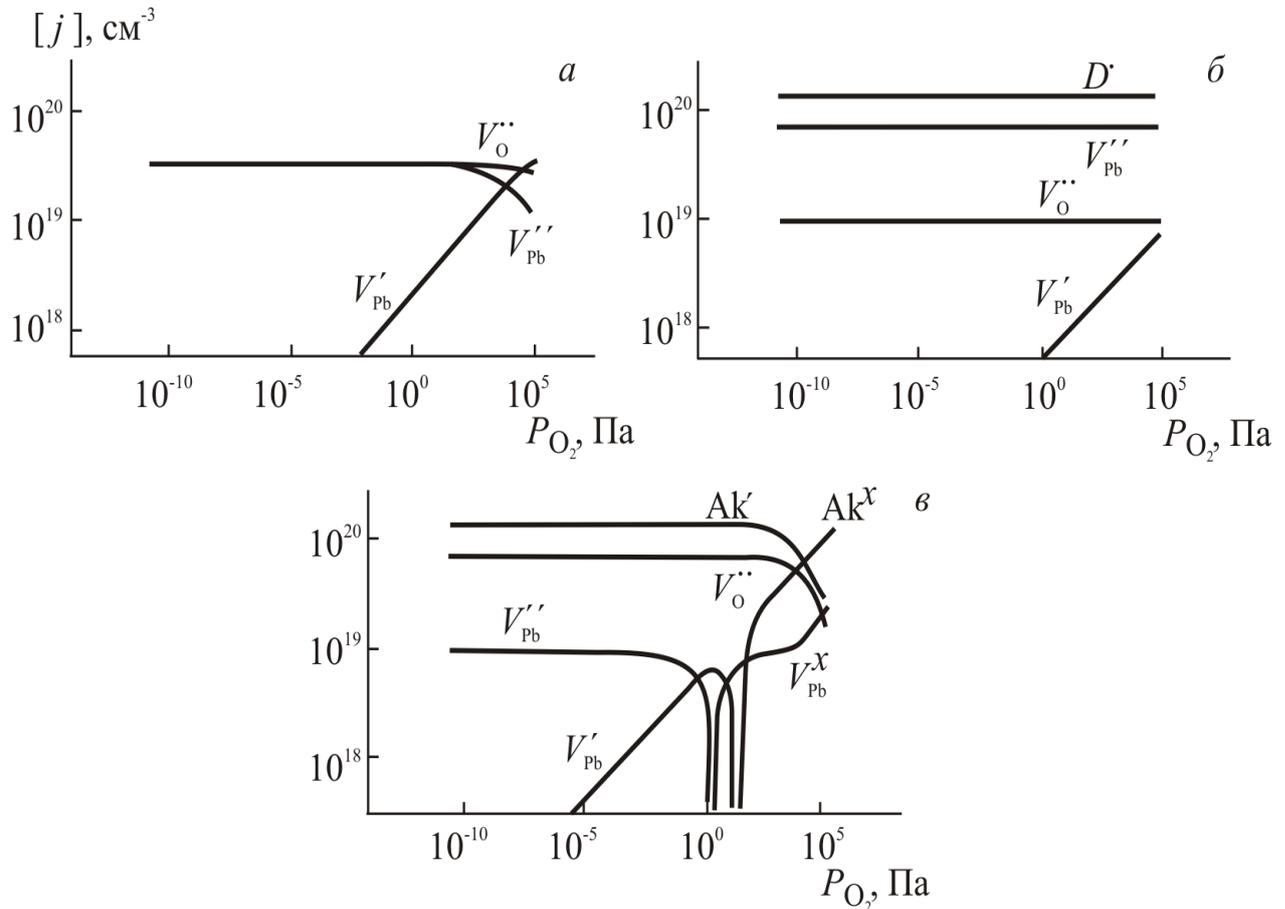


Рис.3.32. Концентрации замороженных точечных дефектов после закалки ЦТС 47/53 от  $900^{\circ}\text{C}$  и различных  $p(\text{O}_2)$ . Образцы: *a* – нелегированный; *б* – 1 ат.% однозарядного донора; *в* – 1 ат.% однозарядного акцептора.

Таким образом, на основе известных концентраций точечных дефектов при высокотемпературных равновесиях и качественных сведений об энергетических уровнях дефектных центров однозначно определяются концентрации и состояния ионизации замороженных точечных дефектов. Основное назначение диаграмм дефектов в закаленных оксидах  $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}O_x$  состоит в анализе связанных с точечной дефектностью свойств материалов при низких и умеренных температурах.

#### 4. ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В ОКСИДАХ $A^{II}B^{IV}O_3$

Модели точечного разупорядочения, рассмотренные ранее, последовательно объясняют многочисленные экспериментальные данные, касающиеся кислородной нестехиометрии сегнетоэлектрических перовскитов  $ABO_3$ . В то же время они оказываются непригодными для объяснения зависимостей различных свойств от значительно более сильной нестехиометрии по соотношению катионных компонентов. Известно, что сильная нестехиометрия часто сопровождается более сложной структурной перестройкой кристалла, чем простое накопление хаотических точечных дефектов: упорядочением точечных дефектов в рамках ближнего и частичного дальнего порядка, образованием микродоменов, протяженных дефектов и др.

В ряде работ [17,100,101,167] обосновано предположение, что значительная  $\gamma$ -нестехиометрия в перовскитах  $A^{II}B^{IV}O_3$  структурно обусловлена образованием протяженных дефектов типа плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС). Становление концепции кристаллографического сдвига исторически связано с работами Магнели [155-159], С.Андерссона [160-162], Дж.Андерсона [163,164] и особенно Уодсли [165,166], предложившего термин “кристаллографический сдвиг”. Было доказано, что для структуры ряда оксидных фаз Mo, W, Ti, V характерны особые выделенные кристаллографические плоскости, на которых локально изменяется порядок сочленения координационных полиэдров. В структурах типа рутила кристаллографический сдвиг вызывает появление кислородных октаэдров с общей гранью (возникает локальный структурный мотив  $Ti_2O_3$ , с решеткой типа корунда), а в структурах типа  $ReO_3$  и родственных с ней на ПКС анионные октаэдры стыкуются своими ребрами, а не только вершинами, как в структуре прототипа.

Степень изменения состава (дефицит анионного компонента) по сравнению с кристаллом-прототипом зависит от ориентации и взаимного расстояния ПКС. Соединения со строго упорядоченным расположением ПКС

называются фазами Магнели. Хотя эти фазы отличаются по составу от матричного кристалла и обычно характеризуются непривычно сложным сочетанием формульных индексов, они по существу являются соединениями определенного, постоянного состава. Истинная элементарная ячейка фазы Магнели велика: она должна включать фрагменты плоскости сдвига и отражать периодичность их распределения в кристалле. Известны гомологические ряды фаз Магнели ( $Ti_nO_{2n-1}$ ,  $V_nO_{2n-1}$ ,  $Mo_nO_{3n-1}$  и др.), члены которых отличаются друг от друга расстоянием между упорядоченными ПКС. В ранних работах область составов, занимаемая гомологическими рядами, часто ошибочно принимали за область нестехиометрии фазы с непрерывным изменением состава.

Последнее может быть связано с неупорядоченными, хаотически распределенными или имеющими неправильную форму ПКС, которые называют в этом случае дефектами Уодсли.

Вместе с тем наблюдения с помощью просвечивающей электронной микроскопии позволили установить, что в более равновесных (например, длительно отжигавшихся) образцах практически непрерывное изменение состава организуется более упорядоченным способом. Нестехиометрия фаз на основе структур сдвига может реализоваться за счет когерентного полисинтетического срастания микродоменов с упорядоченным расположением ПКС, если сами микродомены аperiодически распределены в матрице кристалла [170-175]. Другой наблюдавшийся способ практически непрерывного изменения состава – "вращение" упорядоченных ПКС [176,177]. Практически непрерывное изменение ориентации ПКС позволяет реализовать непрерывное изменение состава при сохранении высокоупорядоченной структурной организации нестехиометрического кристалла.

#### 4.1. МОДЕЛИ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ ПЕРОВСКИТА

##### 4.1.1. Плоскости кристаллографического сдвига

Андерссон и Уодсли полагали, что кристаллографическому сдвигу в структуре перовскита препятствует заселенность додекаэдрических позиций катионами А. Как и в случае бинарных соединений, они связывали кристаллографический сдвиг в  $ABO_3$  только с возможностью изменения состава по содержанию кислорода. Обнаружение в последующем сильной нестехиометрии перовскитов, состоящей в дефиците компонента А, позволяет пересмотреть эту точку зрения.

Рассмотрим кристаллохимически возможное строение плоскостей кристаллографического сдвига в структуре перовскита [17,100,101,167, 178,179]. Представим мысленно, что перед превращением сдвига в плоскостях типа  $\{hk0\}$  накапливаются точечные дефекты  $\gamma$ -нестехиометрии – вакансии А и О, образующие плоские ассоциаты, как показано в левой части рис. 4.1.

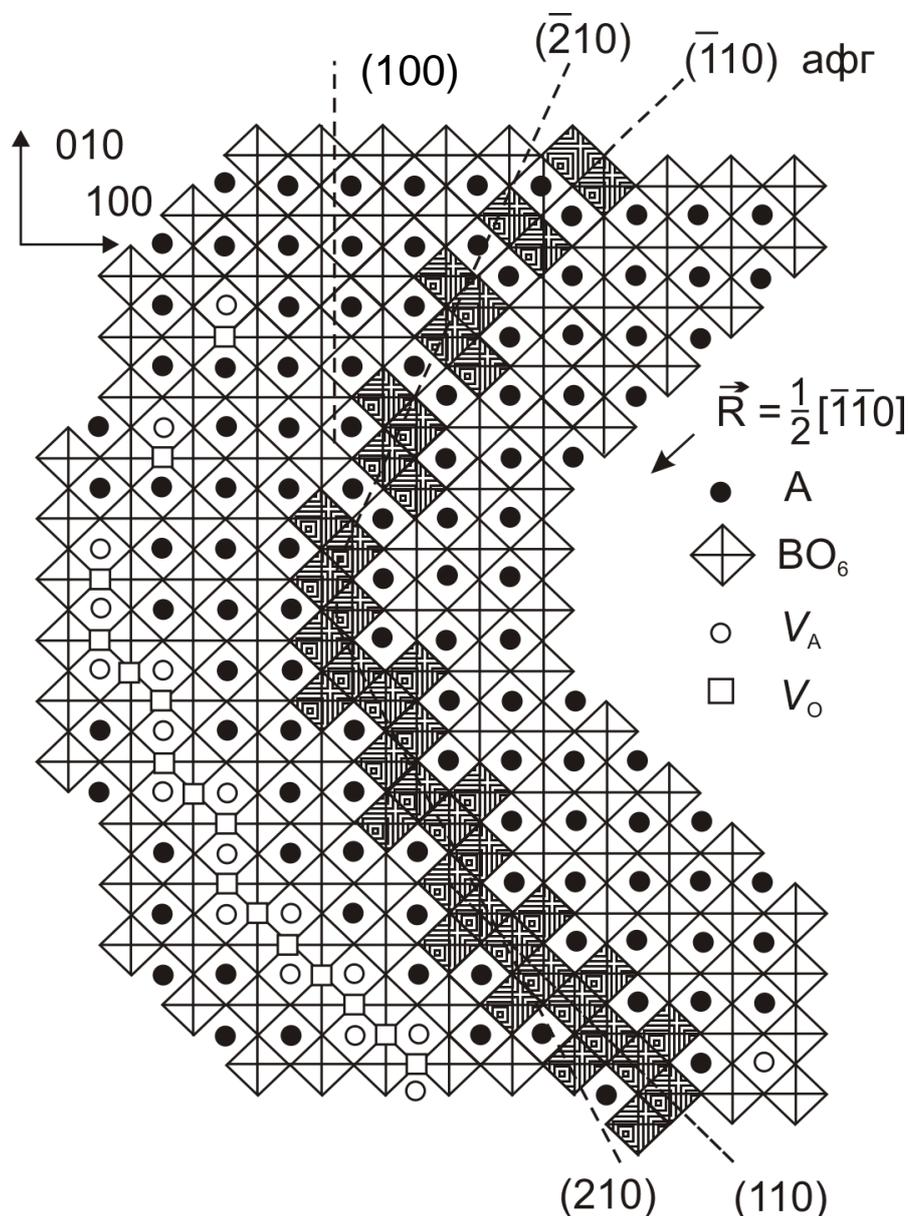


Рис. 4.1. Схема кристаллографического сдвига  $\frac{1}{2} 110(hk0)$  в структуре перовскита [100]. Заштрихованными октаэдрами выделены фрагменты ПКС нескольких возможных ориентаций.

Под действием сдвигового напряжения в направлении  $\langle 110 \rangle$  одна часть кристалла смещается, захлопывая вакансионный диск, пока не соединится с другой частью ребрами, а не только вершинами октаэдров. После такого сдвига и образуется плоский дефект, разделяющий две части кристалла с регулярной

структурой. Теоретически вектор смещения на дефекте составляет  $\vec{R} = 1/2 \langle 110 \rangle$ . Упаковка анионных октаэдров на дефекте аналогична известным структурам кристаллографического сдвига на основе структурного типа  $\text{ReO}_3$ , и целесообразно использовать для них то же название: плоскости кристаллографического сдвига (ПКС).

Строго говоря, вполне плоскими дефектами можно считать только ПКС в плоскостях (100) и (010), а также антифазную границу (АФГ) в плоскости  $(1\bar{1}0)$ . (АФГ — планарный дефект, у которого вектор смещения лежит в плоскости залегания самого дефекта; поэтому АФГ не вызывает нестехиометрию). При всех других ориентациях ПКС построены ступенчато (каждая ступенька соответствует перегибу — переходу в соседнюю долину потенциального рельефа Пайерлса на граничной дислокации). Если угол  $\varphi$  между вектором смещения  $\vec{R}$  и плоскостью дефекта меньше  $45^\circ$  ( $0 \leq \varphi \leq \pi/4$ ), ПКС состоит из ступенек АФГ и ПКС (100). Если же  $\pi/4 \leq \varphi \leq \pi/2$ , ПКС ( $hk0$ ) образована ступеньками ПКС (100) и ПКС (010). Элементарной длиной ступеньки будем считать период в направлении ее залегания, т.е.  $a\sqrt{2}$  для АФГ и  $a$  для ПКС (100) и ПКС (010). Если ПКС ( $hk0$ ) образована правильно повторяющимися наборами из  $p$  ступенек ПКС  $\{100\}$  и  $q$  ступенек АФГ, то ее ориентация есть

$$(hk0) = p(100) + q(1\bar{1}0) = (p+q, \bar{q}, 0) \quad (4.1)$$

а для ПКС, составленной из  $p$  ступенек (100) и  $q$  ступенек (010),

$$(hk0) = p(100) + q(010) = (pq0) \quad (4.2)$$

При использовании уравнения (4.1) необходимо следить, чтобы одноименные ненулевые индексы в ориентациях ступенек имели одинаковый знак (чего всегда можно добиться, если плоскости  $(hkl)$  и  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  считать тождественными).

В структуре перовскита ПКС обладают принципиально важными отличиями по сравнению с классическими структурами сдвига. Во-первых, независимо от ориентации ПКС кристаллографический сдвиг эквивалентен удалению из перовскитовой решетки строго равных количеств ионов А и О. В каждой ступеньке ПКС ориентации  $\{100\}$  из решетки исключен один атомный слой состава АО. Тем самым модель сдвига естественным образом объясняет основную особенность нестехиометрии перовскитов: возможность значительного нестехиометрического дефицита компонента АО. Во-вторых, при сдвиге в структуре перовскита сохраняется валовая электронейтральность

возникающего протяженного дефекта, что следует из эквивалентности количеств удаляемых катионов А и анионов О. В классических структурах сдвига образование ПКС соответствует удалению атомов из чисто анионной плоскости и, следовательно, сопровождается изменением зарядового состояния структурных элементов кристалла. Например, согласно результатам изучения спектров ЭПР и других свойств фаз Магнели в системе Ti–O полагают, что кислородные октаэдры с общей гранью, входящие в состав ПКС, заселены ионами  $Ti^{3+}$ , которые связаны попарно-катионной связью [180]. Нижним в такой системе является непарамагнитное синглетное состояние, что и объясняет отсутствие значительных количеств парамагнитных центров при восстановлении рутила. Отсутствие собственных заряженных центров на ПКС в структуре перовскита, разумеется, не означает невозможность образования значительных локальных зарядов и полей на дефекте, например в результате взаимодействия его упругого поля с собственными и примесными точечными дефектными центрами (атмосферы Сузуки, Коттрела и др.).

Вектор Бюргерса граничной дислокации ПКС в отличие от АФГ имеет ненулевую составляющую по нормали к плоскости дефекта. Следовательно, граничная дислокация ПКС – сидячая (как дислокация Франка в ГЦК и ГПУ решетках) и не может перемещаться скольжением. Граница ПКС может перемещаться переползанием, для обеспечения которого необходим приток к ней вакансий (рост дефекта) или атомов А и О (сокращение дефектов).

Пусть среднее расстояние между соседними ПКС, измеренное в направлении сдвига  $\langle 110 \rangle$ , составляет  $n$  периодов перовскитовой субъчейки. Это означает, что из каждых  $n$  элементарных ячеек в одной убрано по одному иону А и О и результирующая нестехиометрия

$$z = AO/BO_2 = (n - 1)/n \quad (4.3)$$

$$\gamma = 1 - z = 1/n \quad (4.4)$$

При сдвиге кристалл уменьшает свой объем по отношению к условному первоначальному состоянию, в котором его нестехиометрия обусловлена только вакансиями. На каждом дефекте расстояние между октаэдрами уменьшается на  $(\sqrt{2}a/2)$  в направлении вектора сдвига, а среднее расстояние между дефектами составляет  $\sqrt{2}an$ . Конечный объем кристалла после сдвига  $V_{\text{ПКС}}$  составит в отношении к "первоначальному" объему  $V_{\text{ВАК}}$  кристалла того же состава, но с вакансионными ассоциатами

$$V_{\text{ПКС}}/V_{\text{ВАК}} = (n - 1/2)/n = 1 - \gamma/2 \quad (4.5)$$

Хотя макроскопический объем кристалла уменьшается, а плотность возрастает, объем элементарных ячеек в регулярной части кристалла остается неизменным, а в областях упругого растяжения вблизи дефектов может даже возрасти. Поэтому параметры ячейки, определенные рентгенографически, слабо зависят от величины  $\gamma$ -нестехиометрии.

#### *4.1.2. Протяженные дефекты, создающие избыток компонента АО*

В перовскитах, легированных донорными примесями, возможна сильная нестехиометрия в направлении не только недостатка, но и избытка компонента АО. Логично допустить, что нестехиометрический избыток АО в перовскитах также связан с протяженными дефектами, но обратными ПКС по характеру создаваемой нестехиометрии.

Избыточное количество ВаО может встраиваться в структуру титаната бария упорядоченным образом, формируя слои, когерентно согласованные с перовскитовой решеткой по структурному типу  $K_2NiF_4$ . В системах  $CaO-TiO_2$ ,  $SrO-TiO_2$ ,  $SrO-ZrO_2$  известны промежуточные соединения, относящиеся к указанному структурному типу. Их можно рассматривать как члены гомологического ряда  $AO \cdot nABO_3$  ( $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ), структура которых образуется повторением вдоль оси 001 перовскитовых блоков толщиной в  $n$  элементарных ячеек и монослоя АО, создающего структурный мотив галита [181]. Структурная модель нестехиометрического ТБ с избытком ВаО предполагает, что фрагмент такой структуры – "лишние" слои ВаО в перовскитовой матрице — неупорядоченно распределены по объему кристалла и должны рассматриваться как планарные протяженные дефекты нестехиометрии. По характеру упаковки атомных слоев эти дефекты противоположны плоскостям кристаллографического сдвига: последние соответствуют пропуску одного слоя АО, первые — встраиванию одного дополнительного такого слоя. Оба типа дефектов соотносятся между собой как дефекты упаковки внедрения и вычитания в ГЦК и ГПУ структурах.

Обсуждаемая модель нестехиометрии не объясняет, почему нестехиометрический избыток АО не наблюдается в чистых оксидах  $A^{II}B^{IV}O_3$ , а возникает в более сложных системах при легировании донорными примесями [217]. В системах  $PbO - La_2O_3 - TiO_2$  и  $SrO - La_2O_3 - TiO_2$  при больших содержаниях лантана области гомогенности перовскитовой фазы лежат между коннодами  $ATiO_3-La_2Ti_2O_7$  и  $ATiO_3-La_{2/3}TiO_3$  (рис. 3.2). Протяженность

области гомогенности наибольшая в "перовскитовом" разрезе  $\text{ATiO}_3\text{-La}_{2/3}\text{TiO}_3$ , на котором состав твердого раствора выражается формулой

$$\text{A}_{1-(3/2)x}\text{La}_x(\text{V}_A)_{x/2}\text{TiO}_3 \quad (4.6)$$

Для составов с величиной  $x = 0,5$  наблюдали сверхструктурное удвоение периода субъчейки вдоль оси  $a$  в результате правильного чередования ионных плоскостей (100) составом  $(\text{PbLa})$  и  $(\text{LaV}_A)$ .

Высокосвинцовая граница области гомогенности при  $0 \leq x \leq 0,3$  лежит на конноде  $\text{PbTiO}_3\text{-La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , вдоль которой состав перовскитовой фазы соответствует формуле

$$\text{A}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+x/2} \quad (4.7)$$

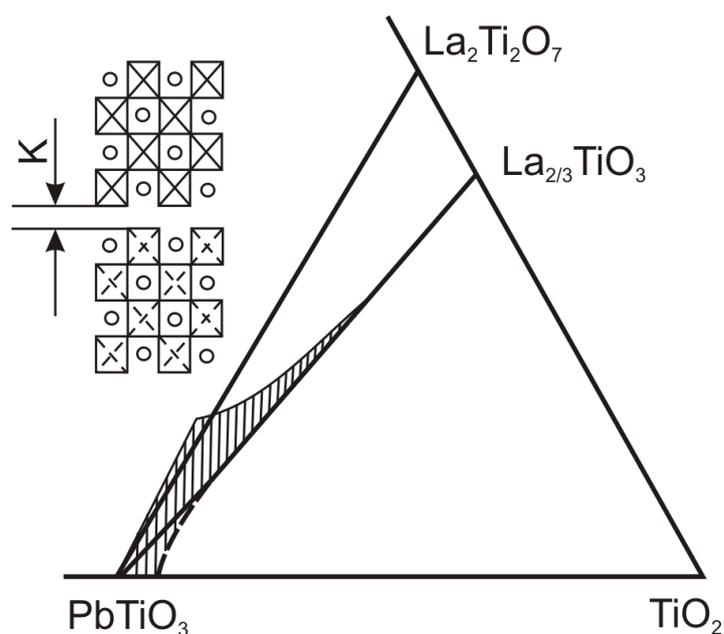


Рис.4.2. Область гомогенности перовскитовой фазы в системе  $\text{PbO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Вверху схема слоистой перовскитоподобной структуры  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

Соединение  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  относится к фазам со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС, структурный тип  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ). В структурах этих фаз перовскитовые блоки толщиной в четыре кислородных октаэдра, смещенные на  $1/2 \langle 001 \rangle$ , чередуются вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  перовскитовой субъчейки (рис. 4.2). Граница  $\{110\}$  блоков содержит лишнюю плоскость кислородных атомов по сравнению с перовскитовой матрицей, и поэтому перовскитовые блоки здесь

раздвинуты на расстояние  $K$ .

Известны соединения общего состава  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  аналогичной структуры с большей толщиной перовскитовых блоков, а также с блоками, перпендикулярными к осям  $\{100\}$ .

Можно предположить, что в твердых растворах  $(1-x)\text{PbTiO}_3 - x/2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с большим содержанием  $\text{PbO}$  избыточный кислород встраивается в решетку перовскита, образуя хаотически распределенные дефектные плоскости по типу границ блоков в СПС. При данном содержании лантана растворение

сверхстехиометрического избытка  $PbO$  соответствует изменению состава от начального по выражению (4.6) до конечного по (4.7). При этом атомы свинца заполняют  $x/2$  вакантных узлов  $A$ , а эквивалентное количество атомов кислорода встраивается в решетку по типу границ блоков в СПС.

При среднем расстоянии между планарными дефектами такого типа в  $n$  периодов элементарной ячейки значение нестехиометрии  $\gamma$  твердого раствора  $Pb_{1-(3/2)x+\gamma}La_x(V_A)_{x/2+\gamma}TiO_{3+\gamma}$ ,  $\gamma = 1/n$ .

Данная модель удачно объясняет как роль гетеровалентных донорных добавок, так и количественную протяженность областей гомогенности.

## 4.2. ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Значительная протяженность областей гомогенности оксидов  $A^{II}B^{IV}O_3$  удобна для подробного изучения зависимостей структурно-чувствительных свойств от значения  $\gamma$ -нестехиометрии и их сопоставления с различными теоретическими моделями.

Сопоставление экспериментальных зависимостей с различными теоретическими моделями позволяет сделать определенные выводы о природе дефектов, ответственных за нестехиометрию. Конечно, данные любой отдельной серии макроскопических опытов дает лишь косвенное подтверждение и здесь уместно привести слова Дж.Бернала: «Если следствия теоретической модели не согласуются с наблюдениями, она определенно неверна, но ее нельзя с той же определенностью считать правильной, когда она полностью согласуется с наблюдениями». Все же, различие между «прямыми» и «косвенными» экспериментальными методами не абсолютно, а относительно. Видимо, лучше всего определять это различие в терминах теории информации. Чем больше бит информации содержат экспериментальные данные, тем менее вероятно их случайное соответствие теоретической модели. С этой точки зрения, «прямым» является метод, который несет столь большое количество сложной информации, что ее случайное соответствие неверной модели маловероятно. Примером являются микроскопические изображения, позволяющие «прямо» увидеть размеры и форму изучаемых объектов. Косвенные методы характеризуются значительно меньшей информативностью отдельного эксперимента или серии, но использование достаточно широкой совокупности разных и независимых экспериментов позволяет существенно

увеличить количество информации и, по крайней мере в принципе, приблизиться к уровню «прямых» методов.

Следовательно, задачей является рассмотрение достаточного количества информативных экспериментальных данных.

#### 4.2.1. Термодинамические свойства

Экспериментальные зависимости активности PbO от величины  $\gamma$ -нестехиометрии одностипны у всех свинецсодержащих перовскитов (рис. 2.7). С увеличением дефицита PbO его активность снижается неравномерно: медленно при малых отклонениях от стехиометрии и быстро вблизи низкосвинцовой границы (кривая 1 на рис. 4.3). Сопоставим эти данные с теоретическими зависимостями, которые несложно рассчитать для моделей точечных дефектов нестехиометрии и их ассоциатов.

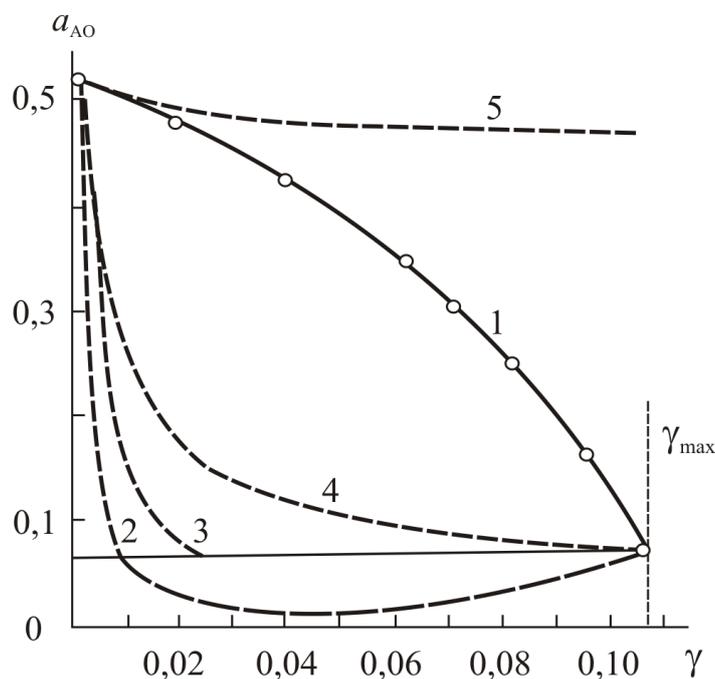


Рис. 4.3. Сопоставление экспериментальной (1) и теоретических зависимостей активности PbO от величины  $\gamma$ -нестехиометрии PbZrO<sub>3</sub> при 1100 °С. Модели: 2 – невзаимодействующие вакансии в узлах А и О; ассоциаты вакансий (V<sub>A</sub>V<sub>O</sub>)<sub>n</sub> при величине  $n$ : 3 – 1; 4 – 1,73; 5 – 30.

Для невзаимодействующих вакансий из равновесия квазихимической реакции



следует

$$\gamma \cong [V_A''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = K_{4.8}^{1/2} a_{\text{PbO}}^{-1/2}$$

или

$$a_{\text{AO}} = a_{\text{AO}}^{\circ} (\gamma_0 / \gamma)^2 \quad (4.9)$$

где  $\gamma_0$  и  $a_{\text{AO}}^{\circ}$  — нестехиометрия и активность АО на верхнесвинцовой границе.

Если нестехиометрические вакансии сильно ассоциированы

$$nV_{\text{A}}'' + nV_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \leftrightarrow (nV_{\text{A}} nV_{\text{O}})^x, \quad (4.10)$$

условие их равновесия изменяется следующим образом:

$$\text{нуль} \rightleftharpoons (nV_{\text{A}} \cdot nV_{\text{O}})^x + n\text{AO}_{(\text{r})} \quad [(nV_{\text{A}} \cdot nV_{\text{O}})^x] \cdot a_{\text{AO}}^n = K_{4.11} \quad (4.11)$$

откуда

$$\gamma = nK_{4.11} a_{\text{AO}}^n \quad (4.12)$$

$$a_{\text{AO}} = a_{\text{AO}}^n (\gamma_0 / \gamma)^{1/n} \quad (4.13)$$

Из сопоставления рентгеновской и пикнометрической плотностей получена максимальная оценка:  $\gamma_0 \leq 0,003$ . Зависимости  $a_{\text{PbO}} = f(\gamma)$ , рассчитанные для вакансий, находятся в очевидном несоответствии с экспериментальными данными. Модель невзаимодействующих вакансий предсказывает слишком быстрый спад  $a_{\text{PbO}}$  и в состоянии объяснить не более 10% общей протяженности области гомогенности. При увеличении степени ассоциации  $n$  теоретическая зависимость  $a_{\text{PbO}}(\gamma)$  становится более полой и при  $n \cong 1,73$  расчетная протяженность области гомогенности соответствует экспериментальной. Однако ход теоретических зависимостей, графики которых представляют собой вогнутые кривые, резко отличен от экспериментальных (выпуклый график). При малом значении  $\gamma$  экспериментальная зависимость  $a_{\text{PbO}}(\gamma)$  удовлетворительно соответствует модели ассоциации очень большого количества вакансий А и О ( $n \cong 30$ ). Однако при дальнейшем возрастании  $\gamma$  экспериментальные значения резко отклоняются от расчетных, свидетельствуя о непригодности модели во всем интервале нестехиометрии. Таким образом, хотя повышение степени ассоциации вакансий и уменьшает степень несоответствия теории и эксперимента, полностью устранить его невозможно. Следует сделать вывод, что  $\gamma$ -нестехиометрия  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$  не может быть обусловлена только точечными дефектами или их ассоциатами.

В то же время модель протяженных дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии позволяет качественно объяснить наблюдаемые зависимости. Образование и рост ПКС сначала приводят к медленному снижению  $a_{\text{PbO}}$ , так как этот

процесс практически не изменяет состояния компонентов в регулярных частях структуры и не нарушает динамического равновесия свободной поверхности с газовой средой. Но по мере роста  $\gamma$  число и геометрическая площадь дефектов возрастают, что приводит к образованию разветвленной структуры ПКС, пронизывающей весь кристалл. Компоненты  $\text{PbO}$  в блоках с регулярной структурой экранируются дефектами, и давление  $\text{PbO}$  быстро снижается при возрастании нестехиометрии. Дальнейшее развитие и рост сети ПКС делают кристалл неустойчивым, и перовскитовая фаза распадается. Действительно, на всех экспериментальных зависимостях участки наиболее быстрого снижения  $a_{\text{PbO}}$  примыкают к низкосвинцовому пределу области гомогенности.

#### 4.2.2. Экспериментальные и теоретические плотности

На рис. 4.4 сопоставлены экспериментальные плотности ТБ и ЦС, найденные пикнометрическим методом (точки), и расчетные зависимостями (линии) плотности от состава для различных моделей дефектности.

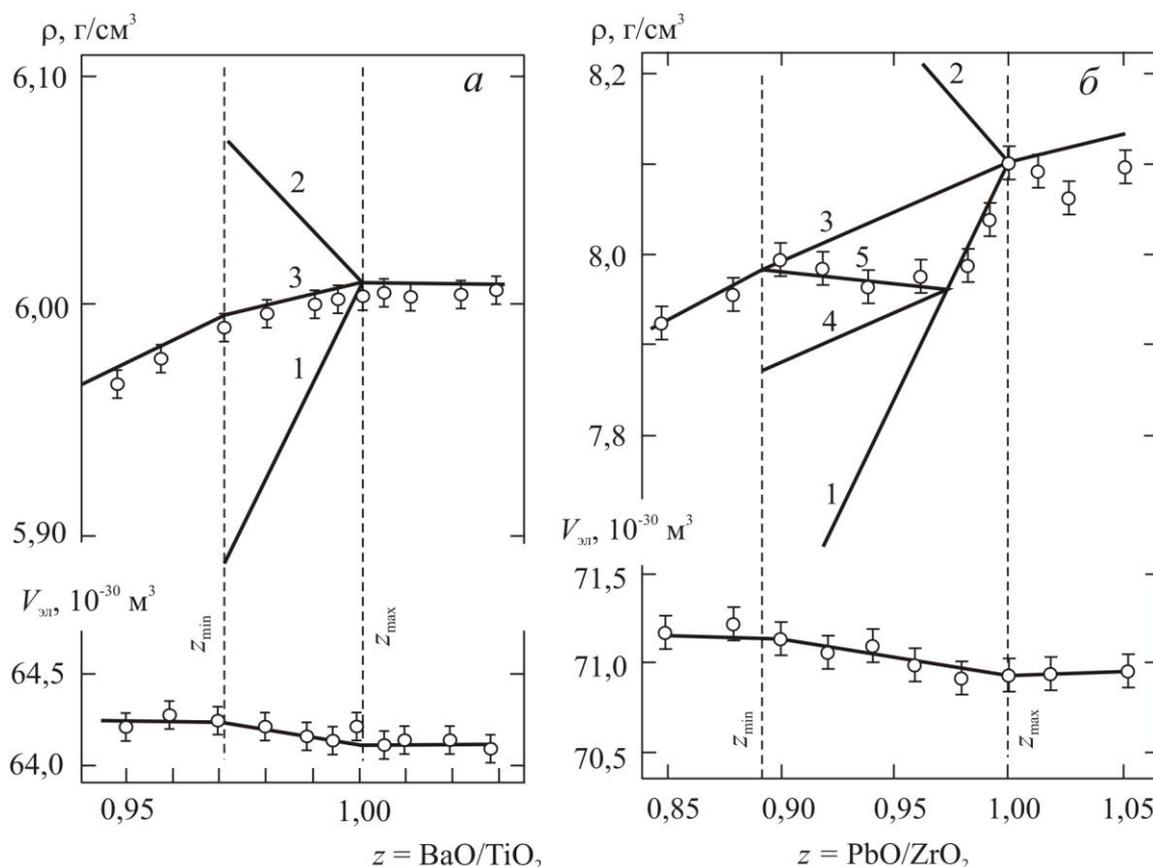


Рис. 4.4. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений объемной плотности нестехиометрического титаната бария (а) и цирконата свинца (б). Цифры у линий – номера расчетных моделей. Внизу показана зависимость объема элементарной ячейки от состава.

Теоретические плотности многофазных смесей:

$$\rho_{\text{см}} = \frac{\sum v_i M_i}{\sum v_i M_i / \rho_i} \quad (4.14)$$

где  $v_i$ ,  $M_i$ ,  $\rho_i$  — соответственно молярная доля, молекулярная масса и теоретическая плотность  $i$ -го компонента.

Для расчета теоретических плотностей перовскитов использованы приведенные значения объемов элементарных ячеек, которые определили рентгенографически.

Измеренные значения плотностей ТБ и ЦС стехиометрического состава в пределах погрешности определения ( $\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>) совпадают с теоретическими.

В двухфазных областях ход экспериментальных зависимостей  $\rho(z)$  соответствует рассчитанным по уравнению (4.14).

Сопоставление плотностей стехиометрических образцов и двухфазных смесей иллюстрирует надежность метода, значение и характер возможных систематических отклонений экспериментальных величин от теоретических.

В пределах областей гомогенности рассчитаны теоретические плотности для следующих моделей дефектов нестехиометрии.

**Модель 1.** Нестехиометрия создается вакансиями свинца и кислорода или их ассоциатами:

$$\gamma = [V_A] = [V_O] \quad (4.15)$$

$$\rho_{\text{ВАК}} = \frac{M(A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma})}{NV_{\text{эл}}} \quad (4.16)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярная масса.

**Модель 2.** Нестехиометрия создается создается междуузельными катионами В и анионами или их ассоциатами

$$\frac{2\gamma}{1-\gamma} = 2[B_i] = [O_i] \quad (4.17)$$

$$\rho_{\text{м/узл}} = \frac{M(A_{1-\gamma}BO_{3-\gamma})}{(1-\gamma)NV_{\text{эл}}} = \frac{1}{z} \rho_{\text{ВАК}} \quad (4.18)$$

**Модель 3.** Нестехиометрия во всей области гомогенности обусловлена процессом кристаллографического сдвига. Плотность ПКС характеризуется их средним взаимным расстоянием  $n$  кислородных октаэдров (полных периодов) вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Используя (4.4) и (4.5), находим

$$\rho_{\text{ПКС}} = \frac{n}{n-1/2} \rho_{\text{ВАК}} = \frac{2}{2-\gamma} \rho_{\text{ВАК}} = \frac{2}{1+z} \rho_{\text{ВАК}} \quad (4.19)$$

Для цирконата свинца с учетом особенностей экспериментальных зависимостей  $\rho(z)$  проведен расчет еще для двух более сложных моделей дефектности.

**Модель 4** предусматривает, что в соответствии с экспериментальными данными малые отклонения от стехиометрии ( $0 < \gamma \leq 0,025$ ) создаются ассоциатами вакансий Pb и O согласно модели 1, но более значительная нестехиометрия ( $\gamma > 0,025$ ) связана с кристаллографическим сдвигом, причем концентрация накопленных вакансий ( $[V_{Pb}] = [V_O] = 0,025$ ) остается в процессе сдвига неизменной. Учитывая (4.4), для эффективного расстояния  $n'$  между ПКС в этом случае получаем

$$n' = \frac{1}{\gamma - 0,025} = \frac{1}{0,975 - z} \quad (4.20)$$

$$\rho'_{\text{ПКС}} = \frac{n'}{n' - 1/2} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{1,025 + z} \rho_{\text{вак}} \quad (4.21)$$

$(z_{\min} < z < 0,975)$

**Модель 5** также предусматривает, что нестехиометрия ЦС при  $0 < \gamma < 0,025$  вызывается накоплением в решетке вакансий, а при  $\gamma > 0,025$  — кристаллографическим сдвигом, но в отличие от модели 4 накопленная концентрация вакансий линейно снижается в процессе развития КС, так что она становится пренебрежимо малой на низкосвинцовой границе  $z_{\min} \cong 0,90$ . В интервале  $0,025 < \gamma < \gamma_{\max}$  концентрация вакансий изменяется с составом по линейному закону

$$[V_{Pb}] = [V_O] = 0,025 \frac{z - z_{\min}}{0,975 - z_{\min}} \quad (4.22)$$

Эффективное расстояние между ПКС в этом случае

$$n'' = \frac{1}{\gamma - [V_{Pb}]} = \frac{1}{1,3 - (4/3)z} \quad (4.23)$$

а теоретическая плотность кристалла

$$\rho''_{\text{ПКС}} = \frac{n''}{n'' - 1/2} \rho_{\text{вак}} = \frac{2}{0,7 + (4/3)z} \rho_{\text{вак}} \quad (4.24)$$

Как видно из рис. 4.4, для ТБ экспериментальные зависимости плотности от состава в областях гомогенности резко не согласуются с вакансионной (экспериментальные значения намного превышают теоретические при отклонении от стехиометрии) и междуузельной (экспериментальные значения

сильно отклоняются в меньшую сторону от теоретических по мере роста нестехиометрии) моделями. Введение в рассмотрение процессов ассоциации, упорядочения, кластерообразования вакансий или междоузельных атомов не может устранить несоответствий между теоретическими и экспериментальными плотностями. Формально соответствия можно добиться, допустив одновременное присутствие вакансионных и междоузельных дефектов: примерно одинаковых количеств вакансий  $V_A$ , междоузельных катионов  $B_i$  и анионов  $O_i$  (один из двух анионов, приходящихся на каждый междоузельный катион В в сверхстехиометрическом избытке  $VO_2$ , может заполнить анионную вакансию, возникающую за счет одновременного удаления АО). Для реализации нестехиометрического дефицита  $\gamma$ -компонента АО в решетку необходимо ввести  $\sim \gamma/2$  междоузельных  $B_i$  и  $O_i$ , т.е. 5% молярной доли на низкосвинцовой границе ТС.

Накопление столь значительных количеств междоузельных атомов в плотной структуре перовскита совершенно немыслимо с кристаллохимической точки зрения. Размещение анионов, образующих в структуре  $ABO_3$  плотнейшую упаковку совместно с катионами А, в междоузлиях невозможно без значительных деформаций решетки. При концентрации 5% молярной доли среднее расстояние между междоузельными анионами меньше трех периодов решетки, а при объединении дефектов в кластеры, включающие до 50  $O_i$ , среднее расстояние между ними возрастает только до 10 периодов. Поля упругих деформаций вокруг междоузельных ионов, несомненно, распространяются на столь малые расстояния и должны вызывать, следовательно, значительные изменения периодов элементарных ячеек во всем объеме кристалла. Между тем параметры элементарных ячеек чрезвычайно слабо зависят от значения  $\gamma$ -нестехиометрии (рис. 4.4), причем размеры элементарных ячеек даже несколько возрастают, а не сокращаются, как должно быть в упругих полях междоузельных атомов. Таким образом, экспериментальные данные по плотности показывают неприменимость моделей точечной дефектности, включая простые ассоциаты и кластеры, для объяснения природы  $\gamma$ -нестехиометрии перовскитов.

В то же время экспериментальные зависимости плотности ТБ хорошо соответствуют модели кристаллографического сдвига (модели 3). Такие же результаты получены при исследовании титаната свинца.

Сложнее выглядит ситуация с ЦС. При сравнительно малых отклонениях от стехиометрии ( $\gamma < 0,025$ ) наблюдается быстрое снижение плотности при

увеличении дефицита PbO, достаточно хорошо согласующееся с моделью вакансионных дефектов (вероятно, сильно ассоциированных). Но при большей нестехиометрии поведение плотности резко изменяется: быстрое снижение ее прекращается и она начинает даже несколько возрастать с увеличением  $\gamma$ . На первый взгляд это выглядит необычно, так как плотность кристалла возрастает, казалось бы, вопреки потере наиболее тяжелого компонента фазы – PbO. Этот факт объясняет гипотеза кристаллографического сдвига. В хорошем соответствии с экспериментальными данными находится модель 5, указывая, что два фактора – повышение компактности решетки и сокращение, "захлопывание" ранее накопленных вакансий, – оба связанные с КС, должны быть приняты во внимание для понимания наблюдаемого характера зависимости.

Накопление вакансий (например, ассоциированных в плоские диски) может быть предварительной стадией для КС. Это позволяет рассматривать

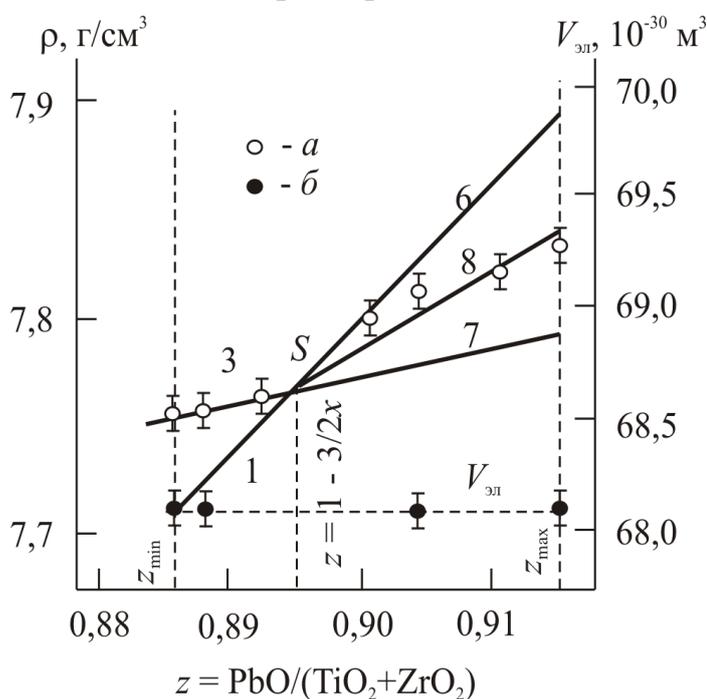


Рис. 4.5. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений объемной плотности образцов  $Pb_zLa_{0,07}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_{2,105+z}$ .

структурную организацию нестехиометрии в ЦС как единый процесс: подготовка и реализация кристаллографического сдвига.

Данные по плотности твердых растворов цирконата-титаната свинца-лантана (рис. 4.5) представляют интерес в связи с возможностью как недостатка, так и избытка PbO относительно стехиометрического состава  $z = 1 - 3/2 x$  ( $x$  – молярная доля лантана). Экспериментальное значение плотности хорошо соответствует рассчитанному  $\rho_s = 7,773 \text{ г,см}^3$  для стехиометрического состава  $Pb_{0,895}La_{0,07}\square_{0,035}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_3$ .

В области дефицита PbO  $z < 0,895$  использованы уже рассмотренные ранее модели дефектности: вакансионная 1 и модель ПКС 3. В области нестехиометрического избытка PbO,  $z > 0,895$  рассчитаны теоретические плотности для следующих моделей дефектности.

**Модель 6.** При растворении избытка PbO в решетке катионы размещаются в вакантных узлах А, компенсирующих гетеровалентные ионы лантана, а анионы кислорода – в междоузлиях

$$\rho'_{\text{м/узл}} = \frac{M(\text{Pb}_z \text{La}_{0,07} \text{Ti}_{0,35} \text{Zr}_{0,65} \text{O}_{2,105+z})}{NV_{\text{эл}}} \quad (4.25)$$

**Модель 7.** Избыточный PbO встраивается в решетку, образуя прослойки, согласованные с блоками перовскита стехиометрического состава по структурному типу  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Теоретическую плотность можно рассчитать по формуле для "смеси" перовскитовых блоков и прослоек PbO

$$\rho_{\text{KNF}} = \frac{M_{\text{ст}} + (z - 0,895)M(\text{PbO})}{M_{\text{ст}}/\rho_{\text{ст}} + (z - 0,895)M(\text{PbO})\rho_{\text{пр}}} \quad (4.26)$$

где индекс "ст" относится к стехиометрическому перовскиту ( $z = 0,895$ ), а индекс "пр" – к прослойкам PbO (плотность  $\rho_{\text{пр}}$  рассчитана по известным величинам ионных радиусов для структуры галита).

**Модель 8** — модель прослоек СПС: катионы свинца заполняют вакансии в узлах А, а ионы кислорода встраиваются в решетку по типу границ блоков в слоистых перовскитоподобных структурах. При расчете теоретической плотности необходимо учесть увеличение объема по сравнению с моделью 6 в результате раздвигания перовскитовых блоков на расстояние  $K$  (см. рис. 4.2):

$$\rho_{\text{СПС}} = \rho'_{\text{м/узл}} \frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{2} + K(z - 0,895)} \quad (4.27)$$

где  $a$  – период перовскитовой субъчейки. Из структурных данных  $K \approx 1,9 \text{ \AA}$ .

Сопоставление теоретических зависимостей с экспериментальными измерениями (рис. 4.5) показывает неприемлемость моделей точечных дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии и вероятность моделей протяженных дефектов: ПКС в области дефицита и прослоек СПС в области сверхстехиометрического избытка PbO.

В литературе ранее уже были указания на то, что экспериментальная плотность нестехиометрических образцов ЦТС необъяснимо высока для рассматривавшихся вакансионных моделей точечной дефектности. Это отмечали в отношении свинецдефицитного  $\text{PbTiO}_3$  [185,186] и ЦТСЛ [64].

Таким образом, результаты изучения плотности нестехиометрических перовскитов свидетельствуют о несостоятельности моделей точечной дефектности и подтверждают возможность обусловленности  $\gamma$ -нестехиометрии протяженными несовершенствами кристаллической структуры.

### 4.2.3. Диффузия в структуре перовскита

Зависимости коэффициентов самодиффузии катионов и анионов от состава (величины  $\gamma$ -нестехиометрии) перовскитовой фазы резко не согласуются с моделями точечной дефектности (рис.4.6).

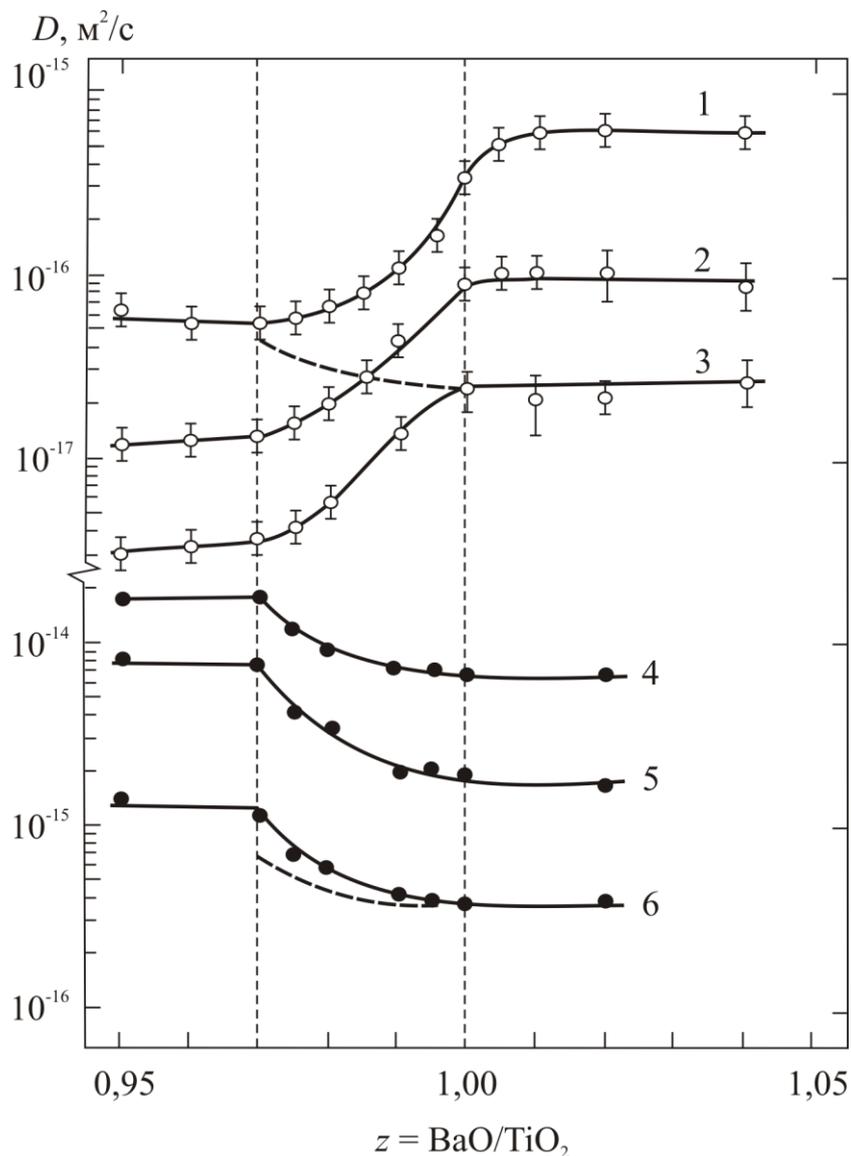


Рис. 4.6. Зависимости коэффициентов диффузии бария (1-3) и кислорода (4-6) от соотношения катионов в титанате бария на воздухе. Температура, °С: 1 – 1350; 2 – 1300; 3 – 1250; 4 – 850; 5 – 800; 6 – 750.

Измерения методом радиоактивных меток и релаксации электропроводности показали, что коэффициенты самодиффузии Ba и O изменяются пропорционально концентрации вакансий Ba и O соответственно, свидетельствуя о вакансионном механизме их переноса. Между тем коэффициент диффузии Ba при снижении соотношения  $z = \text{Ba}/\text{Ti}$  в пределах

области нестехиометрии снижается, а не возрастает как предсказывается вакансионной моделью (пуктирная кривая).

В то же время не только указанные зависимости, но и более общие закономерности самодиффузии в структуре перовскита могут быть последовательно объяснены на основе модели протяженных дефектов нестехиометрии. Различный характер влияния дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии на диффузионную подвижность анионов и катионов в ТБ закономерно следует из особенностей возникновения электрического заряда на граничной дислокации протяженного дефекта нестехиометрии. При высоких температурах дислокации в ионных кристаллах приобретают заряд того иона, у которого энергия образования вакансии меньше [187]. У титаната бария энергия образования кислородной, вакансии значительно меньше, чем бариевой, и дислокации заряжаются отрицательно. Поэтому в окружающих их вакансионных атмосферах Дебая-Хюккеля накапливаются положительно заряженные вакансии кислорода. Для кислорода дислокации служат поэтому каналами облегченной диффузии. Катионные вакансии, наоборот, отталкиваются заряженными дислокациями и последние играют роль барьеров, тормозящих их диффузию. Это. позволяет объяснить различный характер влияния  $\gamma$ -нестехиометрии на диффузию катионов и анионов в ТБ: возрастание коэффициента диффузии кислорода и снижение коэффициентов диффузии Ва и Тi с ростом дефицита ВаО. Следует принять во внимание, что при этом возрастает протяженность граничных дислокаций, оконтуривающих планарные дефекты нестехиометрии.

Находит объяснение и тот удивительный факт, что диффузионная подвижность кислорода в ТБ при сопоставимых температурах на много порядков выше, чем у бария, несмотря на то что ионы бария и кислорода имеют близкие радиусы и совместно образуют плотнейшую упаковку в структуре перовскита.

В ТС, ЦС и твердых растворах ЦТС реализуется обратное по сравнению с ТБ соотношение между энергиями образования вакансий в узлах А и О: энергия образования свинцовой вакансии на несколько десятков электрон-вольт ниже, чем кислородной. Важно, что обе энергии значительно ближе по значению, чем в ТБ. В полном соответствии с этим в ТС, ЦС и ТТС коэффициенты диффузии Рb и О более сопоставимы по значению, причем выше 850°C диффузионная подвижность свинца больше, чем кислорода.

**Кинетика переноса заряда.** И в этом случае модель протяженных дефектов нестехиометрии позволяет дать простое объяснение наблюдаемым закономерностям. Основными носителями заряда в перовскитах являются избыточные электроны или дырки, концентрация которых обусловлена равновесиями с доминирующими атомными точечными дефектами. Кристаллографический сдвиг, обеспечивающий реализацию  $\gamma$ -нестехиометрии, в первом приближении не затрагивает малые концентрации электрически активных точечных дефектов, хаотически распределенных в блоках регулярной структуры. Поэтому электропроводность сравнительно слабо изменяется при варьировании  $\gamma$ -нестехиометрии – явление необъяснимое с позиций моделей точечных дефектов.

Получают объяснение и эффекты второго порядка: характер наблюдаемых незначительных изменений концентрации носителей и их подвижности. В области II типа точечного разупорядочения перовскитов:  $[V_A''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$  – например, на воздухе из соотношения характеристических чисел дефектов (табл. 3.2) следует, что равновесная концентрация носителей заряда – дырок – изменяется пропорционально  $[V_A'']^{1/2}$ . Накопление вакансий перед сдвигом должно приводить к росту  $[h^\bullet]$ , а последующее интенсивное протекание сдвига, сопровождающееся аннигиляцией вакансий, – к снижению  $[h^\bullet]$ . Именно таков характер изменения дырочной проводимости ЦС и ТС. Подвижность носителей во всех случаях снижается с ростом дефицита компонента АО в результате возрастающего рассеяния на протяженных дефектах нестехиометрии и их границах.

Представляют интерес данные об изменении электропроводности перовскитовых фаз с двусторонней областью нестехиометрии. В качестве примера на рис. 4.7 показан твердый раствор ЦТСЛ 8/5/35  $Pb_{0,88}La_{0,08}(Ti_{0,65}Zr_{0,35})O_3$ . Представлены данные по электропроводности при 700°C на воздухе, концентрации носителей – электронных дырок  $h^\bullet$  и их подвижности  $\mu$  в зависимости от соотношения катионных компонентов  $z = PbO/(TiO_2 + ZrO_2)$ . Максимальная электропроводность наблюдается в «сингулярной точке»  $z = 1 - (3/2)x$ . При отклонении от стехиометрии в сторону дефицита PbO она снижается быстрее, чем при отклонении в сторону избытка PbO. Последнее объясняется разным характером преобладающих дефектов нестехиометрии по обе стороны от стехиометрического состава.

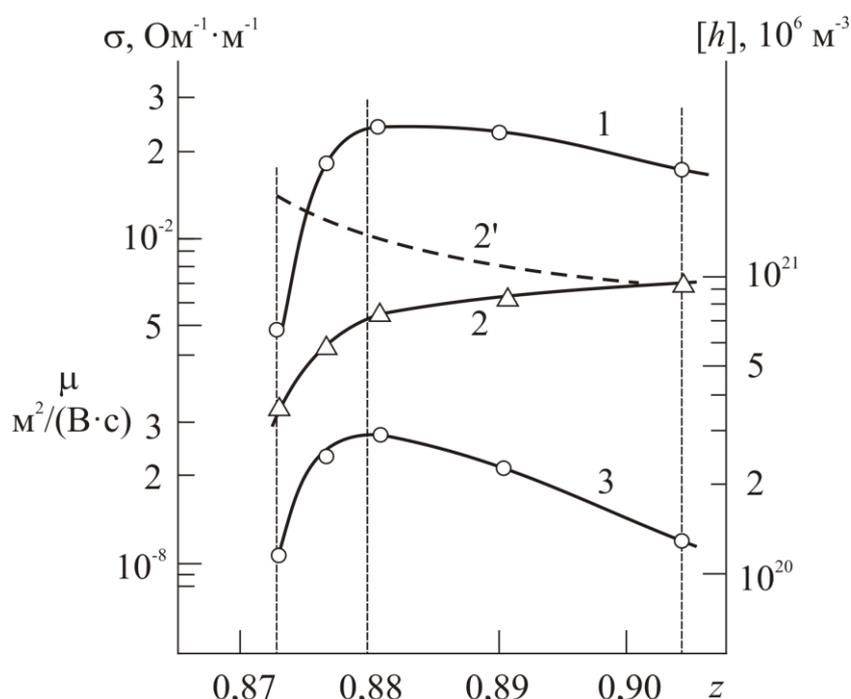


Рис. 4.7. Зависимости электропроводности  $\sigma$  (1), концентрации носителей  $[h^\bullet]$  (2 и 2') и подвижности  $\mu$  (3) от содержания  $PbO$   $z$  в ЦТСЛ 8/65/35 при 700 °С на воздухе.

Концентрация носителей отклоняется от равновесной по отношению к активности  $PbO$  в окружающей среде (пунктир 2'). Подвижность носителей снижается по обе стороны от сингулярного состава, свидетельствуя о возрастании количества рассеивающих центров. Такое поведение полностью соответствует моделям протяженных дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии.

Таким образом, значительная совокупность макроскопических экспериментальных данных несовместима с моделями точечных дефектов нестехиометрии, их ассоциатов или кластеров, но хорошо согласуется с представлениями о протяженных дефектах  $\gamma$ -нестехиометрии. В этой связи первостепенный интерес представляет применение электронной микроскопии для прямого изучения протяженных дефектов в оксидах  $A^{II}B^{IV}O_3$ .

### 4.3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТЯЖЕННЫХ ДЕФЕКТОВ

#### 4.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия как метод прямого изучения протяженных дефектов

В современной просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения имеют наибольшее значение два принципиально различных механизма формирования контраста изображения для выяснения тонкой структуры кристаллических объектов [18,19,181-191].

Фазовый контраст реализуется, когда несколько, по меньшей мере два, электронных пучка, покинув нижнюю поверхность образца, пропускаются апертурной диафрагмой в фокальной плоскости объективной линзы и интерferируют в плоскости изображения. Оптическая система микроскопа используется в этом случае для обратного преобразования – синтеза Фурье дифракционной картины с сохранением фазовой информации и позволяет получить изображения дифрагирующих атомных плоскостей. Лучшие современные приборы разрешают межплоскостные расстояния  $\sim 0,1$  нм, причем в благоприятных случаях удается регистрировать эффекты контраста от одиночных атомов.

Дифракционный контраст может формироваться только одним прошедшим (светлое поле) или дифрагированным (темное поле) электронным пучком – остальные задерживаются апертурной диафрагмой. Контраст связан с перераспределением интенсивности между прошедшим и дифрагированным пучками при изменении локальных условий дифракции. Дифракционный контраст наиболее широко применяется для изучения структурных деталей  $\geq 1,5$  нм, т.е. протяженных дефектов строения кристаллической решетки. Он позволяет получить тонкую и количественную информацию о дефектной структуре кристалла в сравнительно простых режимах работы микроскопа, не требующих использования предельного разрушения.

Анализ электронно-микроскопических изображений в режиме дифракционного контраста обычно обсуждается в рамках так называемой динамической теории дифракции электронов в кристаллах, учитывающей взаимодействие в образце дифрагированных и прошедшего в первоначальном направлении электронных пучков. Для количественного анализа особенно удобно двухлучевое приближение динамической теории, когда только одна система атомных плоскостей находится вблизи отражающего брэгговского положения. Практические двухлучевые условия дифракции удается реализовать, изменяя наклон изучаемого образца с помощью гониометрического устройства. Взаимосвязь амплитуд прошедшего ( $\psi_o$ ) и дифрагированного ( $\psi_g$ ) пучков отражается парой дифференциальных уравнений Дарвина-Хови-Уэлана:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_o}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_o} \psi_o + \frac{i\pi}{\xi_g} \psi_g \exp(2\pi i S z) \\ \frac{d\psi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \psi_o \exp(-2\pi i S z) + \frac{i\pi}{\xi_o} \psi_g \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

где  $z$  – расстояние в глубину кристалла по направлению падающего пучка;  $S$  – вектор дифракционной ошибки, модуль которого равен расстоянию в обратном пространстве отражающего узла  $\vec{g}$  до сферы Эвальда параллельно оси  $z$ ;  $\xi_0$  и  $\xi_g$  – экстинкционная длина для проходящего и дифрагированного пучка соответственно; на расстоянии  $\xi_g$  интенсивность дифрагированного пучка в кристалле нарастает от нуля до максимального значения, а затем снова снижается до нуля (обратно этому изменяется интенсивность прошедшего пучка).

Уравнения (4.28) показывают, что для совершенного кристалла эффекты дифракционного контраста могут возникнуть в связи с изменениями толщины образца (толщинные контуры) или дифракционной ошибки  $S$  (изгибные экстинкционные и изгибные контуры, изгибные центры).

Дефект в кристалле связан с характерным для него полем  $\vec{R}(x, y, z)$  смещений атомов из их регулярных положений в совершенном кристалле. Для несовершенного кристалла уравнения Дарвина-Хови-Уэлана приобретают следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(2\pi i S z + 2\pi i \vec{g} \vec{R}) \\ \frac{d\psi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \psi_0 \exp(-2\pi i S z - 2\pi i \vec{g} \vec{R}) + \frac{i\pi}{\xi_0} \psi_g \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

Это означает, что с полем искажений вокруг дефекта связан фазовый фактор  $\exp(-i\alpha)$ , где  $\alpha = 2\pi \vec{g} \vec{R}$ , налагаемый на рассеяние совершенным кристаллом. Условие невидимости дефекта определяется равенством фазового множителя действительной единице, т.е. равенством

$$\vec{g} \vec{R} = n, \quad \text{где } n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.30)$$

Добившись экспериментально погасания изображения дефекта для трех некопланарных векторов  $\vec{g}$  действующих отражений, можно однозначно определить вектор  $\vec{R}$  и тем самым — строение исследуемого дефекта.

Прямое использование критерия погасания дифракционного изображения, несмотря на его простоту, во многих случаях наталкивается на трудности как чисто экспериментального, так и принципиального кристаллографического характера. Последние связаны с тем, что в анизотропных кристаллах или в случае, когда вектор  $\vec{R}$  не составляет простую

дробь от тождественной трансляции, полностью погасить изображение дефекта вообще не удается.

В связи с этим для распознавания дефектов разного типа большое значение имеют анализ характерных особенностей дифракционного контраста, сопоставление светопольных (СП) и темнопольных (ТП) изображений, кристаллографический анализ, анализ морфологии дефектов и т.д.

Линейные несовершенства (дислокации) достаточно просто распознать по их морфологии.

Наклонные (к падающему пучку) плоские несовершенства дают характерный полосчатый контраст, в соответствии с особенностями которого их можно разделить на следующие категории:

1) трансляционные или  $\alpha$ -границы, разделяющие две части кристалла, одна из которых смещена относительно другой на постоянный вектор смещения  $\vec{R}$  без нарушения взаимной ориентации частей;

2) двойниковые или  $\delta$ -границы, разделяющие ориентационные варианты, т.е. части кристалла, различающиеся по своей ориентации;

3) инверсионные границы.

Трансляционные границы характеризуются постоянством фазового множителя  $\alpha = 2\pi \vec{g}\vec{R}$ , что и объясняет их название. Полосчатый контраст на  $\alpha$ -границах имеет следующие важнейшие особенности: а) чередование полос на СП изображении симметрично, а на ТП — асимметрично; б) при увеличении толщины образца новые полосы возникают "вилкованием" в центре изображения.

Особый случай составляют трансляционные границы при  $\alpha = \pi$ . Для  $\pi$ -границ новые полосы возникают при увеличении толщины образца вблизи края, а не в центре изображения. СП и ТП изображения взаимно дополнительны по отношению к фону, имеются и другие отличительные признаки.

Полосчатый контраст на  $\delta$ -границах симметричен в ТП и асимметричен в СП (обратно по отношению к  $\alpha$ -полосам), но главным их признаком является различный контраст на разделенных границами доменах, поскольку вследствие разориентации эффективность дифракционного процесса в них различна.

Используя эти и другие особенности контраста, можно определить характер дефекта по особенностям его изображения и известным условиям дифракции на образце, устанавливаемым по электронограмме.

Примерами плоских несовершенств являются дефекты упаковки, антифазные границы, границы двойников, блоков и зерен, поверхности раздела фаз, границы доменов, возникающие при химическом, магнитном или электрическом упорядочении, и т.д.

#### 4.3.2. Наблюдения протяженных дефектов в ЦТС

Количество и характер протяженных дефектов, наблюдавшихся в кристаллах ТС, ЦС, и ЦТС, зависят от их предыстории, особенно – от характера предшествующей термообработки.

Исследования [100,178,179,192,193] методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) проведены на монокристаллических образцах перовскитов, выращенных из расплава с фторидом калия KF. Тонкие, просвечиваемые электронным пучком фрагменты получали расколом кристаллов по плоскостям спайности остро заточенным лезвием, а также осторожным растиранием в агатовой ступке. Такие фрагменты помещали на медную предметную сеточку и устанавливали в гониометрическое устройство микроскопа.

В табл. 4.1 приведены значения экстинкционных длин различных действующих отражений для основных сегнетоэлектрических перовскитов, рассчитанные по формуле [190,191]

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g} \quad (4.31)$$

где  $V_c$  – объем элементарной ячейки,  $\theta$  – брэггльвский угол,  $\lambda$  – длина дебройлевской волны электронов,  $F_g$  – структурный фактор элементарной ячейки, который рассчитывали по табличным значениям [190] атомных амплитуд рассеяния  $f(\theta)$ .

Из анализа величин фазовых углов для различных действующих отражений (табл.4.2) следует, что ПКС с теоретическим вектором сдвига  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  должны создавать контраст, характерных для  $\pi$ -границ. Это же справедливо и для других трансляционных несовершенств с половинным (по отношению к вектору решетки) вектором смещения: дефектов упаковки (антифазных границ)  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{1\bar{1}0\}$  и  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle \{1\bar{1}1\}$ . Предполагаемые дефекты упаковки с вектором сдвига  $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$  создают в большинстве рефлексов полосчатый контраст  $\alpha$ -типа. Сегнетоэлектрические доменные границы создают контраст  $\delta$ -типа.

Таблица 4.1. Экстинкционные длины  $\xi_g$  сегнетоэлектрических перовскитов при ускоряющем напряжении 200 кВ

Отражение $\bar{g} = \{hkl\}$	Структурный фактор линейная комбинация амплитуд	$F_g$ как атомных	$\xi_g$ , нм		
			ТБ	ТС	ЦС
100	A – B – O		365	165	420
110	A + B – O		65	53	50
111	A – B + 3O		80	65	90
200	A + B + 3O		38	34	34
210	A – B – O		300	155	340
211	A + B – O		60	50	47
220	A + B + 3O		37	33	33
221	A – B – O		310	150	330
300	A – B – O		310	150	330

**Дислокации.** Дислокации, наряду с сегнетоэлектрическими доменными границами, составляют наиболее часто наблюдаемые детали микроструктуры сегнетоэлектрических перовскитов. Средняя плотность дислокаций составляет обычно  $10^7 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ .

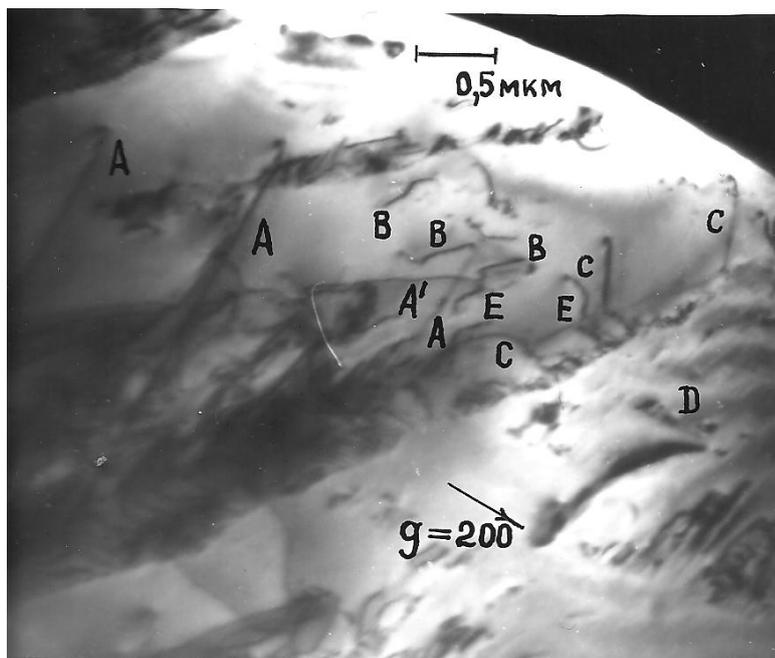


Рис. 4.8. Дислокационное скольжение по нескольким кристаллографическим системам в кристалле  $\text{PbTiO}_3$ , закаленном от  $700^\circ\text{C}$ .

Таблица 4.2. Фазовые углы (главные значения)  $\alpha = 2\pi\vec{g} \cdot \vec{R}$ , создаваемые планарным дефектом с вектором сдвига  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$  в различных действующих отражениях  $\vec{g}$

$\vec{g}$	$\alpha$	$\vec{g}$	$\alpha$	$\vec{g}$	$\alpha$
100	$\pi$	{111}	0	{220}	0
010	$\pi$	{200}	0	221	0
001	0	210	$\pi$	212	$\pi$
110	0	201	0	300	$\pi$
101	$\pi$	012	$\pi$	003	0
011	$\pi$	021	0	{311}	0

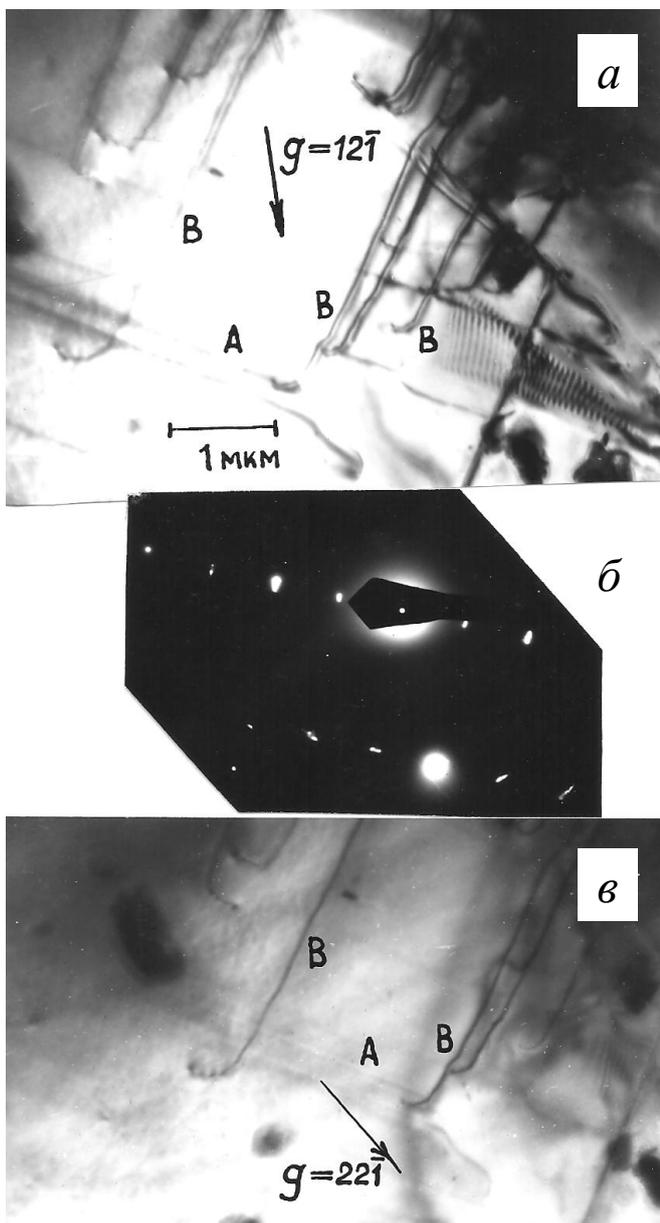


Рис. 4.9. Прямолинейные дислокации в кристалле  $\text{PbTiO}_3$ : а – светлое поле (СП) в действующем отражении  $(12\bar{1})$ ; б – микродифракция с участка А; в – СП в рефлексе  $(221)$ .

На рис. 4.8 показана дислокационная структура в кристалле титаната свинца, закаленного после термообработки при  $700^\circ\text{C}$ . Дислокации распределены по отдельным плоскостям различной кристаллографической ориентации, являющимися, очевидно, плоскостями их скольжения. Видны длинные прямолинейные дислокации вдоль направлений  $[010]$  (А) и  $[210]$  (А') в плоскостях  $(001)$ , наклонные дислокации, скользящие в плоскостях  $(112)$  (В) и  $(1\bar{1}2)$  (С), вертикальные дислокации в плоскости  $(010)$  (Д). Взаимодействие пересекающихся

дислокаций, принадлежащих к различным системам скольжения, приводит к образованию узлов, наблюдаемых в точке E. Снимок показывает, что в кристалле действовало несколько систем дислокационного скольжения.

На рис. 4.9 видны прямолинейные дислокации в направлениях  $[100]$  (A) и  $(0\bar{2}1)$  (B). Дислокации A видимы в отражениях  $\vec{g} = (12\bar{1})$  и  $(32\bar{1})$ , невидимы в отражении  $(22\bar{1})$ . Дислокации B дают двойной контраст в отражении  $\vec{g} = (12\bar{1})$ , одиночный контраст в рефлексах  $(22\bar{1})$  и  $(32\bar{1})$  и невидимы при  $\vec{g} = (1\bar{3}1)$ . Используя известные критерии отсутствия  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  и двойного контраста  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 2$ , находим, что дифракционные условия согласуются со следующими направлениями векторов Бюргерса: на дислокациях A  $\vec{b} = (1\bar{1}0)$ , на дислокациях B  $\vec{b} = (10\bar{1})$ .

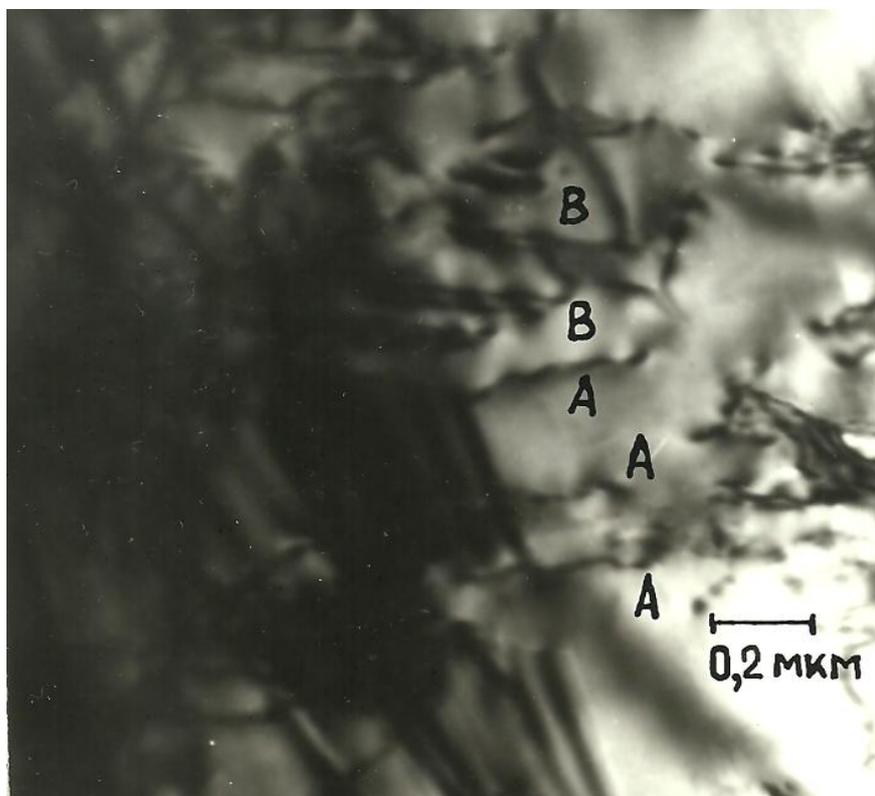


Рис. 4.10. Наклонные дислокации с осциллирующим контрастом и сегнетоэлектрическая доменная стенка в кристалле  $\text{RbTiO}_3$ .

На рис. 4.10 видны наклонные дислокации с характерным осциллирующим контрастом в кристаллографических плоскостях  $(10\bar{1})$  (A) и  $(011)$  (B). Наблюдаются пары дислокаций одного знака, различаемые по

особенностям преломления контраста. На этом же снимке видна доменная стенка ориентации  $\{110\}$ , создающая полосчатый контраст  $\delta$ -типа. Следует обратить внимание, что расположение границы, в том числе наблюдаемой на ней ступеньки, определяется плоскими скоплениями дислокаций, играющих роль стопоров доменной стенки.

Следы интенсивного скольжения в плоскостях  $\{001\}$  кристалла цирконата свинца видны на рис. 4.11. Толщинные экстинкционные контуры испытывают сильное преломление на следах скольжения, что указывает на заметную взаимную разориентацию разделяемых ими частей кристалла. Об этом же свидетельствует расщепление рефлексов на картине микродифракции. Разориентация кристаллических блоков и наличие полос сброса (почти перпендикулярных следам скольжения) являются результатом скольжения значительного количества дислокаций.

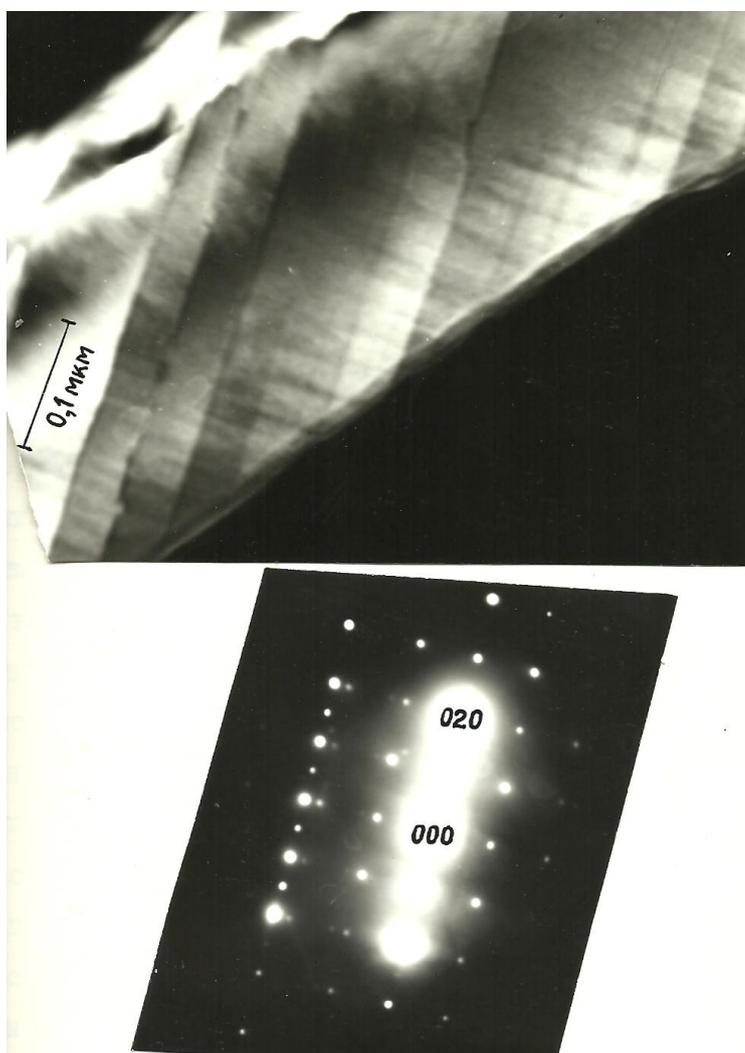


Рис. 4.11. Следы скольжения в плоскостях  $(001)$  и полосы сброса в кристалле  $\text{PbZrO}_3$ .

Таким образом, в изученных кристаллах перовскитовых оксидов наблюдаются дислокации, скользящие в кристаллографических плоскостях типа  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  и  $\{112\}$ . Скольжение в плотноупакованных плоскостях  $\{111\}$ , образуемых совместно крупными ионами А и О, не наблюдается.

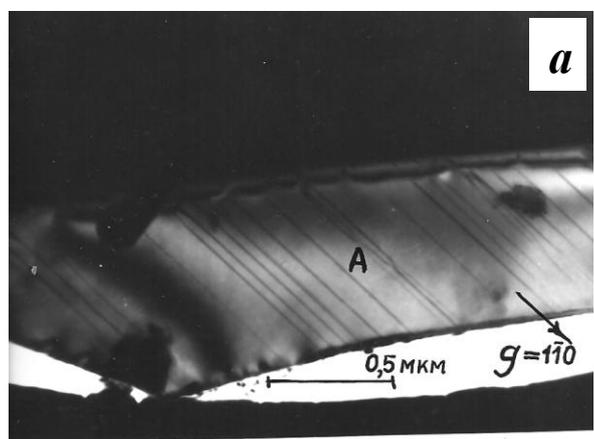
Это не соответствует простым соображениям о механизме пластической деформации, основанным на анализе величин барьеров Пайерлса и предсказывающим легкое скольжение в плотноупакованных плоскостях (111).

Обратим внимание, что во всех обнаруженных плоскостях скольжения ряды одинаково заряженных ионов простираются вдоль направлений  $\langle 011 \rangle$ . Это свидетельствует о возможности расщепления дислокаций с вектором Бюргерса в указанном направлении на частичные (половинные):

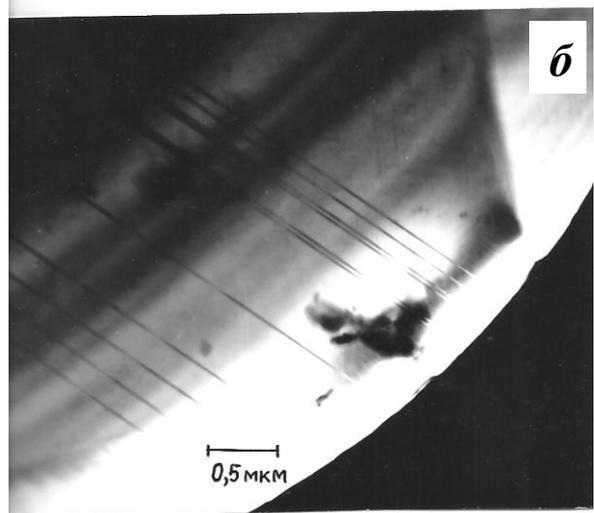
$$\langle 011 \rangle = \frac{1}{2} \langle 011 \rangle + \frac{1}{2} \langle 011 \rangle \quad (4.31)$$

Во всех случаях, когда из экспериментальных условий дифракционного контраста удавалось получить количественную информацию, направление

вектора Бюргерса дислокаций соответствовало  $\langle 110 \rangle$ .



**Планарные кристаллографические несовершенства.** Количество и структура планарных несовершенств зависят от их предыстории и, прежде всего, характера предшествующей термообработки. Замечено увеличение числа планарных дефектов с увеличением нестехиометрического дефицита РbО.



В исходных монокристаллах, выращенных из расплава с КF, часто наблюдают плоские дефекты в габитусных плоскостях (110). На рис. 4.12 такие дефекты видны "в торец" (а) или под небольшим наклоном (б). Трансформация формы дефектов при изменении наклона образца в гониометре доказывает их плоскостной характер и

Рис. 4.12. Планарные дефекты в плоскостях (110) монокристалла  $\text{PbZrO}_3$ .

позволяет точно определить кристаллографическую ориентацию. На изображениях наклонных дефектов возникает полосчатый контраст  $\pi$ -типа. Толщинные контуры не преломляются в местах пересечения дефектов. Все это показывает, что последние представляют собой трансляционные границы с вектором смещения, отличным от полного вектора решетки.

Вектор действующего отражения,  $g = (110)$ , лежит (в обратном пространстве) параллельно габитусной плоскости дефектов.

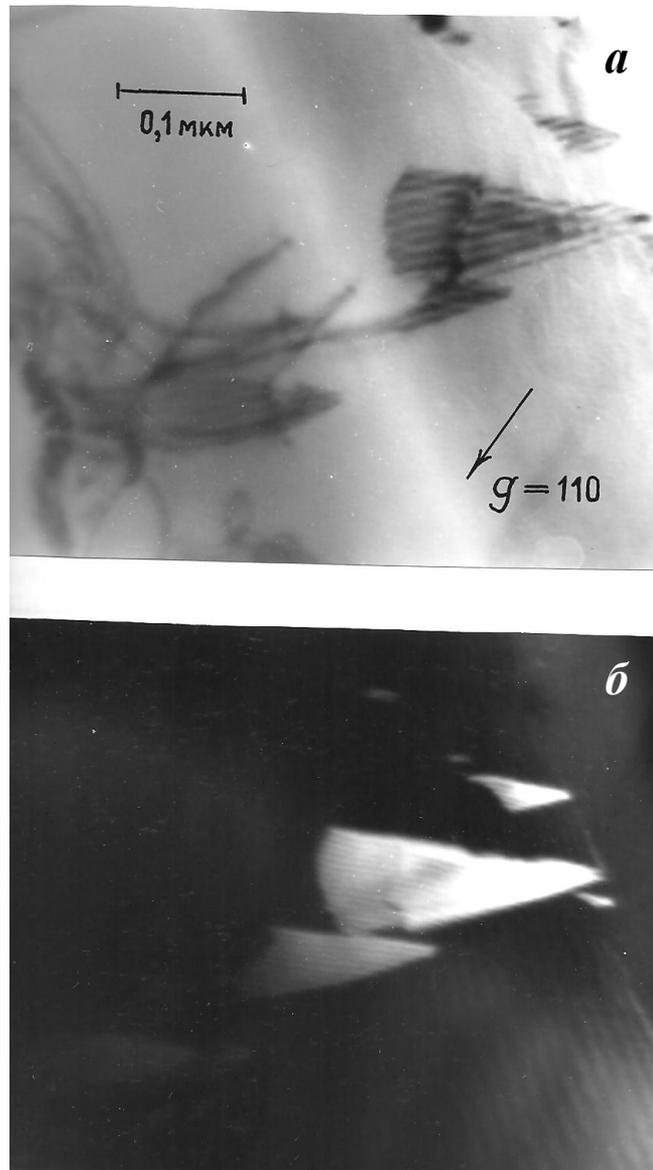


Рис. 4.13 Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения наклонных плоских дефектов треугольной формы в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  после термообработки при  $700^\circ\text{C}$ .

Последнее означает, что для выполнения условия видимости дефекта вектор смещения  $\mathbf{R}$  на нем должен иметь ненулевую составляющую в плоскости дефекта. Если весь вектор смещения лежит в этой плоскости, то дефект не изменяет стехиометрию кристалла. Нестехиометрию вызывают лишь те участки дефектов (А), где их ориентация отклоняется от (110). Если же вектор  $\mathbf{R}$  имеет ненулевую составляющую вдоль нормали [110], дефекты создают отклонения от стехиометрии по всей протяженности их основной ориентации.

На рис. 4.13 видны плоские треугольные дефекты в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  после осторожной термообработки при  $700^\circ\text{C}$  и контролируемом  $p(\text{PbO})$ . На дефектах проявляется полосчатый контраст  $\pi$ -типа: новые экстинкционные полосы возникают при изменении толщины образца не из центра, а от границы дефекта; контраст полос в светлом и темном полях взаимно дополнителен.

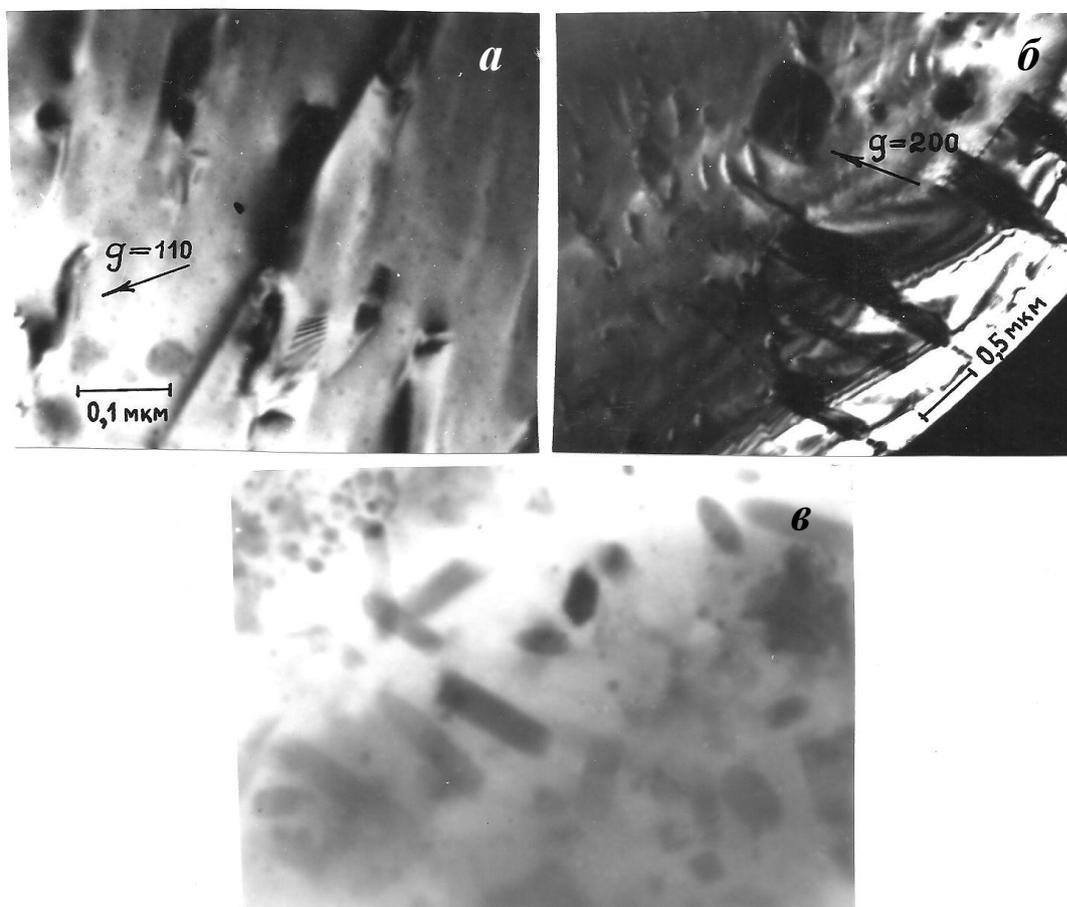


Рис. 4.14. Планарные дефекты неправильной формы в  $\text{PbTiO}_3$  после нагрева на воздухе до  $750^\circ\text{C}$  (а и б) и плоские дефекты различной ориентации в монокристалле  $\text{BaTiO}_3$  (в).

Изменяя дифракционные условия формирования контраста, наблюдали, что дефекты видимы при действующих отражениях  $\bar{g} = (210)$ ,  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$  и невидимы в рефлексах  $(200)$  и  $(1\bar{3}0)$ . Наиболее простой вектор смещения, удовлетворяющий указанным экспериментальным условиям дифракционного контраста и условию погасания,  $\vec{R} = 1/2 [1\bar{1}0]$ . Из геометрического анализа следует, что дефекты лежат в плоскости  $(h0l)$ , где  $h/l \geq 3$ . Следовательно, вектор смещения не лежит в плоскости дефекта и последний представляет собой неконсервативную трансляционную границу, связанную с нестехиометрией. Планарный дефект  $1/2 [1\bar{1}0] (h0l)$  следует, очевидно, идентифицировать как плоскость кристаллографического сдвига, описанную в разделе 4.1.

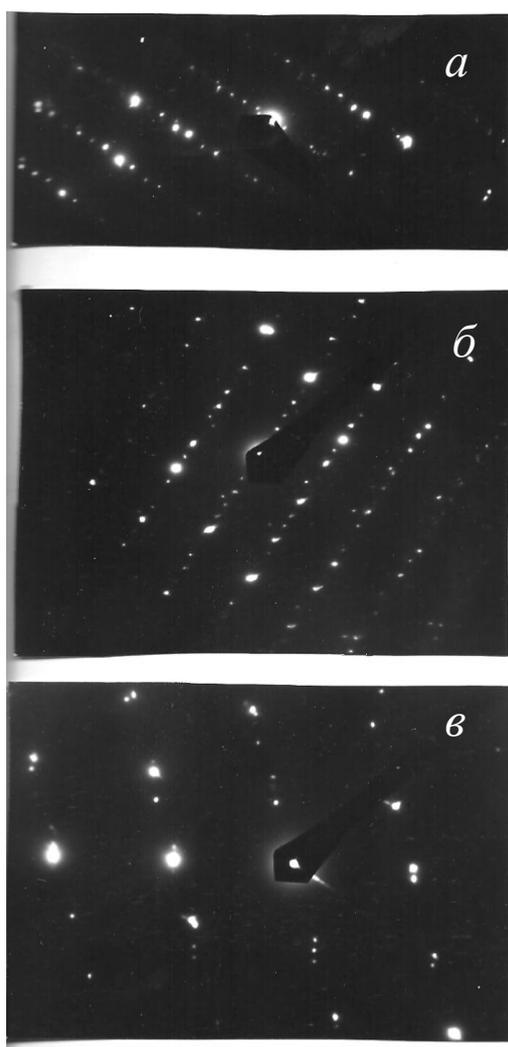


Рис. 4.15. Примеры сверхструктурных отражений и тяжелой на картинах микродифракции  $\text{RbTiO}_3$ .

В образцах свинецсодержащих перовскитов, подвергавшихся термообработке в более жестких условиях, когда нестехиометрия кристаллов изменяется в неравновесных условиях, часто наблюдают планарные несовершенства неправильной формы (рис. 4.14, *a* и *б*). Количество таких дефектов возрастает по мере увеличения интенсивности термообработки и нестехиометрии кристаллов вследствие потери  $\text{PbO}$ , что подтверждает их взаимосвязь с нестехиометрией. В монокристаллических образцах  $\text{BaTiO}_3$  также наблюдаются хаотически распределенные по разным кристаллографическим плоскостям плоские дефекты. Эти дефекты иногда имеют правильную геометрическую форму, например, гексагональную (рис. 4.14*в*), и, видимо, образуются еще в процессе роста кристаллов.

Характерная особенность микроструктуры кристаллов ТС, ЦС и ЦТС, в которых нестехиометрический дефицит

PbO создавался в процессе длительной термообработки в более равновесных условиях, при контролируемом  $P_{\text{PbO}}$ , состоит в появлении малых областей – микродоменов с упорядочивающимися планарными дефектами. На микроэлектроннограммах различные стадии упорядочения плоских дефектов проявляются в появлении "тяжей", свидетельствующих, что дефекты ориентированы параллельно друг другу, но на статистически распределенных расстояниях, и рядов сверхструктурных рефлексов, показывающих, что плоские дефекты упорядочены и по ориентации, и по взаимному расстоянию (рис. 4.15).

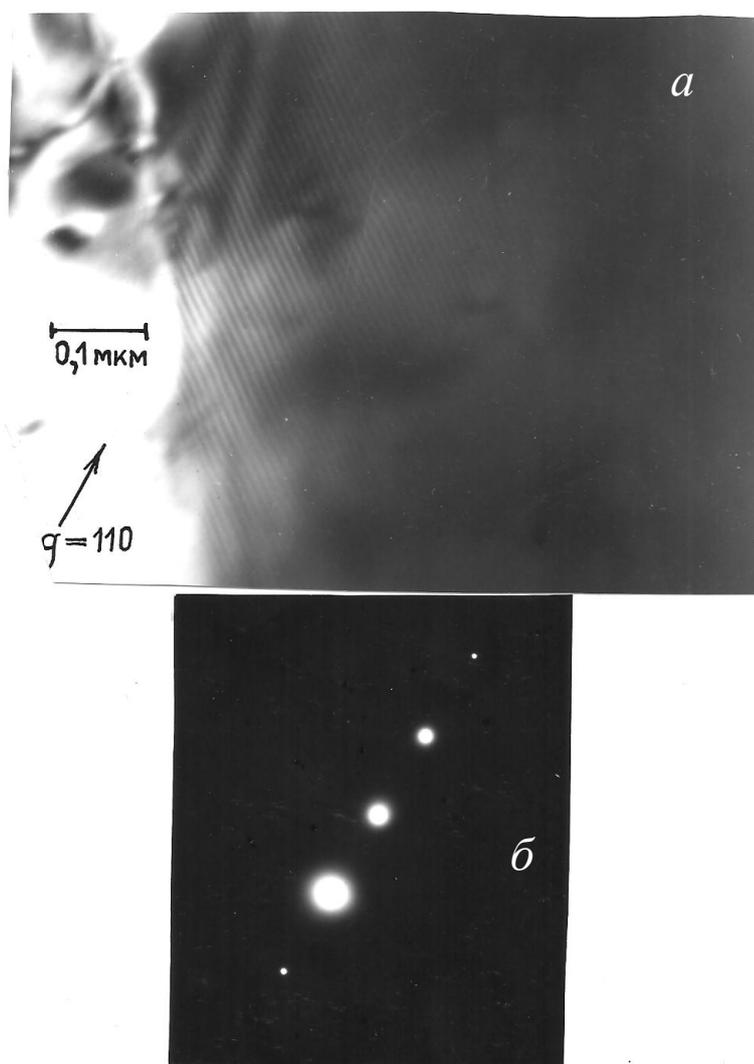


Рис. 4.16. Микрообласть (домен) в кристалле  $\text{PbTiO}_3$  с локальным упорядочением плоских дефектов.

Прямые изображения доменов с локально упорядоченными дефектными плоскостями показаны на рис. 4.16, где они видны "в торец" при ориентации, параллельной падающему пучку (рис. 4.16). Контраст на изображении

упорядоченных дефектов исчезает при наклоне на несколько угловых градусов относительно указанного положения. Это объясняется тем, что на изображении стопки наклонных плоских несовершенств каждая пара границ  $\pi$ -типа взаимно "гасит" дифракционный контраст. Указанное обстоятельство позволяет достаточно просто отличать изображения упорядочивающихся плоских дефектов от муаровых узоров (как правило, волнистых), часто наблюдаемых в кристаллах ОСП на перекрывающихся сегнетоэлектрических доменах. Отличие от муарового узора доказывается также отсутствием каких-либо следов двойной дифракции на микроэлектронограммах и ориентацией параллельных полос относительно вектора действующего отражения.

Таким образом, прямые наблюдения методами ТЭМ подтверждают наличие протяженных кристаллографических дефектов, обуславливающих нестехиометрию ЦС, ТС и ЦТС по  $PbO$ , в том числе дефектов, которые можно идентифицировать как плоскости кристаллографического сдвига. Распределение протяженных дефектов в образцах характеризуется значительной неупорядоченностью. Это проявляется в наблюдении плоских несовершенств различной кристаллографической ориентации, различной, и зачастую неправильной, формы. Наблюдаемые процессы локального упорядочения обычно далеки от завершения: расстояния между дефектами распределяются статистически, не всегда они и упорядоченно ориентированы.

Все это показывает, что в случае свинецсодержащих перовскитов, как правило, имеют дело с еще неравновесными структурами протяженных дефектов нестехиометрии. Неравновесность кристаллов ЦТС, нестехиометричных по  $PbO$ , обнаруживается и в макроскопических опытах, например, по гистерезису на зависимостях состав – давление  $PbO$  (рис. 2.6). Электронно-микроскопические исследования позволяют понять природу такой неравновесности последняя определяется неполным упорядочением протяженных дефектов, так как в реальных условиях чрезвычайно сложно поддерживать равновесное давление  $PbO$  в течение достаточно длительного времени.

## 5. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА

В зависимости от условий получения и легирующих примесей можно получить образцы титаната бария (ТБ) с *n*- и *p*-типом проводимости, в том числе и с достаточно высокой полупроводниковой проводимостью *n*-типа: до  $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при комнатных температурах [194,195]. При 50–150 °С хорошо проводящие образцы ТБ *n*-типа характеризуются холловской подвижностью  $\mu_e = (2-5) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [25,196], что совпадает с результатами измерений дрейфовой подвижности. С ростом температуры подвижность электронов снижается по закону  $\mu_e \cong 0,01\text{T}^{-1}$ , принимая значения  $(1-2) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 800–1200°С [25,28]. Образцы *p*-типа имеют еще более низкую подвижность:  $\mu_h = (1-2) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [25].

### 5.1. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА

Природа переноса электрического заряда в сегнетоэлектрических оксидах со структурой перовскита (ОСП) изучена достаточно полно.

Основные носители электрического заряда в ТБ – электроны или электронные дырки (но не ионы) как при низких, так и при высоких температурах [194,195]. Проводимости однородных монокристаллов и поликристаллических образцов значительно различаются при низких температурах (особенно ниже температуры Кюри), но выше  $\sim 500^\circ\text{C}$  они одинаковы не только по характеру, но и по величине [194-198]. Это прямо свидетельствует о том, что при высоких температурах проводимость поликристаллического ТБ определяется главным образом объемными свойствами, а не границами кристаллитов.

Низкая подвижность ( $\mu < 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}) = 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) и наличие характерного пика оптического поглощения в ближней ИК области свидетельствует, по мнению многих исследователей, о переносе заряда в ТБ поляронами малого радиуса [195,199]. Скорее всего подвижность порядка  $(2-5) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  лежит на границе применимости зонной и поляронной теории. Эти противоречия могут быть сняты, если учесть корреляционный

характер прыжков малых поляронов в кристаллах с недостаточно сильным электрон-фононным взаимодействием ( $\gamma < 10$ ) [200].

Высокотемпературная переменноточковая проводимость поликристаллических твердых растворов ЦТС также как и поликристаллического ТБ, определяется объемными свойствами кристаллитов и мало чувствительна к состоянию межкристаллитных границ [115-117,201-204]. Из линейности вольт-амперных характеристик, а также из совпадения результатов измерений двух- и четырехзондовыми методами следует, что контактные эффекты, например, образование запорных слоев, отсутствуют при использовании как серебряных, так и платиновых электродов.

При высоких температурах не наблюдается сколько-нибудь существенная частотная зависимость (дисперсия) проводимости на частотах до 200 кГц. Отсюда следует, что неоднородности, связанные с межзеренными границами, не оказывают заметного влияния на проводимость при высоких температурах. Этот вывод подтверждается близостью значений проводимости для моно- и поликристаллических образцов.

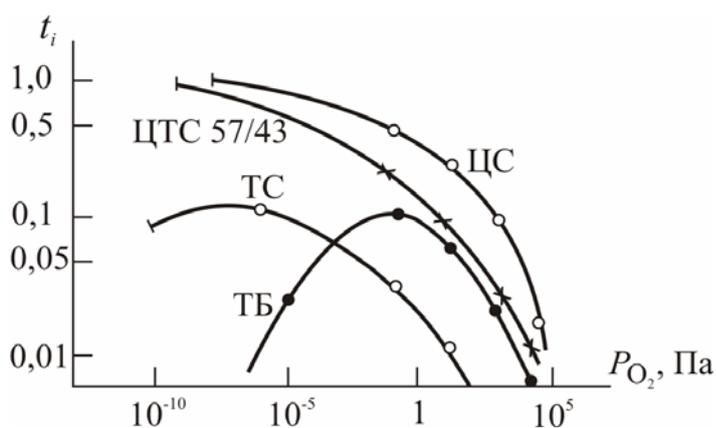


Рис.5.1. Ионные числа переноса в ЦС, ТС и ЦТС 57/43 при 950 °С и в ТБ при 900 °С.

Как следует из результатов измерений термоЭДС, образцы ЦТС сохраняют  $p$ -тип проводимости вплоть до низкокислородной границы, что является следствием нестехиометрического избытка кислорода в этих оксидах во всем диапазоне  $P_{O_2}$ .

При высоких температурах и пониженных  $P_{O_2}$  ионы дают заметный вклад в проводимость

ЦТС. Это видно из ионных чисел переноса  $t_i$ , показанных на рис. 5.1. Наименьшим вкладом ионов в проводимость характеризуется ТС, у которого величина  $t_i$  сопоставима с ТБ. В твердых растворах  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$  доля ионной проводимости возрастает при снижении  $x$  и максимальна у ЦС. Экспериментально ионные числа переноса измеряют весовым методом Тубандта или методом ЭДС гальванических концентрационных ячеек. Числа переноса ионов можно также рассчитать по известным коэффициентам

диффузии. Например, при малой величине  $t_i$  и доминирующей электронной (дырочной) проводимости

$$t_i \cong \frac{\sigma_{\text{ион}}}{\sigma_{\text{эл}}} = \frac{zN_u\mu_u}{[h^\bullet]\mu_h} \quad (5.1)$$

где  $\sigma_{\text{ион}}$  и  $\sigma_{\text{эл}}$  – ионная и электронная составляющие электропроводности;  $z$  – кратность формального заряда иона;  $N_u$  – концентрация иона;  $[h^\bullet]$  – концентрация электронных дырок;  $\mu_u$  и  $\mu_h$  – подвижности соответственно ионов и дырок.

Используя соотношение Нернста – Эйнштейна

$$\frac{\mu_u}{D_u} = \frac{ze}{kT} \quad (5.2)$$

где  $D_u$  – коэффициент диффузии иона;  $e$  – элементарный заряд (заряд электрона), находим

$$t_i = \frac{z^2 e^2 N_u D_u}{\sigma_{\text{эл}} kT} \quad (5.3)$$

На рис. 5.2 изображены температурные зависимости концентрации основных носителей – электронных дырок – и величины  $\mu$  их дрейфовой подвижности. Величины  $[h^\bullet]$  и  $\mu$  рассчитаны из совместных измерений электропроводности и термо-э.д.с.. Прежде всего

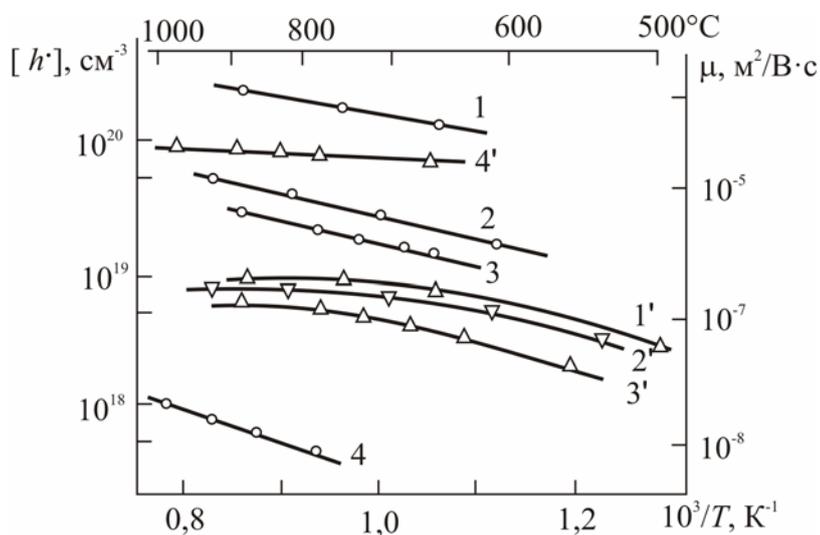


Рис.5.2. Температурные зависимости концентрации носителей – дырок (1–4) и их подвижности (1' – 4') в образцах ТС (1), ЦТС 47/53 (2), ЦС (3) и ТБ (4). Газовая среда – воздух.

обращает на себя внимание очень низкая подвижность носителей: в ТБ  $p$ -типа она на один порядок, а у свинецсодержащих перовскитов – на два порядка величины ниже, чем у полупроводникового ТБ  $n$ -типа. При столь малой подвижности значительно вероятнее перенос заряда активируемыми скачками поляронов. Об этом свидетельствует и активационный рост подвижности

с температурой. Если температурная зависимость концентрации основных

носителей в изученном интервале строго экспоненциальна, подвижность растет с температурой несколько медленнее (кажущееся снижение активации). Однако если учесть, что в теории поляронов малого радиуса подвижность связана с температурой выражением

$$\mu = \frac{ea^2}{\hbar} \frac{I^2}{2kT} \left( \frac{\pi}{kTE_\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_\mu}{kT}\right) \quad (5.4)$$

в котором, кроме экспоненциального, есть и степенной фактор  $T^{-3/2}$ , то найденные зависимости подвижности в широком интервале температур соответствуют постоянной энергии активации подвижности  $E_\mu$ . (Здесь  $a$  – кратчайшее расстояние между узлами локализации носителей,  $I$  – интеграл перекрытия для этого расстояния,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана).

Условия применимости теории поляронов малого радиуса (ПМР) определяются критериями

$$\eta_1 = \frac{I}{E_\mu} \ll 1, \eta_3 = \frac{I^2}{E_\mu kT} \ll 1, \gamma = \frac{E_b}{\hbar\omega_0} \gg 1 \quad (5.5)$$

к которым следует добавить условие неадиабатичности поляронов

$$\eta_2 = \frac{I^2}{\hbar\omega_0 (E_\mu kT)^{1/2}} < 1 \quad (5.6)$$

Здесь  $E_b = 2E_\mu$  – энергия связи полярона;  $\gamma$  – константа электрон-фононного взаимодействия;  $\omega_0$  – предельная частота продольных оптических колебаний.

Результаты расчета безразмерных параметров  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  и  $\gamma$  приведены в табл. 5.1. Интеграл перекрытия  $I$  рассчитывали по экспериментальным значениям подвижности с помощью выражения (5.4). Согласующиеся значения частоты  $\omega_0$  были получены оценкой по температуре Дебая  $\theta_D$

$$\hbar\omega_0 \approx k\theta_D \quad (5.7)$$

и по величинам скоростей продольных  $V_e$  и поперечных  $V_t$  акустических колебаний

$$\omega_0 = 2\pi \left( \frac{9}{4\pi} \frac{N}{V} \frac{V_e^3 V_t^3}{V_e^3 + V_t^3} \right)^{1/3} \quad (5.8)$$

где  $\frac{N}{V}$  – объемная плотность всех атомов вещества.

Таблица 5.1. Характеристики процесса высокотемпературной проводимости оксидов перовскитового семейства

Оксид	Энергии активации, эВ		Параметры теории ПМР						
	образования носителей $E_h$	подвижности $E_u$	Энергия связи $E_b$	Предельная частота $\omega_0 \cdot 10^{13}, \text{с}^{-1}$	Интеграл перекрытия $I, \text{эВ}$	$\gamma$	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$
ТС	0,28	0,30	0,60	4,3	0,023	21	0,077	0,115	0,020
ЦТС 47/53	0,42	0,32	0,64	4,8	0,034	20	0,106	0,22	0,042
ЦС	0,40	0,41	0,82	5,2	0,024	24	0,059	0,09	0,016
ТБ <i>p</i> -типа	0,46	0,26	0,52	7,5	0,063	10,5	0,24	0,57	0,18
ТБ <i>n</i> -типа	–	0,023	0,046	7,5	0,015	0,015	0,65	0,11	0,11

Из сопоставления результатов расчетов видно, что в свинецсодержащих перовскитах условия переноса заряда полностью соответствуют теории неадиабатических ПМР. В этом отношении ситуация здесь гораздо определеннее, чем у полупроводникового ТБ, находящегося на границе областей применимости зонной теории и теории ПМР. У свинецсодержащих ОСП больше значение константы электрон-фононного взаимодействия  $\gamma$  и меньше значения параметров  $\eta_1$  и  $\eta_3$ . ТБ с проводимостью *p*-типа занимает промежуточное положение. С химической точки зрения, возрастание вероятности образования поляронов при переходе от ТБ к свинецсодержащим перовскитам определяется значительно большей поляризуемостью ионов свинца по сравнению с ионами бария.

Физическую природу подвижностей носителей важно учитывать при расчетах концентрации носителей по измеренным электрокинетическим свойствам. В зонной модели взаимосвязь между дифференциальной термо-э.д.с. (коэффициентом Зеебека) и концентрацией основных носителей  $e'$  или  $h^*$  выражается формулой Н.Л.Писаренко

$$\alpha = \frac{k}{e} \left( r + 5/2 + \ln \frac{N_c}{[e']} \right) \quad (5.9)$$

где плотность состояний в валентной зоне

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_c^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.10)$$

Здесь  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона;  $r$  – параметр, определяемый преобладающим механизмом рассеяния носителей,  $-1,5 < r < 1,5$ ;

$m_c^*$  – эффективная масса плотности состояний в валентной зоне;  $T$  – абсолютная температура;  $h$  – постоянная Планка.

В модели перескакивающего полярона взаимосвязь  $\alpha$  и  $[e']$  определяется формулой Морина [199]:

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{N_c}{[e']} \quad (5.11)$$

причем плотность состояний  $N_c$  в этом случае равна числу (в единице объема) узлов, около которых локализуются носители (для электронов в ТБ это, видимо, узлы  $T_i$ ,  $N_c = 1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ).

## 5.2. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И ЛЕГИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Полупроводниковые свойства ТБ и ЦТС сильно зависят от нестехиометрии, характера и количества легирующих примесей.

Таблица 5.2. Тип и энергии активации электропроводности образцов титаната бария

Легирующие примеси	Условия измерения		Тип проводимости	Энергия активации, эВ
	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{O}_2}, \text{Па}$		
Нелегированные	1200	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,2
	1000	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	0,8
	800	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	0,75
	1200	10	$n$	0,70
	1200	$1 \cdot 10^{-3}$	$n$	0,25
	1200	$1 \cdot 10^{-7}$	$n$	0,15
	1200	$1 \cdot 10^{-10}$	$n$	0,10
1 ат.% La (донор)	1200	$2,1 \cdot 10^4$	$n$	0,20
	1200	1·10	$n$	0,12
	1200	$1 \cdot 10^{-7}$	$n$	0,10
0,5 ат.% Fe (акцептор)	1200	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,10
	1200	1·10	$p$	0,80
	1200	$1 \cdot 10^{-3}$	$n$	0,80
	1200	$1 \cdot 10^{-7}$	$n$	0,70
	1200	$1 \cdot 10^{-10}$	$n$	0,30

В табл. 5.2 и 5.3 приведены сведения по типу и энергиям активации электропроводности ТБ и ЦТС в области комнатных и умеренно высоких температур.

Таблица 5.3. Тип и энергия активации проводимости цирконата-титаната свинца

Легирующие примеси	Условия измерения		Тип проводимости	Энергия активации $E_{\sigma}$ , эВ
	$T$ , °С	$P_{O_2}$ , Па		
Нелегированные	1100	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,2
То же	900	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,05
То же	900	$1 \cdot 10^2$	$p$	1,15
1 ат.% Zr (донор)	1100	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,35
1 ат.% Nb (донор)	1100	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	1,26
0,5 ат.% Fe (акцептор)	1100	$2,1 \cdot 10^4$	$p$	0,85
0,5 ат.% Fe	1100	$1 \cdot 10^2$	$p$	1,15

Диапазон изменения электропроводности значительно шире, а явления, связанные с электропроводностью, у ТБ многообразнее, чем у ЦТС. В зависимости от условий получения и легирования моно- и поликристаллические образцы титаната бария могут обладать как достаточно высокой ( $> 1$  См/м) полупроводниковой проводимостью  $n$ -типа, так и очень низкой ( $< 10^{-10}$  См/м)  $n$ - и  $p$ -типа, характерной для диэлектрических материалов. Высокая полупроводниковая проводимость всегда сопровождается характерной темной окраской образцов.

ТС, ЦС и твердые растворы ЦТС при всех условиях их получения и при обычных (до нескольких атомных процентов) уровнях легирования обладают электропроводностью  $p$ -типа. Введение акцепторов позволяет повысить проводимость на  $\sim 1$  порядок, а доноров – снизить на 1–2 порядка величины. Таким образом, диапазон варьирования электропроводности ЦТС за счет изменения условий получения и легирования составляет всего лишь 2–3 порядка величины, т.е. во много раз уже, чем у ТБ. Материалы ЦТС с высокой полупроводниковой проводимостью этим путем получить не удастся.

Решающее влияние на величину и характер электропроводности оказывают изменения кислородной нестехиометрии, связанные или с кислородным давлением при термообработке, или с гетеровалентным легированием. Из этого следует, что природа процессов переноса электрического заряда определяется, прежде всего, электрически активными точечными дефектами кислородной нестехиометрии. Многообразие электрокинетических свойств ТБ, по сравнению с ЦТС, связано с реализацией в ТБ двух различных типов доминирующих точечных дефектов, в то время как у ЦТС из-за ограниченности области стабильности со стороны низких  $P_{O_2}$  реализуется лишь один тип точечного разупорядочения, соответствующий сильно компенсированному полупроводнику.

### 5.3. РАСЧЕТНЫЕ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Определяющий вклад точечных дефектов кислородной нестехиометрии открывает возможность достаточно хорошего теоретического расчета электропроводности оксидов  $A^{II}B^{IV}O_3$  при различных условиях их получения. Как известно, электропроводность определяется значениями концентрации носителей тока и их подвижности для электронной

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu_e \quad (5.12)$$

и дырочной

$$\sigma = e \cdot p \cdot \mu_h \quad (5.13)$$

проводимости. Здесь  $e$  – заряд электрона;  $n$  – концентрация носителей-электронов;  $p$  – концентрация носителей-дырок;  $\mu_e$  и  $\mu_h$  – подвижность соответственно электронов и дырок.

При температурах, близких к комнатной, концентрации атомных точечных дефектов заморожены, и энергия активации проводимости определяется суммой двух вкладов: энергии ионизации уровней, поставляющих носителей тока (ширины запрещенной зоны в случае собственной проводимости в строго компенсированном полупроводнике), и энергии активации подвижности, характерной для прыжкового механизма переноса.

Подвижность определяется механизмом переноса заряда и сравнительно слабо зависит от концентраций дефектов нестехиометрии. При умеренных температурах в ТБ и ЦТС перенос заряда обеспечивается электронами (или дырками, но не ионами) по прыжковому механизму. Зная концентрации дефектов, создающих примесные уровни в запрещенной зоне (глава 3),

концентрации носителей тока при умеренных температурах легко найти методами статистики полупроводников. В зависимости от типа доминирующих точечных дефектов возможны следующие две характерные ситуации.

В невырожденном и слабо компенсированном полупроводнике (ТБ с высокой проводимостью  $n$ -типа), когда  $n > N_A$ , справедлива формула

$$n = \left( \frac{N_D N_c}{g_D} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{E_D}{2kT} \right) \quad (5.14)$$

где  $N_D$  и  $N_A$  – суммарная концентрация донорных и акцепторных центров соответственно;  $N_c$  – плотность состояний в зоне проводимости;  $E_D$  и  $g_D$  – энергия ионизации и кратность вырождения донорного уровня, поставляющего носители.

Если значительная часть доноров компенсирована акцепторами и носители выморожены, т.е.  $N_D > N_A \gg n \gg p$ , выражение для концентрации носителей изменяется следующим образом:

$$n = \frac{N_c}{g_D} \frac{N_D - N_A}{N_A} \exp\left( -\frac{E_D}{kT} \right) \quad (5.15)$$

где в аргумент экспоненты входит полная энергия ионизации, а не половина, как в первом случае. Аналогичные выражения (с заменой  $N_c$ ,  $N_D$  и  $E_D$  соответственно на  $N_v$ ,  $N_A$  и  $E_A$ , где  $N_v$  – плотность состояний в валентной зоне;  $E_A$  – энергия ионизации акцепторного уровня) справедливы и для дырочной проводимости.

Для использования уравнений (5.14) и (5.15) необходимы сведения об энергиях, ионизации уровней, образуемых в запрещенной зоне различными дефектными центрами. Энергетические диаграммы уровней, образуемых в запрещенной зоне ТБ и ЦТС собственными и примесными дефектами, можно построить по оптическим, инфракрасным и рентгеновским спектрам.

Полезную информации дает также сопоставление качественных профилей уровня Ферми в зависимости от величины  $P_{O_2}$  при высокотемпературном равновесии, которые легко построить по диаграммам состояния дефектов (глава 3), с энергиями активации проводимости в образцах, полученных при различных условиях. Такие профили показаны на рис. 5.3 для образцов ТБ, закаленных от 1200 °С, и ЦТС, закаленных от 900 °С: нелегированных (1) и легированных (2) введением 1 ат.% однозарядного донора и 0,5% (3) или 1 ат.% (4) однозарядного акцептора.

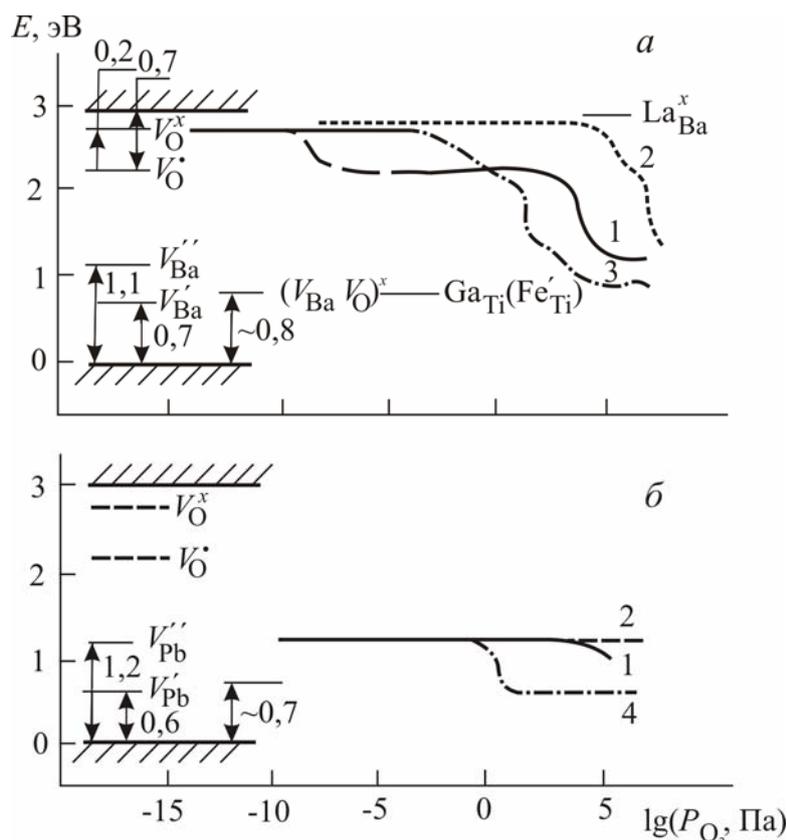


Рис.5.3. Схемы электронных энергетических уровней точечных дефектов в титанате бария (а) и цирконате-титанате свинца (б).

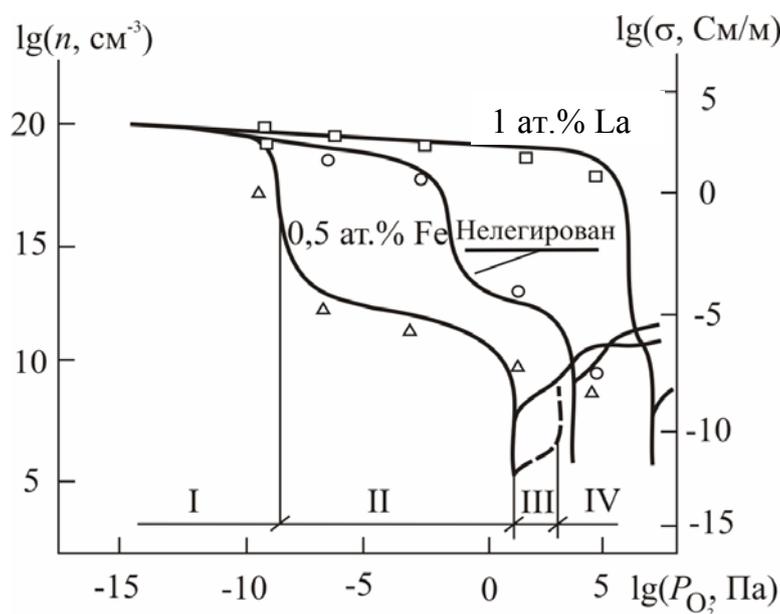
уровней вакансий Pb в соответствии с уравнением (5.15) приняты равными минимальной и максимальной из экспериментально наблюдаемых энергий активации носителей в образцах ТБ и ЦТС с *p*-типом проводимости (табл. 5.3).

Сопоставление положений уровней Ферми в закаленных образцах ТБ и ЦТС объясняет существенное различие в характере проводимости этих двух веществ. Если в ТБ в зависимости от условий получения основным поставщиком носителей могут быть практически все уровни, включая мелкий донорный, глубокий донорный и два глубоких акцепторных, то в ЦТС ситуация ограничена лишь глубокими акцепторными уровнями. Физическая причина столь радикального различия между двумя родственными оксидами в том, что у ЦТС не реализуется наблюдаемый в ТБ тип доминирующих точечных дефектов, соответствующий сильно некомпенсированному полупроводнику из-за ограниченности области гомогенности ЦТС низкокислородной границей распада фазы и смещения равновесий дефектов в сторону более низких кислородных давлений.

Энергии первой и второй ионизации донорных центров – кислородных вакансий – равны для ТБ соответственно 0,2 и 0,7 эВ, т.е. удвоенной минимальной и максимальной наблюдаемым энергиям активации проводимости в образцах *n*-типа (см. табл. 5.2) за вычетом энергии активации подвижности в соответствии с уравнениями (5.14) и (5.15). Для ЦТС энергии ионизации донорных центров невозможно определить из данных по электропроводности, так как проводимость *n*-типа у ЦТС не реализуется. Энергии ионизации акцепторных

Диаграммы концентраций точечных дефектов в зависимости от условий их получения (глава 3) позволяют определить концентрации доминирующих донорных  $N_D$  или акцепторных  $N_A$  центров. Из энергетической диаграммы (см. рис. 5.3) находят соответствующие энергии ионизации  $E_D$  и  $E_A$ . Совместно с экспериментальными данными по подвижности носителей (см. подраздел 5.1) эти сведения составляют полную базу данных для расчетов электропроводности ТБ и ЦТС.

Результаты расчета концентрации электронных носителей при  $150^\circ\text{C}$  в образцах ТБ, закаленных от  $1200^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 5.4. Здесь же изображены и соответствующие значения электропроводности, вычисленные для



подвижности при  $150^\circ\text{C}$   $10^{-5}$   $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Расчеты выполнены для нелегированного и легированного образцов донорной (La) и акцепторной (Fe) примесей. В зависимости от характера и величины проводимости при умеренных температурах могут быть выделены следующие четыре области кислородных давлений при высокотемпературной обработке (на рис. 5.4 показаны для образца, легированного 0,5 ат.% Fe):

I – область высокой проводимости  $n$ -типа. Электроны поставляются в зону проводимости уровнями  $V_o^x$  или уровнями донорных примесей. Степень компенсации донорных центров акцепторными мала и концентрация носителей описывается уравнением (5.14);

II – область низкой проводимости  $n$ -типа, обеспечиваемой уровнями  $V_o^*$ . При высокой температуре доминируют ионные дефекты противоположного заряда, поэтому материал (так же, как и в областях III и IV) является существенно компенсированным полупроводником вплоть до высоких температур. Справедливо уравнение (5.15) для концентрации носителей;

III – область низкой проводимости  $p$ -типа, лежащая справа от точки термодинамического  $n$ - $p$  перехода при высокотемпературном равновесии. Носители – дырки образуются при ионизации акцепторных уровней, более глубоких, чем  $V'_{Ba}$ ;

IV – область проводимости  $p$ -типа, обеспечиваемой ионизацией уровней  $V'_{Ba}$  или уровней акцепторных примесей. Острые минимумы на границах областей II и III соответствуют собственной (в смысле теории полупроводников, т.е. за счет переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости) проводимости, когда доноры и акцепторы точно компенсируют друг друга.

Ситуация в области III требует специального обсуждения. Эта область занимает ограниченный диапазон кислородных давлений у ТБ, легированного акцепторами, но простирается до самых высоких  $P_{O_2}$  в случае нелегированных образцов. Если учитывать только дефекты, равновесные при высоких температурах, основные носители должны поставляться, как следует из рис. 5.3а, уровнями  $V''_{Ba}$  с энергией ионизации около 1,1 эВ. Электропроводность образца, легированного 0,5 ат.% Fe, рассчитанная для этого случая, показана на рис. 5.4 пунктиром.

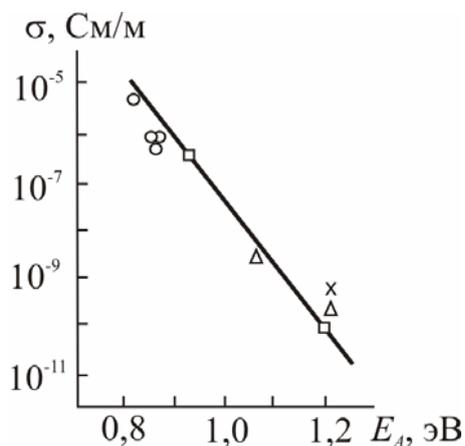


Рис.5.5. Корреляция между энергией активации и электропроводностью различных образцов ТБ при 150°C.

Такие проводимости и соответствующие им энергии активации наблюдали экспериментально. Однако в этой области наблюдают также гораздо более высокую проводимость с энергией активации 0,8-0,9 эВ, которая должна обеспечиваться более мелкими уровнями. Из теории полупроводников известно, что глубокие (второй и т.д.) уровни многозарядных акцепторов редко становятся источниками носителей, чаще они вымораживаются на более мелкие уровни посторонних примесей.

На рис. 5.5 изображена зависимость электропроводности при 150°C (выше сегнетоэлектрической точки Кюри) от ее энергии активации для нелегированных образцов ТБ, полученных на воздухе. Сплошной линией

показана теоретическая зависимость, рассчитанная по уравнению (5.15) для нелегированного ТБ с эффективной температурой закалки на воздухе 800-900°C. Условия обжига определяют сомножитель  $\frac{N_A - N_D}{N_D}$  в правой части

уравнения (5.15). Для равновесия в нелегированном кристалле он равен  $\frac{[V_{Ba}^{''}] - [V_O^{\bullet\bullet}]}{[V_O^{\bullet\bullet}]}$ . То обстоятельство, что экспериментальные данные разных авторов

соответствуют этой единой зависимости, свидетельствует, что наблюдаемые изменения энергии активации и проводимости  $p$ -типа в данном случае не связаны с посторонними примесями и определяются собственными дефектами.

Акцепторные уровни глубиной 0,8–0,9 эВ, поставляющие носители заряда, скорее всего, связаны с образующимися при охлаждении ассоциатами собственных дефектов, например  $(V_{Ba}V_O)^x$ . Если акцепторный дефект с двумя уровнями образует ассоциированную пару с донорным центром, первый уровень часто переходит в валентную зону, а второй приблизительно занимает положение первого. Учитывая это, уровню  $(V_{Ba}V_O)^x$  на энергетической схеме ТБ (рис. 5.3) приписана энергия ионизации 0,8 эВ. Концентрация дырок, создаваемых этими уровнями, показана на рис. 5.4 сплошными линиями.

Как видно из рис. 5.4, донорные примеси смещают границы между областями с разной электропроводностью в сторону более высоких, а акцепторные – более низких

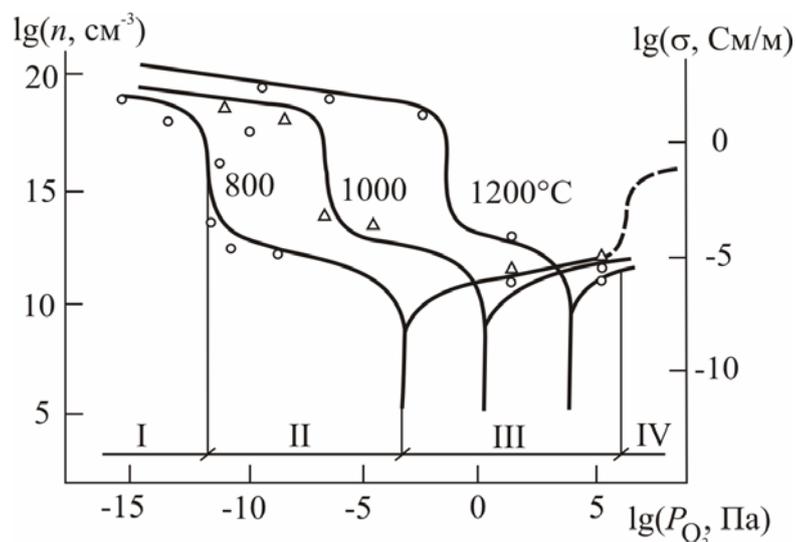


Рис. 5.6. Зависимость концентрации носителей в ТБ от температуры закалки.

кислородных давлений. Снижение температуры также приводит к сильному смещению границ между областями в сторону меньших  $P_{O_2}$  (рис. 5.6).

В некоторых образцах (см. табл. 5.2) наблюдаемая энергия активации проводимости принимает промежуточные значения между принятыми энергиями

уровней дефектов. Полагают, что в ТБ при умеренных температурах существует целый спектр энергий ионизации донорных уровней. В принципе,

это возможно, например, при локализации электронов на различных ассоциатах дефектов ( $nV_{Ba}mV_O$ ). Уровни в запрещенной зоне образуются также линейными (дислокации) и поверхностными протяженными дефектами. Более вероятно, что промежуточные значения энергии активации и проводимости – кажущиеся из-за усреднения по образцу. Эффективные температуры закалки, с какой бы скоростью она ни происходила, неизбежно различны для поверхности и объемов кристаллитов и образцов в целом. В результате в материале образуются участки с различающимися значениями электропроводности и ее энергии активации. В пользу такой интерпретации говорит то, что образцы с промежуточной энергией активации обычно получают при давлениях кислорода, близких к граничному, между областями I и II на рис. 5.4 и 5.6.

Следует принимать во внимание и возможность заметного изменения энергий уровней дефектов ТБ с температурой, в особенности в связи с сильной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости.

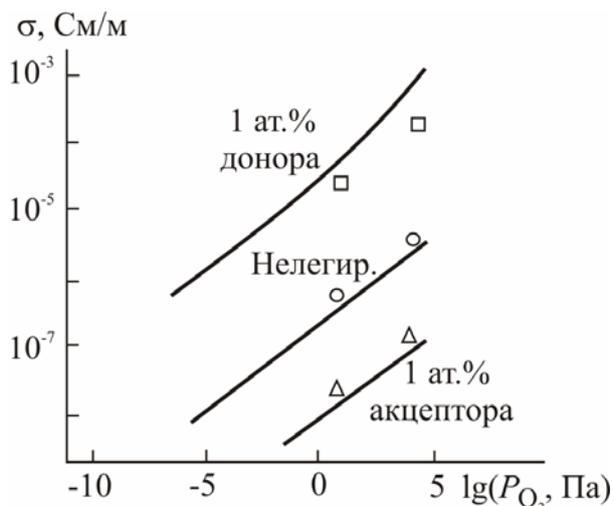


Рис. 5.7. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения электропроводности при 200 °С на воздухе образцов ЦТС 47/53, закаленных от 900°С и различных  $p(O_2)$ .

На рис. 5.7 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные значения электропроводности ЦТС 47/53. Расчет базировался на схеме электронных уровней (см. рис. 5.3б), диаграмме состояния дефектов в образцах с эффективной температурной закалкой 800-900 °С и на экспериментальных значениях дырочной подвижности  $\mu_h \cong 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Предполагали в соответствии с экспериментально наблюдавшимися энергиями активации вымораживание глубокого акцепторного уровня  $V_{Pb}''$  на более мелкий уровень ассоциированных вакансий  $(V_{Pb}V_O)^x$ .

Соответствие эксперимента (точки на рис. 5.4, 5.6 и 5.7) с теоретическим расчетом (линии на тех же рисунках) подтверждает правильность понимания природы проводимости и возможность успешного расчета электропроводности оксидов  $A^{II}B^{IV}O_3$  по известным равновесным условиям их получения.

#### 5.4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Для технологической практики представляет интерес возможность расчетного определения условий получения низко- или высокоомных материалов на основе титаната бария. С этим связана, например, защита конденсаторных материалов на основе ТБ от восстановления. Монолитные конденсаторы, в которых с целью повышения емкости чередуются тонкие слои диэлектрика и электроды, обычно получают спеканием выше  $1300^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях приходится применять устойчивые к окислению даже при таких температурах благородные металлы: палладий, платину и их сплавы. Замена палладия или платины на неблагородный металл, например, никель возможна лишь при условии проведения обжига в восстановительной среде, чтобы избежать окисления электродов. Одновременно необходимо, чтобы керамический материал после обжига в такой среде сохранял высокое электрическое сопротивление и не попадал в область низкоомных состояний (область I на рис. 5.4 и 5.6). Из анализа диаграмм полных и частичных равновесий дефектов в ТБ следует, что переход из области I низкоомных в область II высокоомных состояний соответствует при высокотемпературном равновесии выполнению условия  $[e'] < [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ . В этом случае при низких температурах электронов не хватает для полного заполнения глубоких уровней  $V_{\text{O}}^{\bullet}$  и мелкий уровень  $V_{\text{O}}^x$ , а также уровни донорных примесей, обеспечивающие высокую проводимость, остаются свободными.

С учетом этого условия из равновесий дефектов рассчитаны граничные линии, разделяющие области термодинамических условий получения высокоомных (диэлектрических) и низкоомных (полупроводниковых) материалов на основе легированного и нелегированного ТБ (рис. 5.8). Цифры у линий указывают содержание однозарядных доноров или акцепторов, для двухзарядных примесей их нужно уменьшить в два раза и т.д. Если при термообработке давление кислорода превышает граничное, после охлаждения получается высокоомный материал – диэлектрик. Наоборот, при более низком кислородном давлении, чем граничное, получится материал с высокой проводимостью (при достаточно быстром охлаждении, иначе нужно принять во внимание температурную зависимость положения границы). Таким образом, с помощью построенной диаграммы удобно контролировать условия, необходимые для обеспечения получения высокоомных диэлектрических или полупроводниковых композиций на основе ТБ.

Пунктиром на рис. 5.8 показаны равновесные давления диссоциации NiO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по термодинамическим данным. Электрод из никеля или хрома

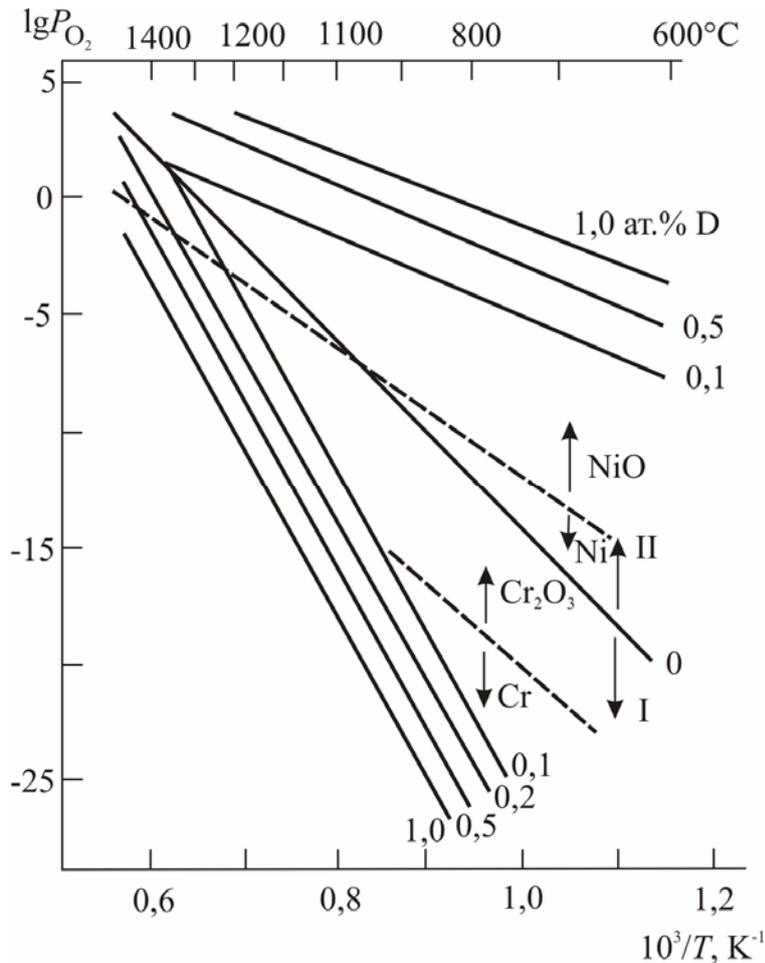


Рис. 5.8. Диаграмма условий получения низкоомных (ниже линий) и высокоомных (выше линий) композиций на основе ТБ.

стабилен по отношению к окислению, если давление кислорода в среде меньше приведенных граничных значений. Как видно, выше 1000°C при сохранении неокисленных электродов даже из более устойчивого никеля нельзя получить невосстановленный до полупроводникового состояния материал на основе нелегированного или, тем более, легированного донорами ТБ.

Естественный путь защиты конденсаторного материала от восстановления – введение акцепторных примесей. Как видно из рис. 5.6, введение акцепторов значительно отодвигает низкокислородный предел высокоомных составов в сторону низких  $P_{O_2}$ . Количество добавки, требуемое для получения невосстановленной керамики, легко определить для заданных условий обжига с помощью приведенной диаграммы. Важен удачный подбор легирующей добавки также и с точки зрения сохранения высокого уровня диэлектрических свойств материала.

### 5.5. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТИТАНАТА БАРИЯ

Многообразие способов ионизации уровней собственных точечных дефектов в ТБ, возможных при различных условиях его получения, приводит к

достаточно необычному влиянию легирующих примесей на низкотемпературную электропроводность. При 20 – 350°C небольшие, в несколько десятых долей атомного процента добавки как акцепторов, так и доноров уменьшают проводимость ТБ. Обычно донорные и акцепторные добавки оказывают противоположное влияние на проводимость. Как видно из рис. 5.4 в области *p*-типа проводимости, т.е. при высоких  $P_{O_2}$ , рассчитанная концентрация основных носителей – дырок – ниже у образцов, легированных как донором, так и акцептором, по сравнению с нелегированными образцами.

Указанные условия соответствуют области вымораживания носителей, концентрация дырок значительно ниже концентрации донорных центров:

$$[h^\bullet] = \frac{N_V}{g_A} \frac{N_A - N_D}{N_D} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (5.16)$$

где  $N_V \cong 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  – плотность состояний в валентной зоне;  $N_A$  и  $N_D$  – плотность соответственно акцепторов и доноров;  $g_A$  – кратность вырождения акцепторного уровня.

Так как энергия ионизации вымороженных акцепторных уровней во всех случаях составляет около 0,8 эВ, различие в концентрации носителей для разных образцов определяется множителем  $\frac{N_A - N_D}{N_D}$ , т.е. отношением избытка акцепторных центров по отношению к общему количеству донорных дефектных центров. Это соотношение определяется зарядовым балансом дефектов, который складывается при высокотемпературном равновесии следующим образом (для области *p*-типа проводимости):

$$[h^\bullet] = 2[V_{Ba}^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Ba}^{\bullet}] \quad (5.17)$$

$$[h^\bullet] = 2[V_{Ba}^{\bullet\bullet}] - [D^\bullet] \quad (5.18)$$

$$[h^\bullet] = [Ak'] - 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (5.19)$$

(соответственно для нелегированного, легированного донорами и легированного акцепторами образцов).

Разность концентраций доминирующих акцепторных и донорных центров  $N_A - N_D$  определяется концентрацией дырок при высокой температуре, а эта величина в области высоких давлений кислорода изменяется относительно слабо при переходе от чистого к легированным образцам. Зато величина  $N_D$  (равная  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  в первом и третьем и  $[D^\bullet]$  во втором случае) намного выше у

легированного  $\text{BaTiO}_3$ , так как здесь она определяется количеством легирующей примеси, которое намного превышает концентрацию собственных донорных дефектов  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$  в немодифицированном ТБ. Поэтому величина  $\frac{N_A - N_D}{N_D}$  и, следовательно, дырочная проводимость уменьшаются при легировании как донорными, так и акцепторными добавками при высоких  $P_{\text{O}_2}$ .

Характер и степень влияния модифицирующих примесей на проводимость ТБ при умеренных температурах различны в разных диапазонах равновесного давления кислорода при высокотемпературной обработке (см. рис. 5.4). При закалке от  $1200^\circ\text{C}$  и для рассматриваемых концентраций легирующих примесей в области  $P_{\text{O}_2} < 10^{-10}$  Па добавки не влияют на проводимость, которая определяется собственными дефектами. В области  $10^{-9} < P_{\text{O}_2} < 10$  Па доноры слегка увеличивают, а акцепторы сильно снижают проводимость. В области  $10 < P_{\text{O}_2} < 10^5$  Па доноры резко увеличивают электропроводность, а акцепторы заметно снижают ее. И, наконец, при  $P_{\text{O}_2} > 10^5$  Па, а при закалке от более низких температур при соответственно еще меньших  $P_{\text{O}_2}$  и доноры, и акцепторы понижают электропроводность.

Так как легирующие добавки существенно влияют на скорость массопереноса в кристаллической фазе и, следовательно, на эффективную температуру закалки, ясно, что электропроводность ТБ при низких и умеренных температурах может весьма сложным образом зависеть от характера и количества случайных или специально введенных примесей. Тем не менее, знание типа доминирующих дефектов и констант равновесия реакций их образования составляет надежную основу анализа влияния легирующих добавок на проводимость.

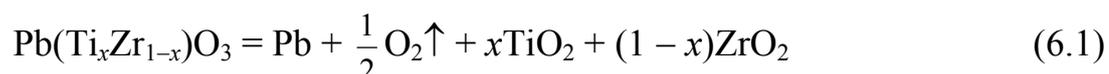
Специфичность явлений проводимости в ТБ становится особенно наглядной при сопоставлении с ЦТС: у последнего реализуется лишь один тип доминирующих дефектов во всей области гомогенности и в связи с этим легирующие примеси влияют на проводимость однозначно – доноры ее снижают, а акцепторы – увеличивают.

## 6. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Высокая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков лежит в основе их применения в качестве конденсаторных материалов. Способность поликристаллических сегнетоэлектриков под действием приложенного электрического поля поляризоваться и проявлять после снятия поля пьезоэффект позволяет применять их в качестве пьезоэлектрических материалов. Как диэлектрическая проницаемость, так и пьезомодули, в значительной степени определяются наличием сегнетоэлектрических доменов. Поэтому влияние нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства во многом зависит от особенностей взаимодействия дефектов нестехиометрии с сегнетоэлектрическими доменными границами.

### 6.1. ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЬЕЗОЭФФЕКТ

Конденсаторные и пьезоэлектрические материалы должны обладать достаточно низкими диэлектрическими потерями и, следовательно, значительным электрическим сопротивлением. Необходимость удовлетворения этого требования ограничивает снизу диапазон допустимых парциальных давлений кислорода при обжиге: в случае материалов на основе ТБ – восстановлением до полупроводникового состояния, в случае материалов на основе ЦТС – восстановлением с выделением металлического свинца по реакции



#### 6.1.1. Кислородная нестехиометрия

Электрофизические свойства керамического материала существенно зависят от таких факторов как пористость и особенности зернистой структуры. Поэтому выявить влияние нестехиометрии на свойства возможно на образцах с примерно одинаковой объемной плотностью (пористостью), размером и

формой зерен, для чего необходимо специально подбирать температуру и время обжига для каждой газовой среды.

В табл. 6.1 приведены характерные результаты по влиянию спекания в средах с различным  $P_{O_2}$  на свойства немодифицированного твердого раствора ЦТС и ряда модифицированных промышленно выпускаемых пьезокерамик. В каждом из материалов ЦТС-19, ЦТС-23 и ЦТС-24 изовалентно замещено на стронций 5 % свинца; ЦТС-24 дополнительно содержит 0,01 мол.%  $Co_3O_4$ , а ЦТС-19 – 1 мас.%  $Nb_2O_5$ . Гетеровалентную добавку Co следует отнести к так называемым сегнетожестким (увеличивающим коэрцитивное поле), а добавку Nb – к сегнетомягким (снижающим величину коэрцитивного поля).

**Таблица 6.1. Электрофизические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной в различных газовых средах [17]**

Состав пьезокерамики	Газовая среда	$\rho_{об},$ г/см <sup>3</sup>	Электрофизические параметры				
			$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ $\pm 30$	$tg\delta \cdot 10^2$ $\pm 0,1$	$K_p$ $\pm 0,01$	$-d_{31} \cdot 10^{12},$ Кл/Н, $\pm 10$	$Q_M$
1. $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$	Воздух	7,15	790	0,7	0,33	65	
	N <sub>2</sub>	7,16	950	0,8	0,39	75	
	O <sub>2</sub>	7,70	850	0,7	0,40	75	
2. ЦТС-23: $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$	Воздух	7,45	900	0,6	0,50	103	310
	N <sub>2</sub>	7,42	1150	0,7	0,52	118	260
	O <sub>2</sub>	7,85	990	0,6	0,49	108	330
	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	7,73	1250	0,7	0,54	127	310
3. ЦТС-24: $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$ + 0,01 мол.% $Co_3O_4$	O <sub>2</sub>	7,55	860	0,5	0,50	98	425
	N <sub>2</sub>	7,54	945	0,6	0,53	108	405
	O <sub>2</sub>	7,88	965	0,4	0,55	125	480
4. ЦТС-19: $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$ + 1 мас.% $Nb_2O_5$	Воздух	7,60	1690	1,4	0,60	184	97
	N <sub>2</sub>	7,58	1850	1,7	0,63	210	85
	O <sub>2</sub>	7,88	1760	1,4	0,62	208	97
	O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	7,78	1950	1,5	0,66	225	95

В таблице приведены величины относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{33} / \varepsilon_0$ , тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$ , коэффициента электромеханической связи  $K_p$ , пьезомодуля  $d_{31}$  и механической добротности  $Q_M$ . Сегнетомягкие добавки снижают величину коэрцитивного

поля и за счет этого повышают диэлектрическую проницаемость и пьезоэффект, но одновременно и увеличивают диэлектрические потери.

Из приведенных данных видно, что при сопоставимых величинах объемной плотности керамики диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и пьезомодуль  $d_{31}$  возрастают, а механическая добротность  $Q_m$  снижается по мере уменьшения парциального давления кислорода при термообработке. В этом же направлении несколько увеличиваются потери  $\text{tg}\delta$  и радиальный коэффициент электромеханической связи  $K_p$ . В целом подобный характер изменения электрофизических параметров соответствует повышению "сегнетомягкости" пьезокерамики ЦТС при снижении  $P_{O_2}$ .

В то же время обжиг пьезокерамики ЦТС в среде чистого кислорода позволяет получить следующие преимущества:

а) Возможность получения очень высокой объемной плотности керамики, недостижимой при обжиге в других газовых средах. Кислородный обжиг по своему эффекту сравним с горячим прессованием, но не требует значительно более сложного, дорогого и менее производительного оборудования. Получение керамических изделий с плотностью близкой к рентгеновской достигается за счет растворения в твердой фазе кислорода, захлопнутого в замкнутых порах на конечной стадии спекания (азот воздуха и другие инертные газы не обладают такой способностью).

б) Повышение  $p(O_2)$  приводит к увеличению степени окисления элементов переменной валентности в составе модифицирующих добавок, что вызывает в ряде случаев значительное повышение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

в) Уменьшение концентрации кислородных вакансий снижает скорость вторичной рекристаллизации, а снижение размеров зерен керамики способствует росту ее прочности.

Электрофизические параметры пьезокерамики ЦТС с высокой плотностью, полученной в кислороде, заметно повышаются за счет резкого снижения пористости. При этом величины  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и  $d_{31}$  достигают практически тех же значений, что и после обжига в инертных газах, в то время как диэлектрические потери снижаются, что дает дополнительный положительный эффект.

Интенсификация процесса спекания ЦТС в кислороде проявляется на заключительной стадии, когда окончательно сформированы изолированные

поры. Дальнейшее уплотнение связано с сокращением размеров замкнутых пор и тормозится возрастанием давления захлопнутого в них газа. Кислород сравнительно легко растворяется в решетке ЦТС, изменяя его кислородную нестехиометрию, и не создает значительного противодействия в порах, что обеспечивает их быстрое залечивание. В отличие от кислорода, инертные газы, включая азот воздуха, лишь в незначительной степени растворяются в твердой фазе, создают значительное давление в замкнутых порах и тормозят тем самым их окончательное зарастание в условиях свободного спекания.

Объединить преимущества обжига в кислороде (очень низкая остаточная пористость) и в инертной среде (благоприятные изменения дефектов нестехиометрии) позволяют способы спекания керамики ЦТС, предусматривающей после сформирования плотной керамики замену кислородной среды на среду инертного газа [207]. С помощью таких способов обжига удастся еще более повысить электрофизические параметры ряда пьезоэлектрических материалов ЦТС.

Иначе ведут себя пьезоэлектрические материалы, модифицированные добавками элементов переменной валентности. В табл. 6.2 приведены данные для пьезокерамики ЦТС-22, содержащей гетеровалентную добавку хрома, и для трех пьезокерамических материалов, содержащих сложные добавки, включающие в себя, в частности, марганец, никель и церий.

**Таблица 6.2. Электрофизические свойства пьезокерамических материалов, содержащих сложные добавки элементов переменной валентности, после обжига на воздухе и в кислороде [17]**

Пьезокерамика	Газовая среда	Электрофизические параметры				Прочность на разрыв, МПа
		$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ ±80	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$ ±0,1	$K_p$ ±0,01	$-d_{33} \cdot 10^{12}$ , Кл/Н	
ЦТСтБС-1	Кислород	4800	2,0	0,70	390	40
	Воздух	4020	1,9	0,64	290	32
ЦТСтБС-2	Кислород	2250	0,4	0,63	220	47
	Воздух	2000	0,6	0,59	190	39
ЦТССт-3	Кислород	1480	0,4	0,61	165	52
	Воздух	1350	0,5	0,56	145	40
ЦТС-22	Кислород	780	0,15	0,35	45	-
	Воздух	700	0,17	0,27	35	-

Электрофизические параметры этих материалов не улучшаются при обжиге в инертных средах, зато эффект кислородного обжига особенно значителен. Так в материалах ЦТСтБС-1 и ЦТС-22 в результате обжига в кислороде пьезоэффект возрастает соответственно на 34 и 28%. Полученные результаты объясняются изменениями валентностей модифицирующих элементов при повышении величины  $P_{O_2}$ :



что способствует увеличению сегнетомягкости пьезокерамики, т.е. возрастанию диэлектрических свойств и пьезоэффекта.

Кислородный обжиг пьезокерамики ЦТС дает и ряд других технологических преимуществ [178,179,207-211]. Особое значение имеет повышение механической прочности пьезокерамики (табл. 6.2). Повышение объемной плотности и резкое снижение пористости очень важны для производства тонких пьезоэлементов, например, для ультразвуковых линий задержки, подложек микросхем, так как позволяют радикально сократить потери за счет электрического пробоя при поляризации или в измерительном режиме по сечению, ослабленному остаточными порами. Свободное спекание в среде кислорода сегнетокерамики ЦТСЛ позволяет получить оптически прозрачную керамику, по свойствам не уступающую горячепрессованным образцам.

В промышленном производстве более двадцати лет используются разработанные под руководством автора технология и камерные печи для обжига в среде кислорода и других газов сегнето- и пьезокерамики для гидроакустики (ЦТСтБС-1, ЦТСтБС-2, ЦТССт-3, ЦТСНВ-1, ЦТБС-3), материалов для ультразвуковых линий задержки (ЦТС-19) и микросхем (ЦТС-24), материалов для пьезокерамических фильтров и фильтров на поверхностно-акустических волнах (ЦТС-42).

### **6.1.2. Нестехиометрия по катионным компонентам**

Соединения со структурой перовскита типа  $A^{II}B^{IV}O_3$  проявляют значительные отклонения от стехиометрии по соотношению катионов А и В. В ТБ и ЦТС эти отклонения могут достигать нескольких и даже десятка мольных

процентов. Такую нестехиометрию для материалов с нелетучими катионными компонентами создают изменением содержания катионов при составлении шихты, например, подбирая мольное соотношение  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  при получении ТБ. Из-за летучести  $\text{PbO}$  при обжиге сложнее получить точно заданную нестехиометрию при получении материалов ЦТС. В этом случае керамику помещают в атмосферосоздающие порошкообразные смеси, которые создают постоянные для данной температуры обжига давления пара  $\text{PbO}$ .

Установлено, что  $\gamma$ -нестехиометрия по катионным компонентам оказывает значительно более сильное влияние на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства, чем кислородная  $\delta$ -нестехиометрия.

Образцы твердых растворов ЦТС и промышленных материалов на их основе были получены в двухфазных атмосферных тиглях (рис. 2.10). Применяли два варианта получения образцов с заданной  $\gamma$ -нестехиометрией, приведшие к одинаковым результатам. В первом случае синтезированные материалы стехиометрического состава спекали при 1150 – 1280 °С (в зависимости от вида материала) в атмосферных тиглях с давлением  $\text{PbO}$ , равновесным для стехиометрического состава, а затем, используя набор атмосферных тиглей с различной активностью  $\text{PbO}$ , получали образцы с различной  $\gamma$ -нестехиометрией при 1100 °С 8-16 ч. По второму варианту требуемую нестехиометрию, закладывали уже на стадии шихтовки, а затем образцы спекали в атмосферных ячейках с активностью  $\text{PbO}$ , равновесной по отношению к заданному составу. Нестехиометрию поликристаллических образцов ТБ задавали при шихтовке и после спекания при 1380 – 1450 °С образцы подвергали длительному (170 ч) гомогенизирующему обжигу при 1100 °С, гарантировавшему получение однофазных нестехиометрических перовскитов.

Найденные зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств от величины  $\gamma$ -нестехиометрии [212-214] представлены на рис. 6.1 – 6.7.

Рассмотрим сначала результаты для не модифицированных добавками сегнетокерамик ТБ и твердого раствора ЦТС. Прежде всего, следует отметить достаточно сильную зависимость свойств сегнетокерамики от величины  $\gamma$ -нестехиометрии. С возрастанием отклонения от стехиометрического состава у ТБ диэлектрическая проницаемость снижается с 2100 до 1400 при комнатной температуре и с 7000 до 2000 в точке Кюри, диэлектрические потери возрастают от 1 до ~4 %.

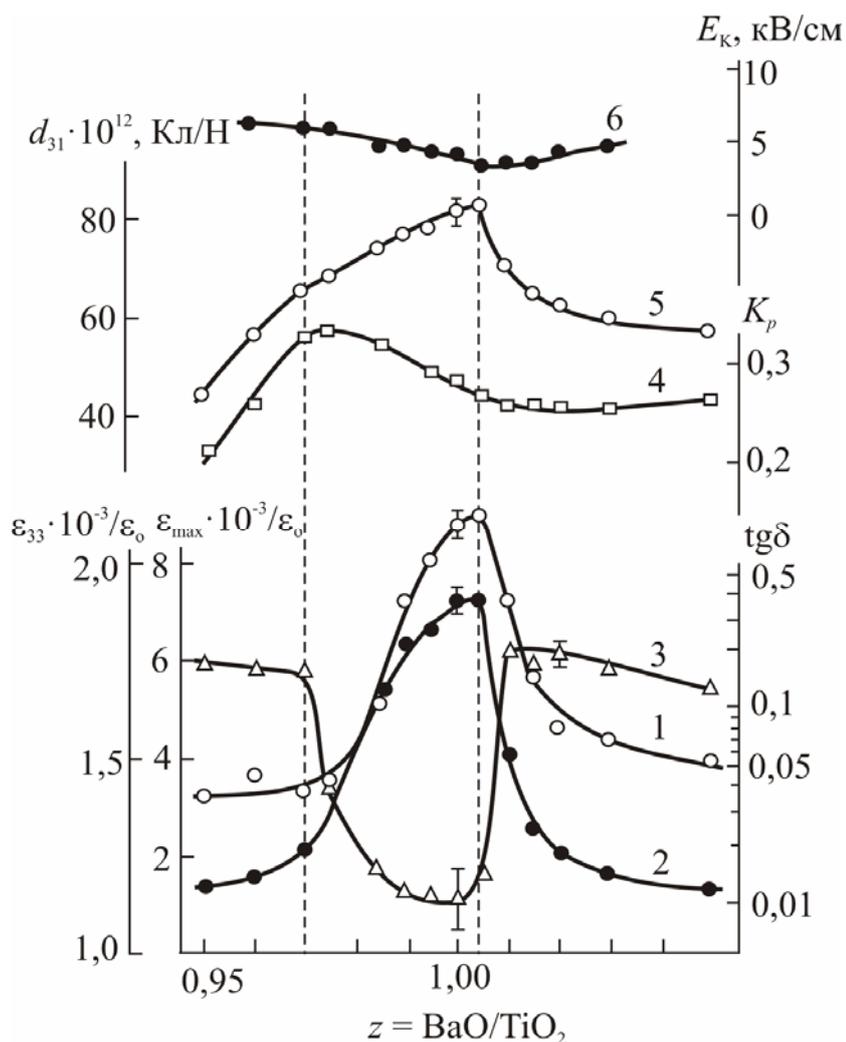


Рис. 6.1. Зависимости диэлектрической проницаемости при комнатной температуре (1) и в точке Кюри (2), диэлектрических потерь (3), коэффициента электромеханической связи (4), пьезомодуля (5) и коэрцитивного поля (6) от величины  $\gamma$ -нестехиометрии поликристаллического титаната бария.

В этом же направлении несколько возрастает коэффициент электромеханической связи  $K_p$ , но значительное снижение  $\epsilon$  приводит к тому, что пьезомодуль  $d_{31}$  снижается по мере отклонения от стехиометрии. В двухфазных областях (граничные составы областей нестехиометрии показаны на рисунках вертикальными пунктирными линиями) диэлектрические свойства и пьезоэффект падают, особенно резко возрастают диэлектрические потери.

Сходным образом в зависимости от содержания оксида свинца изменяются электрофизические свойства немодифицированного твердого раствора ЦТС. Отличие состоит в том, что величина коэффициента электромеханической связи  $K_p$  убывает, а не возрастает при отклонении от

стехиометрии и, вследствие этого, относительные изменения пьезомодуля, связанного как с  $K_p$ , так и с  $\epsilon$ , у ЦТС значительно выше, чем у ТБ.

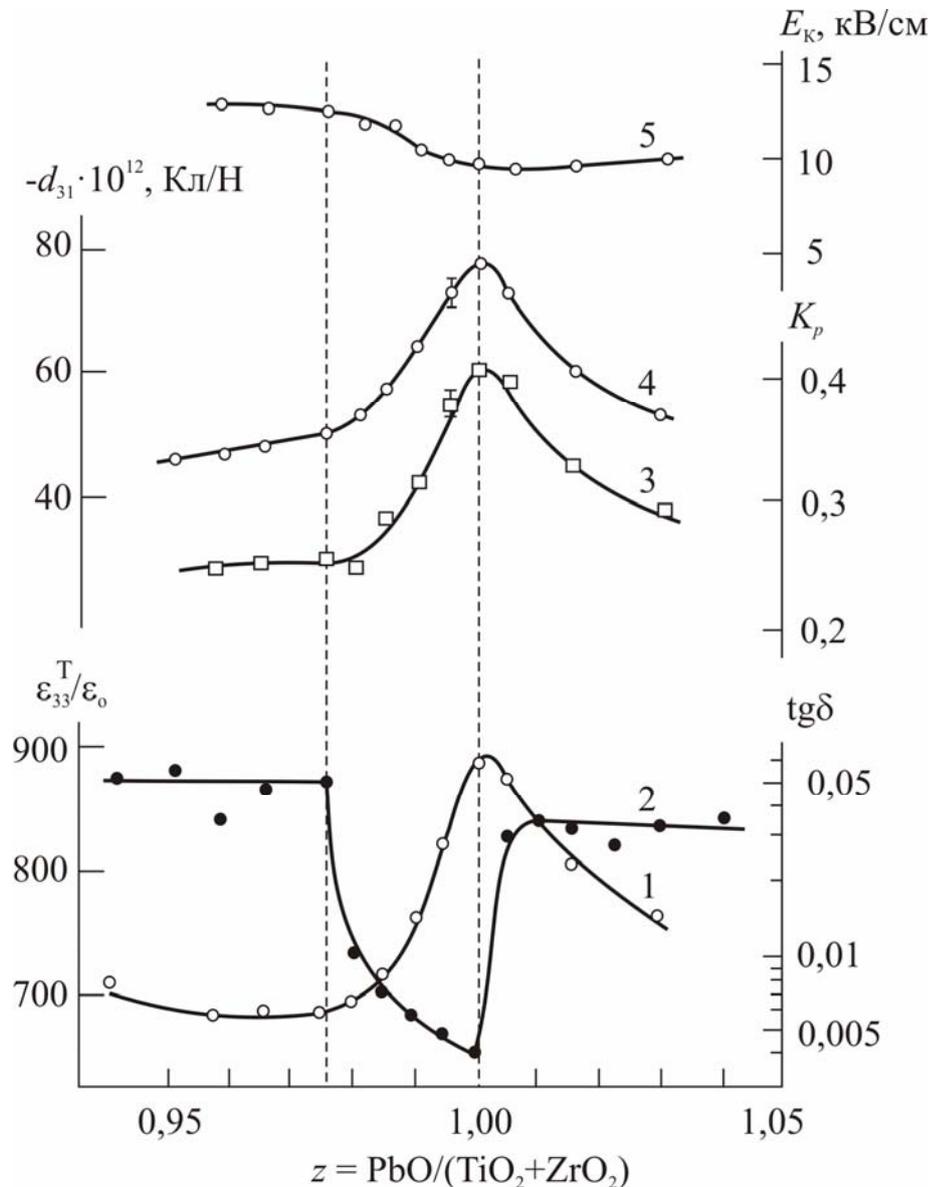


Рис. 6.2. Зависимости диэлектрической проницаемости (1), диэлектрических потерь (2), коэффициента электромеханической связи (3), пьезомодуля (4) и коэрцитивного поля (5) от  $\gamma$ -нестехиометрии немодифицированного твердого раствора ЦТС 47/53.

Как у ТБ, так и у ЦТС с увеличением  $\gamma$ -нестехиометрии растет величина коэрцитивного поля, что свидетельствует о большей затрудненности переполяризации в сильных электрических полях. Наблюдаемый характер изменения электрофизических свойств указывает на существенную роль

взаимодействия сегнетоэлектрических доменных стенок с дефектами нестехиометрии.

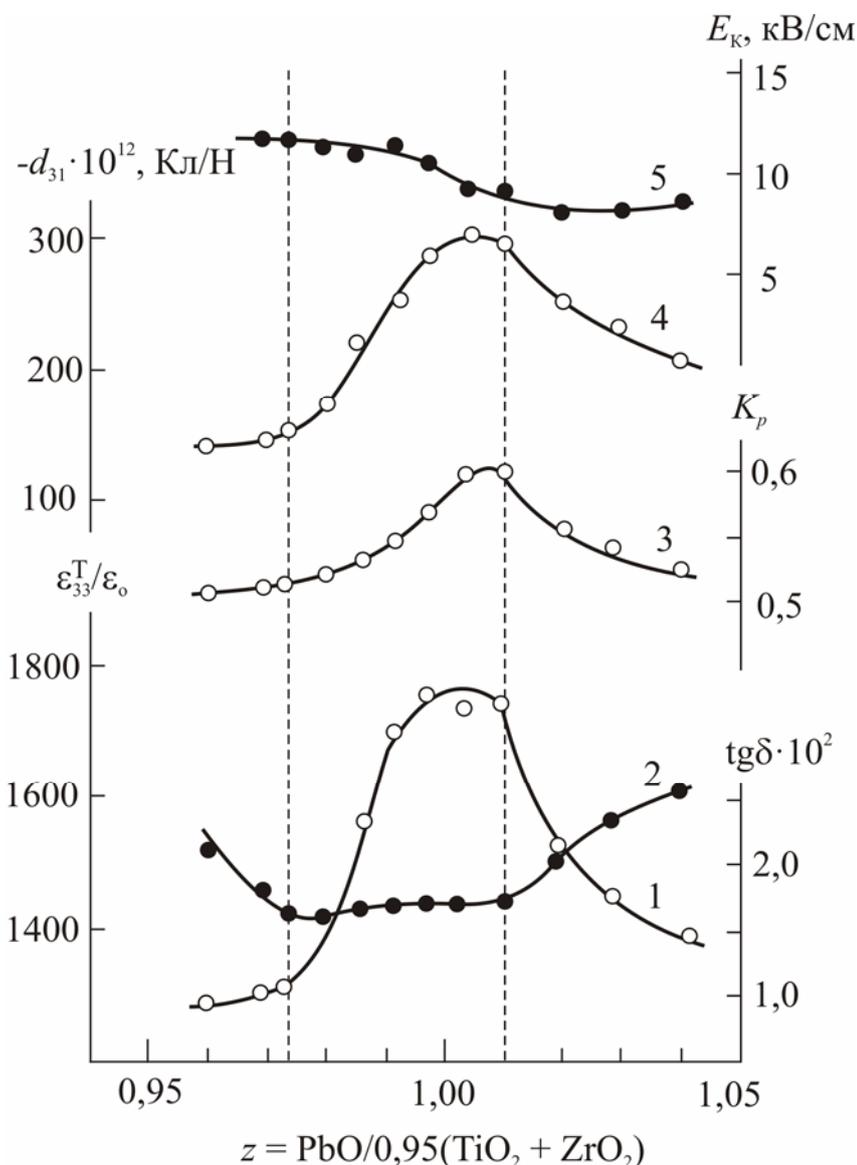


Рис. 6.3. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС-19  $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,47}\text{Zr}_{0,53})\text{O}_3 + 1 \text{ мас.}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ . Обозначения те же, что и для рис. 6.2.

Известно [3-8], что вклад ориентационной поляризации в диэлектрическую проницаемость и потери сегнетоэлектрика в слабых полях определяется колебаниями доменных стенок или локальных выступов на них, представляющих собой зародыши для роста доменов с иным направлением поляризации. Дефекты кристаллической структуры влияют на такие колебания

посредством своих полей упругих напряжений и локальных электрических полей.

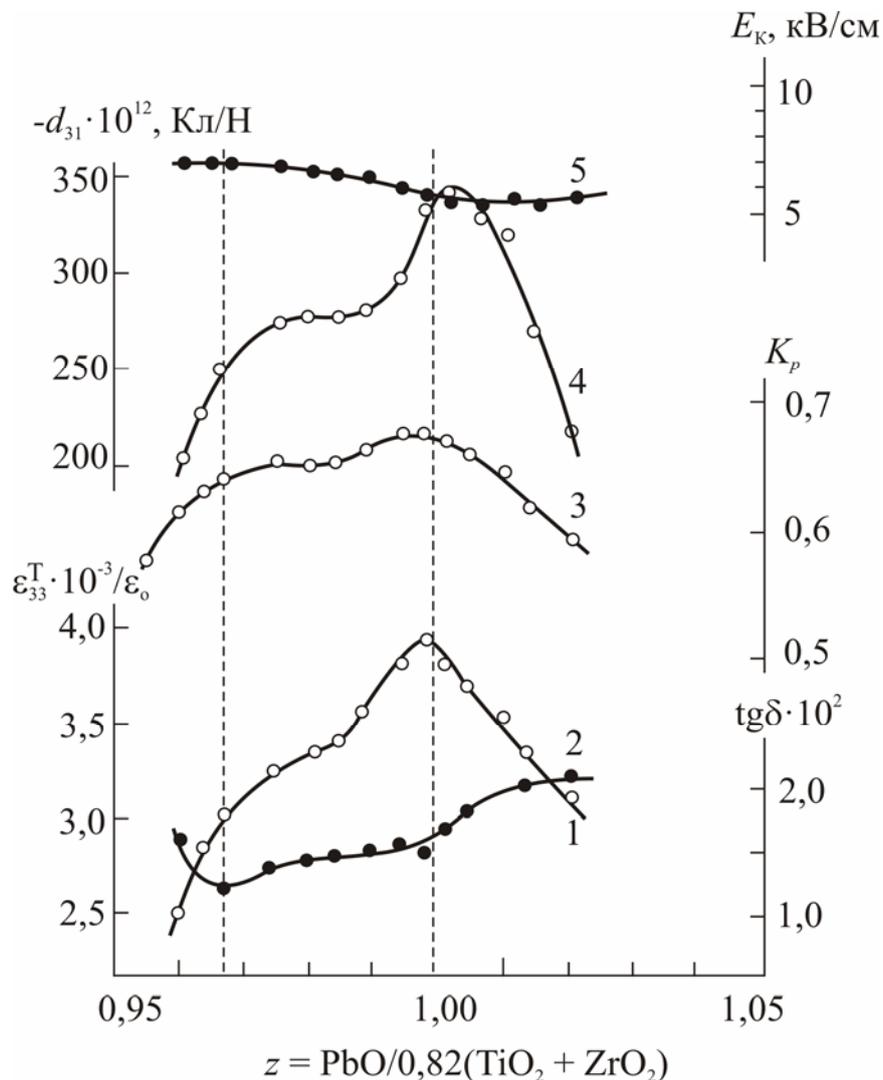


Рис. 6.4. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТСтБС-1. (Обозначения те же, что и для рис. 6.2).

Как показано в главе 4, основными источниками  $\gamma$ -нестехиометрии в перовскитовых фазах являются протяженные дефекты типа плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС). Граничные дислокации, окружающие ПКС, создают поля упругих напряжений, а в их атмосферах Дебая-Хюккеля накапливаются точечные дефекты с наименьшей энергией образования: вакансии свинца в ЦТС и кислородные вакансии в ТБ. Неоднородные распределения заряженных собственных точечных дефектов в области граничных дислокаций ПКС создают значительные локальные электрические поля. Кроме того, в полярном диэлектрике на дефекте структуры возникает

неоднородность электрической поляризации  $P$ , что также эквивалентно возникновению объемного заряда с плотностью  $-\text{div}P$ .

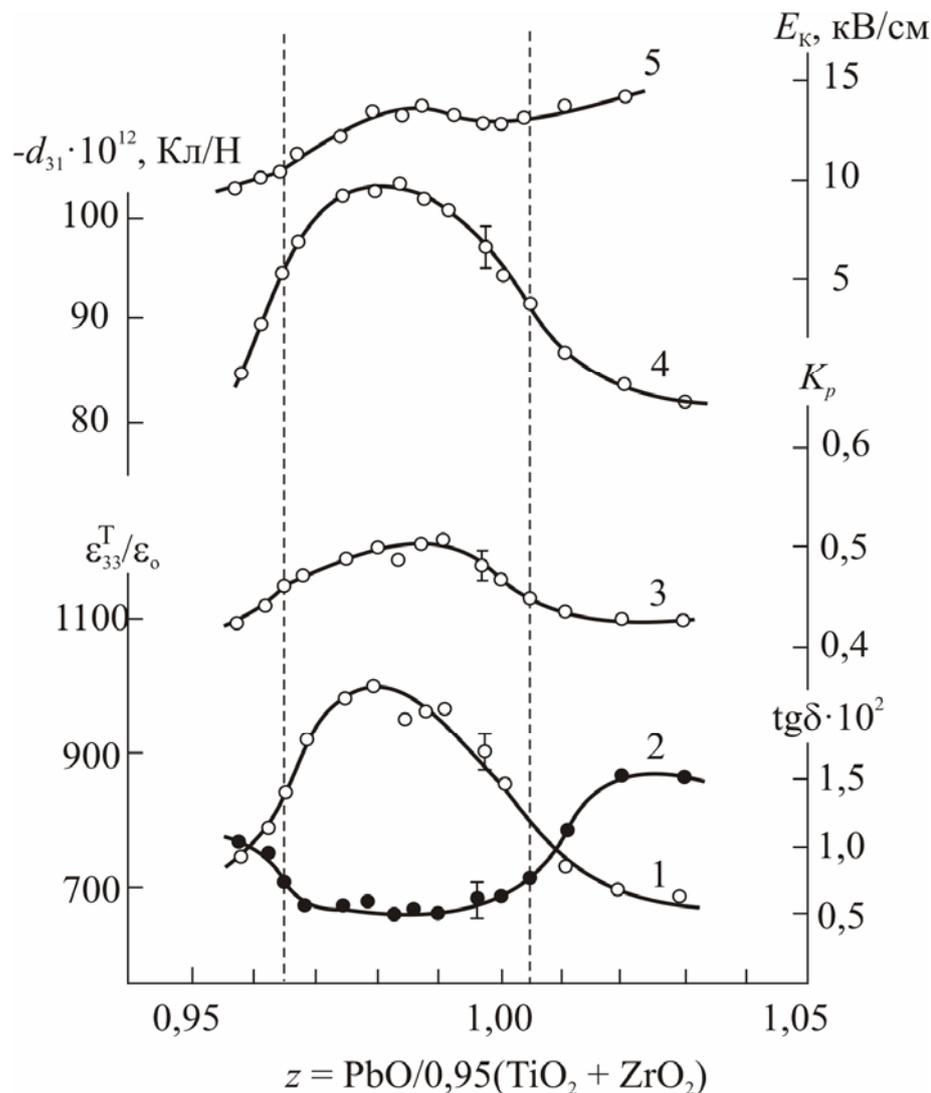


Рис. 6.5. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС-23  $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,47}\text{Zr}_{0,53})\text{O}_3$ . (Обозначения те же, что и для рис. 6.2).

Из экспериментальных данных для немодифицированных перовскитовых оксидов ТБ и ЦТС (рис. 6.1 и 6.2) следует, что накопление дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии – ПКС способствует закреплению доменных стенок и посредством этого приводит к снижению величин  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $d_{31}$  (слабые поля) и возрастанию  $E_k$ , т.е. затруднению переориентации доменов в сильных полях.

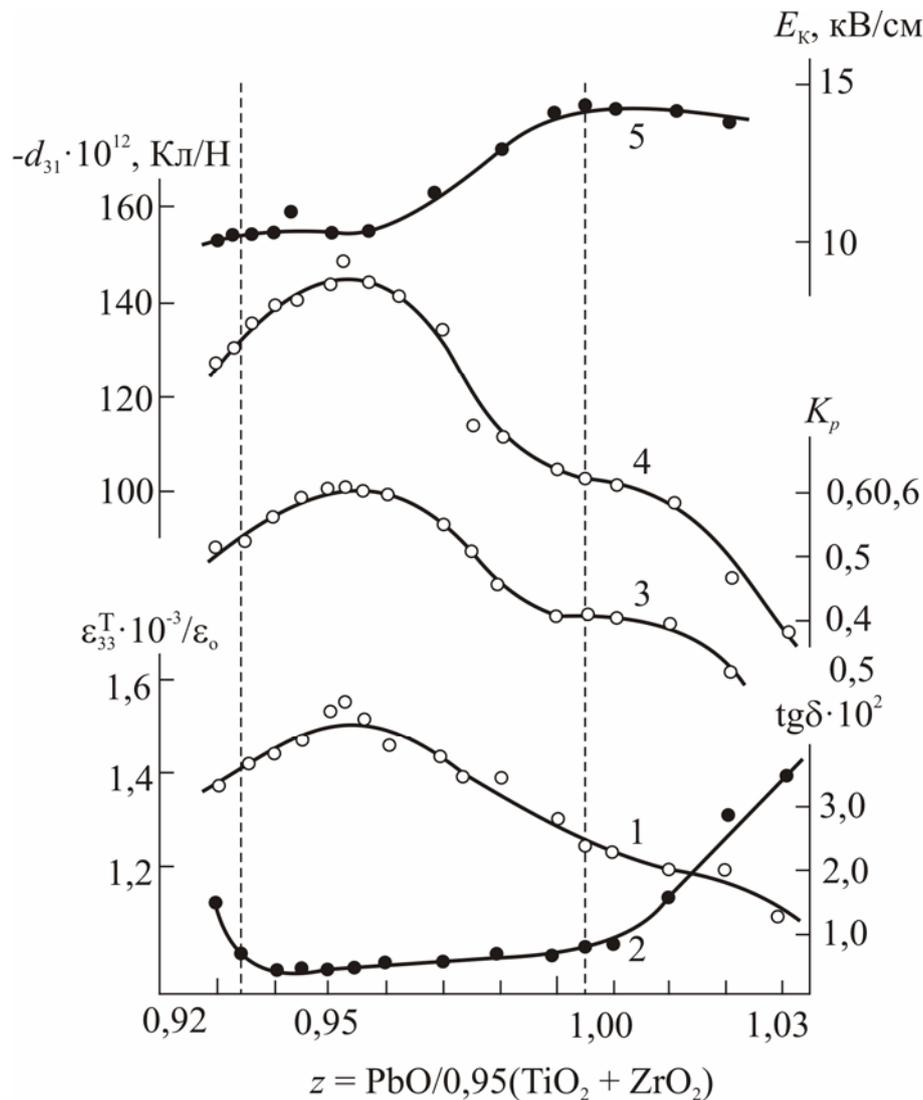


Рис. 6.6. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТССТ-3. (Обозначения те же, что и для рис. 6.2).

Протяженные дефекты значительно сильнее взаимодействуют с границами сегнетоэлектрических доменов, чем статистически распределенные точечные дефекты. Отсюда влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства сильнее, чем кислородной  $\delta$ -нестехиометрии. Наглядное подтверждение взаимодействия доменных стенок с протяженными дефектами дает просвечивающая электронная микроскопия (рис. 4.10).

Для модифицированной пьезокерамики ЦТС характер влияния  $\gamma$ -нестехиометрии на свойства существенно зависит от типа модифицирующих добавок. В материалах, модифицированных сегнетомягкими добавками –

ЦТС-19 (рис. 6.3) и ЦТСтБС-1 (рис. 6.4) – при снижении содержания РbО от высокосвинцовой к низкосвинцовой границе области нестехиометрии наблюдается снижение диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и пьезоэлектрических свойств ( $K_p$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ) и одновременно увеличение коэрцитивного поля  $E_k$ . Другими словами, увеличение нестехиометрического дефицита РbО приводит к снижению степени сегнетомягкости во всем интервале  $\gamma$ -нестехиометрии. В количественном отношении влияние дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии в сегнетомягких пьезокерамиках выражено сильнее, чем в немодифицированном цирконате-титанате свинца.

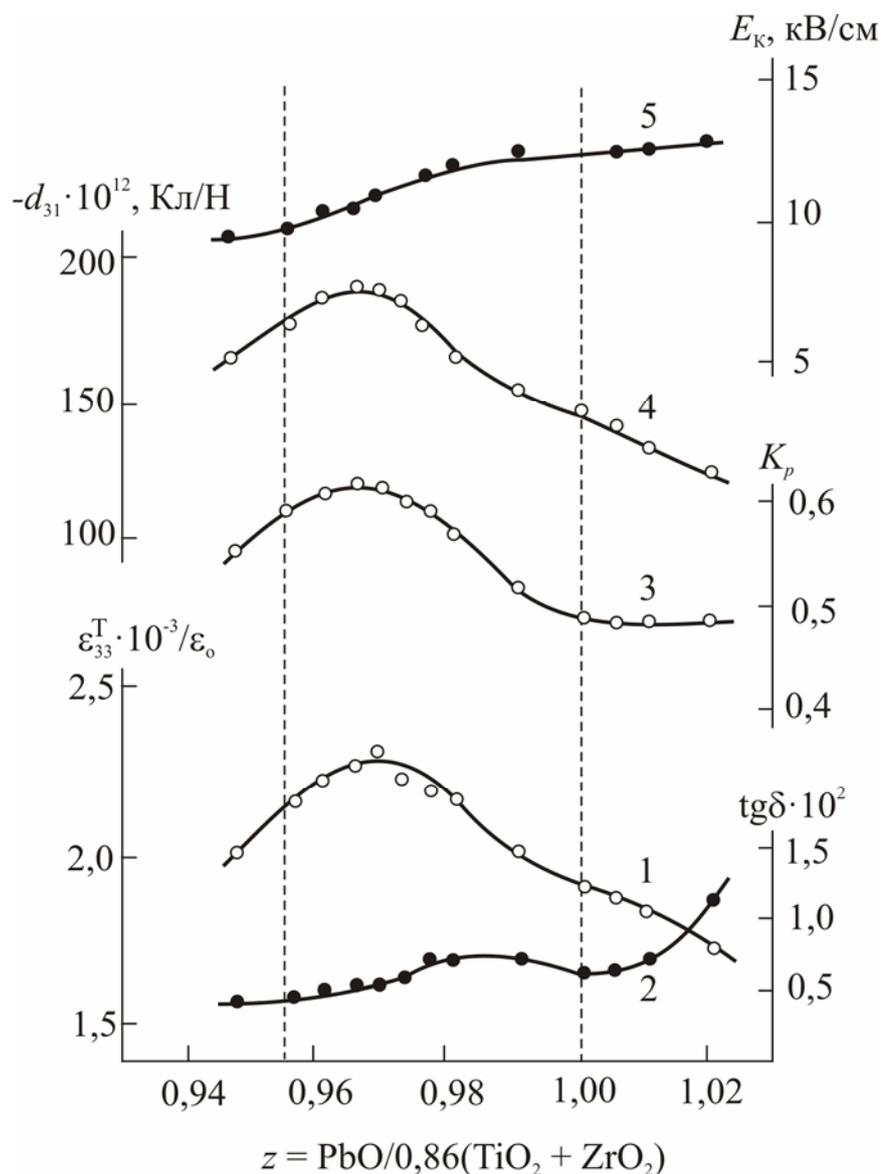


Рис. 6.7. Влияние  $\gamma$ -нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТСтБС-2. (Обозначения те же, что и для рис. 6.2).

В модифицированной сегнетожесткой пьезокерамике ЦТС снижение содержания PbO в пределах области нестехиометрии сначала приводит к увеличению  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $K_p$  и  $d$ , т.е. эффектам противоположным по сравнению с сегнетомягкой пьезокерамикой. При дальнейшем увеличении нестехиометрического дефицита PbO указанные электрофизические свойства достигают максимума, а затем снижаются (рис. 6.5 – 6.7).

Возможности практического использования регулирования свойств за счет контроля  $\gamma$ -нестехиометрии свинецсодержащих пьезоматериалов зависят от используемого способа поддержания давления PbO при обжиге. В лабораторных условиях применение атмосферных тиглей (рис. 2.10) позволяет получать образцы со строго регулируемой  $\gamma$ -нестехиометрией и регулировать таким образом их свойства в требуемом направлении.

В массовом производстве свинецсодержащей пьезокерамики используют свинецсодержащие засыпки (рис. 2.9). Сопоставляя найденные зависимости свойств от состава и зависимости равновесных давлений пара PbO от состава, мы видим, что при обжиге сегнетожестких пьезокерамик оптимальные свойства достигаются при использовании «цирконатных» засыпок – смеси  $PbZrO_3$  с значительным избытком  $ZrO_2$ . Атмосферные засыпки такого типа обладают также тем преимуществом, что равновесные по отношению к ним составы твердых растворов ЦТС устойчивы к случайным колебаниям условий обжига.

К сожалению, получение сегнетомягких пьезокерамик с оптимальной  $\gamma$ -нестехиометрией составляет более сложную задачу. Наиболее высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства достигаются вблизи высокосвинцовой границы, что требует применения атмосферосоздающих смесей с избытком PbO. Однако такие составы засыпок неудобны практически, При температурах обжига расплав на основе избыточного PbO приводит к неоднородности и короблению изделий, вызывает коррозию материала капсул и огнеупорной кладки печей. Как правило, эти обстоятельства вынуждают и в этом случае применять «цирконатную» атмосферосоздающую засыпку.

Следует принимать во внимание и возможность существенного отклонения реальных условий работы атмосферосоздающих засыпок от равновесных. Поэтому при обжиге сегнетомягких пьезоэлектрических материалов ЦТС следует уделять особое внимание тщательности упаковки изделий в засыпку, не допускать ее истощения.

## **6.2. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Широкому применению пьезокерамики на основе оксидов со структурой перовскита в немалой степени способствует, наряду с другими преимуществами, возможность существенного изменения электрофизических параметров и получения различных сочетаний свойств путем изоморфного химического модифицирования (легирования небольшими добавками оксидов других элементов). Например, диэлектрическая проницаемость керамики ЦТС при комнатной температуре в результате модифицирования добавками в количестве до 2 мол.% может быть изменена более чем на порядок величины: от нескольких сотен до нескольких тысяч единиц. Обширный экспериментальный материал по изучению модифицирования привел к возникновению представлений о сегнетомягких (СМ) и сегнетожестких (СЖ) добавках [9,10,17,51,52].

Терминология связана с жесткостью или мягкостью (затрудненностью или облегченностью) пьезокерамики по отношению к деполяризации, т.е. к переориентациям сегнетоэлектрических доменов. Сегнетожесткая пьезокерамика характеризуется повышенным, а сегнетомягкая – пониженным коэрцитивным полем, в первой подвижность доменных границ затруднена, в во второй – облегчена. Поскольку большинство свойств сегнетоэлектриков непосредственно связаны со степенью подвижности доменных стенок, можно говорить о сегнетомягком и сегнетожестком комплексах свойств.

Для сегнетомягкой керамики ЦТС характерны следующие свойства:

- повышенная диэлектрическая проницаемость;
- повышенные пьезосвойства (пьезомодули, коэффициенты электромеханической связи);
- высокие диэлектрические потери и низкая механическая добротность;
- низкое коэрцитивное поле, относительно прямоугольные петли гистерезиса;
- повышенное объемное электрическое сопротивление.

В сегнетожесткой пьезокерамике ЦТС все перечисленные свойства изменяются в противоположном направлении.

Катионы сегнетомягких оксидных добавок имеют больший заряд, чем замещаемые ионы в положениях А (Pb) или В (Zr или Ti). Сюда относятся, например, добавки оксидов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  и других редкоземельных элементов с

большими радиусами ионов, замещающие Pb, а также Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, замещающие Ti или Zr. Наоборот катионы сегнетожестких добавок имеют меньший заряд, чем у замещаемых ионов: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> на место Pb или Ti<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> на место Ti(Zr).

Существует однозначная корреляция между сегнетомягким (СМ) и сегнетожестким (СЖ) характером влияния модифицирующих добавок на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства и соответственно их донорными или акцепторными свойствами. Этот факт, видимо, оказался решающим для широкого распространения представлений, связывающих СМ характер свойств ЦТС с образованием или возрастанием концентрации вакансий свинца, а СЖ – с увеличением концентрации вакансий кислорода. Такие представления соответствуют известной модели точечных дефектов в ЦТС (доминирующими являются вакансии свинца и кислорода в примерно одинаковых количествах в чистом ЦТС) и формально логичны: компенсация введенной в ЦТС донорной примеси действительно должна приводить к увеличению концентрации вакансий свинца, а акцепторной – вакансий кислорода.

Однако физические причины взаимосвязи СМ или СЖ свойств с концентрациями вакансий неясны. Дефекты кристаллической решетки взаимодействуют с движущейся доменной стенкой благодаря связанным с ними упругим и электрическим полям. Уже из простейших геометрических соображений следует, что взаимодействие доменной стенки с точечными дефектами ("поверхность + точка") менее эффективно, чем взаимодействие с протяженными дефектами ("поверхность + линия" или "поверхность + поверхность"). Ионы свинца и кислорода совместно образуют плотнейшую упаковку в перовскитовой структуре кристаллов ЦТС. Непонятно поэтому, почему локальные поля, создаваемые вакансиями Pb и O, должны противоположным образом влиять на подвижность доменных стенок. Это же касается и локальных полей ассоциатов точечных дефектов, например, диполей (примесный ион + вакансия). Вклад релаксации таких диполей в ориентационную поляризацию должен быть также одного знака для однородных и акцепторных примесей.

Решающий довод против однозначной взаимосвязи степени сегнетожесткости (мягкости) с концентрацией вакансий кислорода (свинца) получен при экспериментальном изучении свойств твердых растворов ЦТС с различной концентрацией вакансий. Такие образцы приготовили

термообработкой в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода. Более низким величинам  $P_{O_2}$  соответствовала более высокая концентрация кислородных и более низкая концентрация свинцовых вакансий. Обнаружено, что при сопоставимых величинах объемной плотности керамики свойства твердых растворов ЦТС, не содержащих добавок элементов ярко выраженной переменной валентности, в том числе – немодифицированных, сдвигаются в сторону СМ, а не СЖ при снижении  $P_{O_2}$ . Таким образом, степень сегнетомягкости не связана непосредственно с концентрацией вакансий свинца.

Значительно более плодотворным оказывается рассмотрение роли не точечных, а линейных дефектов – дислокаций, в том числе частичных дислокаций, оконтуривающих протяженные плоскостные дефекты  $\gamma$ -нестехиометрии.

### **6.3. ДИСЛОКАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ-ПЕРОВСКИТАХ [215]**

По существующим физическим представлениям вклад ориентационной поляризации в величины диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и пьезоэффекта сегнетоэлектрика в слабых электрических полях определяется колебаниями доменных стенок или локальных выступов на них – зародышей доменов с иным направлением поляризации. Дефекты кристаллической структуры влияют на движение доменных стенок благодаря связанным с дефектами локальным упругим и электрическим полями. В данной модели рассматривается взаимодействие сегнетоэлектрических доменных границ с локальными электрическими полями дислокаций. Экспериментально взаимодействие дислокаций с доменными границами в ЦТС подтверждается с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Принимается, что чем сильнее локальное электрическое поле дислокации, тем больше ее эффективность как стопора движущейся доменной стенки. Таким образом, увеличение количества дислокаций и их локальных полей, снижая подвижность доменных стенок, приводит к росту степени СЖ пьезокерамики.

В ионных кристаллах локальные электрические поля возникают в результате накопления в упругих полях дислокации (рис. 6.8) заряженных собственных точечных дефектов (атмосферы Дебая-Хюккеля) и примесных ионов (атмосферы Коттрела). Согласно выводам теории дислокаций в

атмосферах Дебая-Хюккеля преимущественно накапливаются точечные дефекты с наименьшей энергией образования. Доминирующими атомными точечными дефектами в сложных оксидах перовскитового семейства  $A^{II}B^{IV}O_3$  являются ионные вакансии в позициях металла А и кислорода:

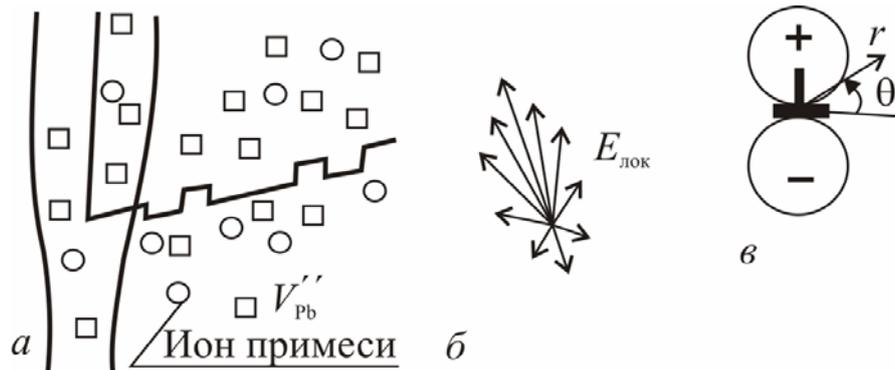


Рис. 6.8. Схема вакансионной и примесной атмосфер (а), локального электрического (б) и упругого (в) полей краевой дислокации.

Из табл. 6.3 видно, что в ЦТС меньшую энергию образования имеют отрицательно заряженные вакансии свинца  $V_{Pb}$ , а в ТБ – положительно заряженные вакансии кислорода. В результате атмосферы Дебая-Хюккеля дислокации в ЦТС заряжены отрицательно (компенсирующие положительные заряды сосредоточены в ядрах дислокаций, образуя ступеньки "лишних" ионов свинца), а в ТБ – положительно.

Таблица 6.3. Энергии образования доминирующих атомных дефектов в ЦТС и ТБ

Сложный оксид	Энтальпия образования вакансии, эВ	
	по реакции (6.6)	по реакции (6.7)
$PbTiO_3$	2,95	5,6
$PbZrO_3$	3,2	5,5
$Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$	3,3	5,4
$BaTiO_3$	7,6	6,2

Концентрация вакансий (примесей) вблизи дислокации определяется не только свободной энергией их образования  $G_V$  в неискаженной

кристаллической матрице, но и внутренним напряжением  $P$  (упругим полем дислокации):

$$C_V = C \exp\left(-\frac{G_V - P\Delta V_V}{kT}\right) \quad (6.8)$$

$$P = \frac{\mu b_{\text{кр}} (1 + \nu) \sin \theta}{3\pi (1 - \nu) r} \quad (6.9)$$

где  $\Delta V_V$  – локальное сокращение объема при образовании вакансии;  $\mu$  – модуль сдвига;  $b_{\text{кр}}$  – краевая компонента вектора Бюргерса;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $r$  и  $\theta$  – полярные координаты рассматриваемой точки относительно ядра дислокации.

Уравнение (6.9) описывает локальное распределение упругого поля вокруг ядра дислокации (рис.6.8в), а из уравнения (6.8) можно оценить избыточные концентрации точечных и примесных дефектов в упругом поле дислокации. Из этих уравнений следует угловое распределение точечных дефектов вокруг ядра дислокации: в частности, концентрация вакансий в ядре дислокации выше со стороны лишней атомной плоскости (рис. 6.8а).

Влияние различных факторов на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства можно последовательно объяснить, рассматривая вызываемые ими изменения в вакансионных и примесных атмосферах дислокаций.

#### **6.4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Рассмотрим в рамках дислокационной модели коэрцитивной силы природу влияния на электрофизические свойства изменений  $\gamma$ - и  $\delta$ -нестехиометрии, модифицирования небольшими добавками оксидов и ряда других факторов.

**Влияние давления кислорода при термообработке на свойства ЦТС.** Снижение величины  $P_{\text{O}_2}$  повышает общую концентрацию кислородных вакансий и снижает концентрацию вакансий металла А (свинца в ЦТС). Тем самым снижается концентрация  $V_{\text{pb}}''$  в атмосферах Дебая-Хюккеля дислокаций и уменьшаются локальные поля. В результате подвижность доменных границ возрастает и пьезокерамика ЦТС становится более сегнетомягкой. Именно такое поведение наблюдали экспериментально для пьезокерамических материалов ЦТС, не содержащих добавок элементов с отчетливо выраженной

переменной валентностью. Эффект не очень значителен по величине: если сопоставлять образцы с одинаковой объемной плотностью, диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль  $d_{31}$  увеличиваются не более чем на 10 – 20% при переходе от обжига в среде воздуха к обжигу в азоте. Последнее согласуется с относительно слабой зависимостью концентраций вакансий от величины  $P_{O_2}$  в указанном интервале.

Пьезокерамические материалы ЦТС, содержащие добавки таких элементов переменной валентности как Mn, Ni, Cr, Ce и др., обнаруживают иной характер зависимости свойств от величины  $P_{O_2}$  (керамика становится более СМ при увеличении давления кислорода). Это объясняется изменениями степеней окисления примесных элементов (степени окисления повышаются с увеличением  $P_{O_2}$ ).

В ТБ также наблюдается обратный эффект: снижение величины  $P_{O_2}$  при термообработке повышает общую концентрацию кислородных вакансий, а также их концентрацию в облаках Дебая-Хюккеля дислокаций, что усиливает локальные электрические поля дислокаций, и приводит к росту сегнетожесткости материала.

**Влияние нестехиометрии по PbO на свойства немодифицированного ЦТС.** В ЦТС возможен значительный нестехиометрический дефицит оксида свинца. Влияние изменения содержания PbO на свойства немодифицированных твердых растворов ЦТС значительно сильнее, чем влияние кислородной нестехиометрии (рис. 6.2); с увеличением отклонения от стехиометрии растет коэрцитивное поле  $E_c$ , снижаются диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери  $\text{tg}\delta$ , коэффициенты электромеханической связи и пьезомодули  $d_{31}$  и  $d_{33}$ . Таким же образом изменяются свойства немодифицированного ТБ в зависимости от содержания BaO (рис. 6.1). В обоих случаях дислокационная модель объясняет увеличение СЖ ростом количества стопоров – граничных дислокаций с вектором Бюргерса  $1/2\langle 110 \rangle$ , оконтуривающих планарные дефекты (плоскости кристаллографического сдвига), ответственные за нестехиометрию. Вклад в снижение подвижности сегнетоэлектрических доменных стенок могут давать также электрические поля, возникающие при взаимодействии вакансий и примесей, с планарными дефектами (атмосферы Сузуки).

**Влияние механической обработки.** Известная из практики возможность значительного повышения сегнетожесткости после механической обработки (шлифовки, резки) пьезокерамики легко объясняется дислокационной моделью сегнетожесткости. Рост степени сегнетожесткости объясняется увеличением количества стопоров – дислокаций в материале.

**Отжиг** при повышенных температурах позволяет снова понизить плотность дислокаций и полностью или частично восстановить свойства пьезокерамики.

**Модифицирование добавками.** Дислокационная модель качественно объясняет влияние добавок на свойства ЦТС усилением или ослаблением (компенсацией) электрического заряда вакансионных атмосфер дислокаций избыточным зарядом примесных ионов в атмосферах Коттрела. Ионы донорных добавок, имеющие избыточный положительный заряд по сравнению с замещаемым ионом, компенсируют отрицательные заряды вакансий свинца в атмосферах Дебая-Хюккеля и ослабляют локальные электрические поля дислокаций. Наоборот избыточный отрицательный заряд ионов акцепторных добавок усиливает локальные поля дислокаций. В первом случае подвижность доменных стенок возрастает и пьезокерамика становится более сегнетомягкой, во втором – торможение доменных стенок усиливается и это приводит к получению более сегнетожесткой керамики ЦТС.

Логично объясняется и тот факт, что добавки, являющиеся сегнетожесткими при модифицировании ЦТС, обычно проявляют сегнетомягкое действие при введении в титанат бария, у которого заряд вакансионных атмосфер должен быть положительным ( $V_o^{\bullet\bullet}$ ), а не отрицательным, как у ЦТС.

**Влияние нестехиометрии по PbO на свойства модифицированной пьезокерамики ЦТС.** Нестехиометрия по PbO ( $\gamma$ -нестехиометрия) по-разному влияет на свойства сегнетомягких и сегнетожестких модифицированных материалов ЦТС. В пьезокерамиках, содержащих преимущественно SM добавки, как и в немодифицированных твердых растворах ЦТС, увеличение нестехиометрии приводит к монотонному изменению свойств в сторону снижения степени SM (см. рис. 6.1 – 6.4). В пьезокерамике с преимущественно СЖ добавками увеличение нестехиометрии сначала приводит к изменению свойств в сторону SM, а затем, после достижения экстремумов все свойства

несколько изменяются в противоположном направлении вблизи низкосвинцовой границы области гомогенности (см. рис. 6.5 – 6.7).

В рамках дислокационной модели различный характер влияния нестехиометрии на свойства пьезокерамик ЦТС с СМ и СЖ добавками объясняет схема, изображенная на рис. 6.9. Локальное электрическое поле  $E_{\text{лок}}$ , определяющее эффективность дислокации как стопора для доменных стенок, в модифицированном СЖ материале значительно выше, чем в СМ материале (в сегнетожестком материале одноименные заряды вакансионной и примесной атмосфер суммируются, в сегнетомягком – противоположные заряды компенсируют друг друга).

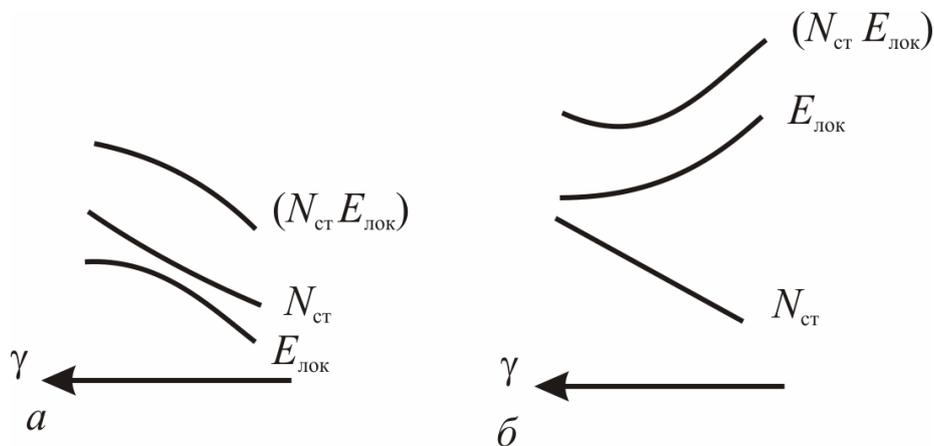


Рис. 6.9. К объяснению влияния  $\gamma$ -нестехиометрии на свойства сегнетомягкой (а) и сегнетожесткой (б) пьезокерамики ЦТС.

При увеличении дефицита оксида свинца  $\gamma$  количество стопоров в обоих случаях растет: увеличивается суммарная протяженность граничных дислокаций вокруг планарных дефектов нестехиометрии. Одновременно снижается доля примесных ионов, приходящихся на одну дислокацию. В результате величина  $E_{\text{лок}}$  в СЖ материале снижается, а в СМ – увеличивается (при  $\gamma \rightarrow \infty$  обе эти величины стремятся к  $E_{\text{лок}}$  в немодифицированном материале). Суммарная эффективность стопоров, определяющая величину коэрцитивного поля, изменяется как произведение  $(N_{\text{ст}} \cdot E_{\text{лок}})$ . Как наглядно видно из рис. 6.9, ход величины  $(N_{\text{ст}} \cdot E_{\text{лок}})$  действительно соответствует зависимостям  $E_{\text{к}}$  от нестехиометрии как в мягкой, так и в жесткой пьезокерамиках.

В табл. 6.4 в схематической форме показан характер изменения параметров модели и свойств пьезокерамики ЦТС при воздействии различных факторов.

*Таблица 6.4. Характер влияния различных факторов на параметры дислокационной модели и свойства пьезокерамики ЦТС*

Изменяющийся фактор (возрастает)	Характер изменения			
	параметров модели		свойств ЦТС	
	$N_{ст}$	$E_{лок}$	$E_c$	СМ или СЖ
1. Модифицирование: а) СМ добавки б) СЖ добавки	=			СМ СЖ
2. Давление кислорода при обжиге: а) нет добавок элементов переменной валентности б) с добавками элементов переменной валентности	=			СЖ СМ
3. $\gamma$ -Нестехиометрия (дефицит PbO) а) ЦТС с СМ добавками б) ЦТС с СЖ добавками				СЖ СМ(СЖ)
4. Механическая деформация		=		СЖ
5. Отжиг		=		СМ

Таким образом, влияние как кислородной, так и катионной нестехиометрии на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства перовскитов  $A^{II}B^{IV}O_3$  связано с изменениями вклада в ориентационную поляризацию в результате взаимодействия сегнетоэлектрических доменных стенок с упругими и электрическими полями протяженных дефектов. Локальные электрические поля в кристаллах перовскитов создаются, в частности, благодаря накоплению в атмосферах Дебая-Хюккеля граничных дислокаций протяженных дефектов заряженных ионных вакансий, имеющих низкую энергию образования. Катионы сегнетомягких добавок, накапливаясь в атмосферах Коттрела вблизи граничных дислокаций, компенсируют, а катионы сегнетожестких добавок – усиливают локальные электрические поля. Тем

самым сегнетомягкие добавки ослабляют, а сегнетожесткие – усиливают интенсивность стопоров доменных стенок. Это объясняет различный характер изменения свойств с нестехиометрией у сегнетомягких и сегнетожестких пьезокерамических материалов.

### 6.5. Новые пьезокерамические материалы ЦТС различного назначения

Исследования взаимосвязи состав (нестехиометрия) – структура (дефектность) – свойства стали научной основой для разработки широкой гаммы новых пьезокерамических материалов ЦТС (табл.6.5 и 6.6).

Оптимальный выбор состава цирконата-титаната свинца по содержанию основных компонентов особенно важен для установления оптимального соотношения  $Ti/Zr$  в связи с наличием в этой системе тетрагонально-ромбоэдрического морфотропного фазового перехода (МФП). Многие электрофизические свойства достигают максимума в области фазовых переходов (в том числе морфотропного перехода) в связи с дестабилизацией доменной структуры при сближении энергий решеток разной симметрии. МФП реализуется в достаточно широком интервале соотношения  $PbTiO_3/PbZrO_3$ , при этом свойства твердого раствора, состав которого отклоняется от центра перехода, определяются свойствами преобладающей фазы. Наблюдаются характерные отличия в свойствах твердых растворов с преобладанием тетрагональной (в сторону  $PbTiO_3$ ) или ромбоэдрической (в сторону  $PbZrO_3$ ) фазы [222-224]. Например, повышение стабильности свойств при внешних воздействиях достигается использованием твердых растворов, смещенных в тетрагональную фазу. Повышение нелинейности диэлектрической проницаемости и других свойств в полях наблюдается для твердых растворов, смещенных в ромбоэдрическую фазу.

Пьезоэлектрические материалы с интересными свойствами, хотя и с более низкой температурой Кюри разработаны также на основе твердых растворов со структурой перовскита, содержащих феррониобат свинца, в системах  $PbTiO_3 - Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  и  $BaTiO_3 - Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  [222,223].

Изоморфные замещения свинца на ШЗЭ и другие элементы обычно применяются для регулирования температуры Кюри. При этом частичное замещение  $Pb$  на  $Sr$  смещает центр МФП в сторону ромбоэдрической фазы.

Неизоморфные замещения основных компонентов ЦТС приводят к характерным эффектам сегнетомягкости (СМ) или сегнетожесткости (СЖ). Как

показано в главах 3 и 5, существует однозначная корреляция между СМ или СЖ характером легирующих оксидных добавок и соответственно их донорным или акцепторным влиянием на электропроводность (табл.3.5).

**Таблица 6.5. Сегнетомягкие и средней жесткости пьезоэлектрические материалы, разработанные в НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины**

Материал	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta$	$K_p$	$Q_m$	$d_{31}$ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$\Delta f/f$ (-60... +85) $^{\circ}\text{C}$	$\text{tg}\delta$ , 1 кВ/см	$T_c$ , $^{\circ}\text{C}$
<b><i>Сегнетомягкие пьезоэлектрические материалы (<math>Q_m &lt; 100</math>)</i></b>									
ЦТС-46	1100	$\leq 0,03$	0,60	$\geq 50$	$\geq 100$	-	-	-	340
ЦТССТ-9	2200	$\leq 0,02$	0,65	$\geq 60$	$\geq 200$	$\geq 600$	-	-	265
ЦТССТ-10	2300	$\leq 0,02$	0,66	$\geq 60$	$\geq 210$	-	-	-	265
ЦТССТ-2	3000	$\leq 0,02$	0,63	$\geq 50$	$\geq 240$	$\geq 630$	-	-	$\geq 190$
ЦТССТ-2М	3000	$\leq 0,02$	0,64	$\geq 40$	$\geq 250$	-	-	-	180
ЦТСТБС-1	4100	$\leq 0,02$	0,62	$\geq 40$	$\geq 300$	600-800	-	$\leq 0,07$	170
ЦТСТБС-3	5000	$\leq 0,04$	0,60	$\geq 30$	$\geq 270$	800-1000	-	-	150
ЦТСТБС-3 <sub>1</sub>	5200	$\leq 0,04$	0,65	$\geq 20$	$\geq 300$	1000- 1300	-	-	150
ЦТСТБС-3 <sub>2</sub>	5500	$\leq 0,05$	0,63	$\geq 20$	$\geq 300$	$\geq 1000$	-	-	150
ЦТСТБС-3 <sub>3</sub>	6000	$\leq 0,05$	0,65	$\geq 20$	$\geq 350$	$\geq 1000$	-	-	150
<b><i>Пьезоэлектрические материалы средней жесткости (<math>100 &lt; Q_m &lt; 800</math>)</i></b>									
ЦТСТБС-2	2200	$\leq 0,008$	0,58	$\geq 450$	$\geq 180$	350-450	-	$\leq 0,012$	210
ЦТССТ-11	1800	$\leq 0,005$	0,60	$\geq 500$	$\geq 150$	-	0,70	$\leq 0,010$	280

Таблица 6.6. Сегнетожесткие пьезоэлектрические материалы ( $Q_m > 800$ ), разработанные в НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины

Материал	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta$	$K_p$	$Q_m$	$d_{31}$ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$\Delta f/f$ (-60 +85)°C	$\text{tg}\delta$ , 1 кВ/см	$T_C$ , °C
ЦТССТ-3	1400	$\leq 0,0055$	$\geq 0,55$	$\geq 800$	$\geq 140$	270- 350	-	$\leq 0,01$	290
ЦТССТ-5	1000	$\leq 0,009$	$\geq 0,50$	$\geq 800$	$\geq 90$	$\geq 230$	$\leq 0,80$	$\leq 0,011$	295
ЦТСТБС-4	$\geq 1000$	$\leq 0,008$	$\geq 0,52$	$\geq 900$	$\geq 100$	$\geq 300$	$\leq 0,60$	$\leq 0,012$	270
ЦТСТБС-6	$\geq 1300$	$\leq 0,006$	$\geq 0,57$	$\geq 800$	$\geq 120$	$\geq 300$	-	-	285
ЦкНЦТС	1150	$\leq 0,007$	$\geq 0,50$	$\geq 1500$	$\geq 100$	$\geq 300$	-	$\leq 0,01$	270
ЦТСТБС-7	1200	$\leq 0,005$	$\geq 0,58$	$\geq 800$	$\geq 110$	-	$\leq 0,40$	$\leq 0,01$	280
ЦТБС-6	500	$\leq 0,007$	$\geq 0,52$	$\geq 1100$	$\geq 70$	$\geq 200$	-	$\leq 0,01$	$\geq 330$
ЦТС-33	470	$\leq 0,007$	$\geq 0,27$	$\geq 1600$	-	-	$\leq 0,30$	-	405
ЦТС-40	350	$\leq 0,006$	$\geq 0,22$	$\geq 1900$	-	-	$\leq 0,45$	-	340
ЦТС-42	260	$\leq 0,006$	$\geq 0,27$	$\geq 2300$	-	-	$\leq 0,60$	-	320
ЦТС-42-1	370	$\leq 0,006$	$\geq 0,42$	$\geq 1200$	-	-	$\leq 0,60$	-	330
ЦТС-43	670	$\leq 0,007$	$\geq 0,35$	$\geq 1400$	-	-	$\leq 0,35$	-	335
ЦТС-44	250	$\leq 0,008$	$\geq 0,17$	$\geq 1400$	-	-	$\leq 0,20$	-	310
ЦТССТ-8	650	$\leq 0,007$	$\geq 0,52$	$\geq 850$	-	-	$\leq 0,50$	-	315

Природа указанного соответствия между сегнетомягкостью или сегнетожесткостью с одной стороны и донорным или акцепторным характером легирующих добавок объясняется дислокационной моделью коэрцитивной силы (раздел 6.3).

Сложные оксиды с компенсированной валентностью  $(AA')(BB'V'')O_3$  образуют с ЦТС твердые растворы в более широком интервале концентраций (часто до 20 – 30 %) и более разнообразно и глубоко модифицируют электрофизические свойства материалов. Разделение их на СМ и СЖ значительно сложнее, чем в случае простых оксидных добавок. Согласно [225,226] сегнетомягкий характер влияния на свойства ЦТС наиболее отчетливо проявляют сложные оксиды, содержащие  $Nb_2O_5$  и  $WO_3$  в сочетании с оксидами других элементов:  $Bi_2O_3, Nb_2O_5, Me^{2+}O$ ;  $Bi_2O_3, WO_3, Me^{2+}O$ ;  $Bi_2O_3, WO_3, Me^{3+}O_3$ ;  $Bi_2O_3, WO_3, Me^{4+}O_2$ ;  $Bi_2O_3, Nb_2O_5, Me^{4+}O_2$ ;  $Bi_2O_3, Nb_2O_5, Li_2O$  и др. Сегнетожесткий характер проявляют сложные оксидные добавки, содержащие марганец:  $Bi_2O_3, MnO_2, Me^{2+}O$ ;  $MnO_2, Me^{2+}O$ ;  $MnO_2, Me^{2+}O, Me^{3+}O_3$ ;  $MnO_2, Me^{2+}O, Me^{4+}O_2$ ;  $Bi_2O_3, MnO_2, WO_3$  и др.

Сложные добавки, содержащие один или несколько легкоплавких оксидов:  $Bi_2O_3, Li_2O, ZnO, CdO, GeO_2$ , позволяют значительно (на 100 – 150 °С) снизить температуру спекания.



Рис. 6.10. Пьезоэлементы, изготовленные из пьезокерамических материалов, разработанных в НТЦ «Реактивэлектрон»

Кислородную нестехиометрию материалов ЦТС регулируют изменением величины  $p(O_2)$  газовой среды при спекании пьезокерамических изделий, а величину катионной  $\gamma$ -нестехиометрии – применением атмосферных тиглей, а в массовой технологии – атмосферосоздающих засыпок (глава 2). В табл. 6.5 и

6.6 показаны свойства пьезокерамических материалов, спеченных на воздухе в так называемых цирконатных засыпках – смесях  $PbZrO_3$  с избытком  $ZrO_2$ .

На рис. 6.10 показан ряд изделий различных типоразмеров, изготовлявшихся из разработанных новых пьезокерамических материалов.

Разработанные сегнетомягкие пьезоэлектрические материалы с высокими значениями пьезомодулей (ЦТСтБС-1, ЦТСтБС-3, ЦТССт-2, ЦТСтБС-2 и др.) применяются для электромеханических преобразователей в приемниках акустических сигналов, для чувствительных датчиков механических колебаний и т.д. Сегнетожесткие пьезоэлектрические материалы с низкими диэлектрическими потерями и высокой добротностью, но одновременно и с достаточно высокими величинами пьезомодулей (ЦТСтБС-2, ЦТСтБС-3, ЦТСтБС-4, ЦТСтБС-5 и др.) перспективны для изготовления электромеханических преобразователей в излучателях акустических сигналов, а также для пьезодвигателей, пьезотрансформаторов, генераторов высокого напряжения.

Группа сегнетожестких материалов с максимально высокими значениями механической добротности  $Q_M$  и высокой стабильностью резонансной частоты в рабочем интервале температур (ЦТС-33, ЦТС-40, ЦТС-42, ЦТС-42-1, ЦТС-43, ЦТС-44, ЦТССт-8) предназначена для пьезокерамических электрических фильтров на объемных и поверхностных акустических волнах с различной полосой пропускания для радио- и телевизионной аппаратуры.

## 7. ПОЗИСТОРЫ И КОНДЕНСАТОРЫ С МЕЖЗЕРЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СЛОЯМИ

В середине 50-х гг. 20 века была обнаружена удивительная аномалия электропроводности поликристаллического титаната бария: при определенных условиях получения образцов их электрическое сопротивление в окрестности точки Кюри не снижается с повышением температуры (как обычно в полупроводниках), а наоборот – резко, на несколько порядков величины возрастает [10,147,227]. Это необычное явление получило название позисторного эффекта. Позистор – сокращение английского термина: резистор с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС).

### 7.1. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ПОЗИСТОРНОГО ЭФФЕКТА

Результаты многочисленных исследований позволили сделать, следующие выводы.

1. Позисторный эффект связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в поликристаллических материалах на основе ТБ. Изменение точки Кюри (например, при введении в состав материала титаната стронция, образующего с ТБ твердый раствор) вызывает соответствующий сдвиг температуры, при которой наблюдается резкий рост сопротивления [228,229].

2. Монокристаллы ТБ не проявляют ПТКС. В тех случаях, когда на монокристаллах наблюдают поведение, напоминающее слабый ПТКС, это обычно связано с электродными эффектами [230].

3. Эффект ПТКС отсутствует у нелегированного материала, а также у ТБ, легированного акцепторными добавками, даже после термообработки в восстановительной среде [231]. Однако диффузионное внедрение с поверхности зерен небольших количеств акцепторных примесей в уже приготовленную керамику с ПТКС способно значительно усилить эффект [232,233].

4. Явление ПТКС обнаруживается в поликристаллическом ТБ, легированном донорной добавкой. Характер и эффект сильно зависят от условий приготовления материала и особенно от концентрации донорной добавки, газовой среды при термообработке с последующим охлаждением

образцов, скорости охлаждения [147,228-233]. Условия обжига должны обеспечивать получение первоначально полупроводниковой керамики с высокой проводимостью. Понижение величины  $P_{O_2}$  во время обжига и охлаждения керамики сначала приводит к снижению минимального сопротивления ниже точки Кюри, а затем к полному исчезновению ПТКС. Наоборот, использование окислительной среды при обжиге (кислород, галогены) приводит к большому и более резкому перепаду сопротивления в окрестности точки Кюри. Повторными обжигами в различных газовых средах можно обратимо изменять эффект.

Позисторы – керамические элементы с низким "холодным" и высоким "горячим" сопротивлением – широко используют в системах теплового контроля и в измерительной технике: для защиты от тепловых или токовых перегрузок, в пусковых системах двигателей, для авторегулировки в системах управления и для других целей.

Механизм возникновения ПТКС изучали многие исследователи. Предпринималась попытка объяснить его изменением объемной электропроводности вследствие действия в кристаллах больших локальных полей, связанных со спонтанной поляризацией сегнетоэлектрика (Сабури [234]) или изменением межзеренных контактных сопротивлений в результате спонтанной деформации элементарных ячеек (Периа и Братчун [235]). Однако обе эти модели не объясняют всей совокупности экспериментальных данных и не получили широкого распространения.

Наибольшее признание получила модель Хейванга [228], предполагающая, что на межзеренных границах поликристалла имеются поверхностные акцепторные состояния, которые захватывают часть носителей, создающих высокую проводимость в объеме зерен. В результате в пограничном слое толщиной  $b$  образуется область положительного пространственного заряда некомпенсированных доноров, что приводит к искажению зоны проводимости и возникновению потенциального барьера величиной  $\phi_0$ . Так как проводимость поликристалла обеспечивается электронами, способными преодолеть потенциальный барьер  $\phi_0$ , средняя электропроводность керамического материала

$$\sigma = \sigma_V \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right) \quad (7.1)$$

где  $\sigma_V$  – проводимость материала в объеме зерен.

Выражение для высоты барьера, найденное решением уравнения Пуассона:

$$\varphi_0 = \frac{eN_S^2}{\varepsilon\varepsilon_0 n_0 [1 + (N_c / n_0) \exp\{e\varphi_0 - E_S\} / kT]} \quad (7.2)$$

где  $N_S$  и  $N_c$  – плотность соответственно поверхностных состояний и состояний в зоне проводимости;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;  $n_0$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $E_S$  – глубина залегания поверхностных уровней под дном зоны проводимости.

Поскольку именно на тонкие высокоомные прослойки падает в основном приложенная к образцу разность потенциалов, при расчете  $\varphi_0$  необходимо исходить из значений  $\varepsilon$  в сильном поле. Тогда ниже точки Кюри значение  $\varepsilon$  велико и относительно мало изменяется с температурой, а выше –  $\varepsilon$  быстро уменьшается по закону Кюри-Вейсса, что приводит согласно формуле (7.2) к росту потенциального барьера и, следовательно, возрастанию удельного сопротивления керамики.

Существование высокоомных прослоек на границах зерен ТБ было продемонстрировано прямым микроскопическим наблюдением после декорирования суспензией  $\text{TiO}_2$  [236], с помощью эмиссионного электронного микроскопа, а также растровой электронной микроскопии в режиме вольтова контраста [237] и катодной люминесценции.

Образование диэлектрических прослоек на границах зерен полупроводниковой керамики ТБ открыло возможность создания принципиально нового типа материалов – конденсаторов с межзеренными барьерными слоями. В таком конденсаторе большая часть падения напряжения приходится на тонкие диэлектрические барьеры, что приводит к необычайно высоким ( $>100,000$ ) значениям эффективной диэлектрической проницаемости материала.

Принимая гипотезу о высокоомных барьерных слоях, можно качественно объяснить природу позистора и конденсатора с межзеренными слоями. Однако физико-химическая природа и механизм образования таких слоев остаются неясными, препятствуя направленному созданию материалов указанного типа. Понимание этого вопроса составляет основное связующее звено между физической моделью и материаловедческой проблемой взаимосвязи условий получения и свойств резистора или конденсатора.

Хейванг [228] связывал поверхностные акцепторные состояния с сегрегированными на границах зерен примесями, Джонкер [229] – с адсорбированным кислородом. Но эти представления применимы практически ко всем поликристаллическим сегнетоэлектрикам, оставляя неясным, почему ПТКС возникает лишь у специальным образом приготовленного ТБ.

Это же относится и к более поздней модели ПТКС, предложенной Льюисом и Кэтлоу в 1985 г. Базируясь на результатах теоретических расчетов энергий дефектов в объеме и на поверхности кристалла ТБ методом потенциалов межатомных взаимодействий, они заключили, что многие акцепторные примеси преимущественно накапливаются вблизи поверхности, в то время как для донорных ионов большого радиуса энергетически более выгодно положение в объеме кристалла. Возникающие переходы ответственны за потенциальный барьер. Преимущественное накопление акцепторной примеси железа на границах зерен поликристаллических образцов ТБ с позисторными свойствами подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом. Сегрегация примесей ответственна за наблюдаемое существование влияния небольших (0,05 – 0,1 мол.%) акцепторных добавок на свойства позисторной керамики. Тем не менее эффект сегрегации является общим и поэтому он не может быть основной, определяющей причиной такого уникального явления как позисторный эффект.

Оставаясь в русле основной физической идеи Хейванга, рассмотрим природу поверхностных барьеров в позисторе на основе представлений о равновесиях и кинетике релаксации точечных дефектов в ТБ. Покажем, что образование потенциальных барьеров следует связывать не с поверхностными уровнями (или не только с ними), а с возникающими при термообработке материала тонкими диффузионными слоями на поверхностях зерен, обогащенными по сравнению с объемом кристаллитов собственными дефектами с акцепторными свойствами – вакансиями бария. Образование таких слоев и, следовательно, возникновение самого позисторного эффекта обусловлены достаточно уникальным сочетанием особенностей дефектной структуры ТБ: а) возможностью изменения при варьировании  $T$  и  $P_{O_2}$  характера доминирующих дефектов и соответственно типа – некомпенсированного или компенсированного – полупроводника; б) медленной релаксацией вакансий бария в легированном ТБ.

## 7.2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ НЕОДНОРОДНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

Как видно из диаграмм равновесий дефектов (см. рис. 3.8, 3.9), при понижении температуры, так же и при увеличении парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  в ТБ возрастает содержание вакансий бария относительно других видов точечных дефектов. Чем ниже  $T$  и выше  $P_{O_2}$ , тем большая доля ионизированных доноров компенсируется вакансиями бария, а не электронами, и тем выше удельное сопротивление материала. Переход из области преимущественной компенсации донорных дефектов электронами в область преимущественной компенсации их вакансиями бария (т.е.  $[V_o^{**}] > [e']$ ) соответствует (см. рис. 5.4, 5.6) резкому увеличению удельного сопротивления при комнатной и близких к ней температурах. Таким образом, снижение температуры сдвигает равновесия дефектов в том же направлении, что и повышение  $P_{O_2}$ , и в этом смысле при охлаждении происходит окисление

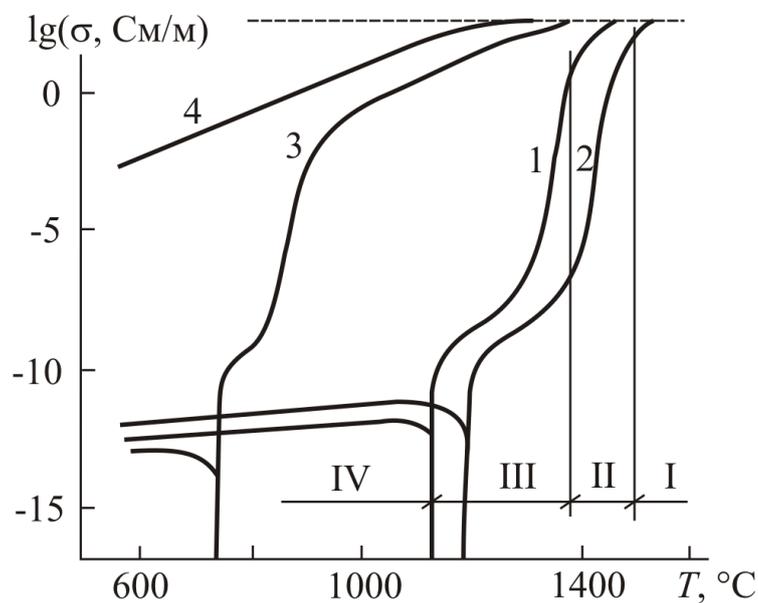


Рис. 7.1. Влияние температуры закалки на электропроводность легированного титаната бария: 1 – воздух; 2 – кислород; 3 – азот; 4 –  $P_{O_2} = 10^{-5}$  Па.

образцов в пределах их областей гомогенности. На рис. 7.1 показаны рассчитанные зависимости удельной электропроводности при 23 СТБ, легированного 0,3 ат.% однозарядного донора (например,  $La_{Ba}$  или  $Sb_{Ti}$ ), в зависимости от эффективной температуры закалки при охлаждении образцов. Для фиксированного парциального давления кислорода в газовой фазе можно выделить следующие области температур, различающиеся по характеру проводимости при комнатных температурах (табл. 7.1). Если легированный ТБ закален от температур области I, проводимость при обычных температурах велика – она определяется количеством всех донорных центров:

образцов в пределах их областей гомогенности.

На рис. 7.1 показаны рассчитанные зависимости удельной электропроводности при 23 СТБ, легированного 0,3 ат.% однозарядного донора (например,  $La_{Ba}$  или  $Sb_{Ti}$ ), в зависимости от эффективной температуры закалки при охлаждении образцов. Для фиксированного парциального давления кислорода в газовой фазе можно выделить следующие области температур, различающиеся по характеру

Таблица 7.1. Характер проводимости при умеренных температурах образцов  $\text{BaTiO}_3$ , легированных 0,3 ат. % донора  $D^{\cdot}$ , в зависимости от эффективной температуры заалки  $T_{\text{эф}}$  (среда обжига – воздух)

Область	Температурный интервал, °С (на воздухе)	Соотношение между концентрациями дефектов при высокотемпературном равновесии	Положение уровня Ферми примерно соответствует примесному уровню	Характер проводимости при комнатной температуре
I	> 1500	$2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] + [D^{\cdot}] = [e^{\cdot}]$ $[e^{\cdot}] \gg [V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}]$	$D^{\cdot}, V_{\text{O}}^{\cdot}$	Высокая n-типа
II	$1400 < T_{\text{эф}} < 1500$	$[D^{\cdot}] + 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [e^{\cdot}] + 2[V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}]$ $[D^{\cdot}] > [V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}] > [e^{\cdot}] > 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$	$D^{\cdot}, V_{\text{O}}^{\cdot}$	Значительная n-типа
III	$1140 < T_{\text{эф}} < 1340$	$[D^{\cdot}] + 2[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] = [e^{\cdot}] + 2[V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}]$ $[D^{\cdot}] \cong 2[V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}] \gg [V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] > [e^{\cdot}] > [h^{\cdot}]$	$V_{\text{O}}^{\cdot}$	Низкая n-типа
IV	< 1140	$[e^{\cdot}] < [h^{\cdot}]$	$V_{\text{Ba}}^{\prime\prime}$	Низкая p-типа

$$\sigma_0 = e[D]\mu_e = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,8 \cdot 10^{25} \cdot 0,5 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^2 \text{ См/м.}$$

При закалке от температур области II часть доноров (тем большая, чем ниже температура) компенсируется вакансиями бария, а не электронами, поэтому проводимость снижается по сравнению с  $\sigma_0$ , однако, она по-прежнему велика, так как носители тока поставляются ионизацией тех же сравнительно неглубоких уровней  $D^x$  и  $V_o^x$  ( $E_D \cong 2$  эВ).

В области температур III практически все доноры компенсируются вакансиями бария, избыточных электронов не хватает для заполнения при низких температурах уровней  $D^x$  и  $V_o^x$  и они полностью размещаются на более глубоких уровнях  $V_o^\bullet$ . Так как энергия ионизации уровней  $V_o^\bullet = 0,7$  эВ в несколько раз больше, чем у уровней  $D^x$  и  $V_o^x$ , проводимость (по-прежнему,  $n$ -типа) закаленных образцов резко, на много порядков снижается.

И, наконец, в области IV при высокотемпературном равновесии концентрация дырок становится выше концентрации свободных электронов, и закаленные образцы имеют низкую проводимость  $p$ -типа.

При термообработке в газовых средах с более низким  $P_{O_2}$  границы между рассматриваемыми областями сдвигаются к низким температурам. Так, в чистом азоте ( $P_{O_2} = 1$  Па) высокоомные образцы образуются лишь в том случае, если эффективная температура закалки оказывается ниже  $900^\circ\text{C}$ . В средах с еще более низким  $P_{O_2}$  (например,  $10^{-5}$  Па) высокоомные образцы вообще не могут быть получены (кривая 4 на рис. 7.1).

При охлаждении поликристаллического ТБ с реальной (конечной) скоростью распределение замороженных атомных дефектов окажется неоднородным по образцу. Допустим, что образец, легированный 0,3 ат.% донора, спекали на воздухе при  $1400 - 1450^\circ\text{C}$  и он пришел в равновесие с газовой средой перед началом охлаждения. В соответствии с табл. 7.1 перед охлаждением мы получим однородный материал, в котором донорные центры – кислородные вакансии – компенсированы главным образом электронами и лишь частично вакансиями бария. При охлаждении образца первоначально, возможно, концентрации дефектов будут успевать приходить к новым равновесным значениям, соответствующим более низким температурам. Однако при дальнейшем снижении температуры новые равновесия дефектов не успевают установиться, и происходит замораживание атомных дефектов.

Окисление материала при снижении температуры состоит в снижении концентрации кислородных вакансий и повышении концентрации вакансий бария. Поэтому в местах вблизи стоков вакансий кислорода и источников бариевых вакансий равновесия дефектов замораживаются от более низких температур.

В поликристаллическом ТБ источниками акцепторов являются межзеренные границы, и скорость релаксации дефектов в легированном ТБ контролируется диффузией от них вакансий бария. В результате после охлаждения в материале создается непрерывное изменение концентраций собственных точечных дефектов: снижение концентрации вакансий бария от поверхности вглубь зерен. Если условия обжига соответствовали получению низкоомного материала, а давление кислорода при охлаждении не было слишком низким, в некоторой точке этого непрерывного концентрационного профиля будет наблюдаться скачкообразный переход от низкоомного состояния внутри зерна к высокоомному в поверхностном слое. Эта точка и определяет границу высокоомного приповерхностного слоя с повышенной концентрацией вакансий бария, компенсирующих донорные центры.

Толщину высокоомного слоя можно оценить из решения соответствующей диффузионной задачи, зная коэффициент диффузии вакансий бария. Из опытов по изучению кинетики релаксации массы и электропроводности при изменении  $P_{O_2}$  для вакансий бария нашли,  $m^2/c$ :

$$D_{V(Ba)} = 1,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{(2,85 \pm 0,1) \text{ эВ}}{kT}\right) \quad (7.3)$$

Аппроксимируя реальную временную кривую охлаждения образца ступенчатой ломаной, найдем, что приращение толщины диффузионного слоя  $i$ -й ступеньки кривой охлаждения составит [239]:

$$\Delta l_i = \left[ \frac{D_i(T)\Delta t}{Fo(\theta)} \right]^{1/2} = \left[ \frac{D_i(T)\Delta T}{BFo(\theta)} \right]^{1/2} \quad (7.4)$$

где  $B = \frac{\Delta T}{\Delta t}$  – средняя скорость охлаждения образца;  $Fo(\theta) = \frac{Dt}{l^2}$  – число Фурье (безразмерное время), необходимое для достижения остаточной концентрационной неоднородности  $B$ . Для  $\theta = 0,10$  (т.е. концентрационной неоднородности 10%) из решения одномерной задачи диффузии в полуограниченное тело находим  $Fo \approx 35$ .

Полная толщина диффузионного слоя, образующегося при охлаждении с постоянной скоростью,

$$l_D = \left( \frac{\Delta T}{FoB} \right)^{1/2} \sum D_i^{1/2} \quad (7.5)$$

где суммирование производится по всем ступенькам температуры ниже температуры перехода от низко- к высокоомному состоянию (граничной температуры между областями I и III). Результат расчета показан на рис. 7.2. Диапазон обычно встречающихся скоростей охлаждения выделен пунктирными линиями. Как видно из рисунка, согласно расчетным данным, на воздухе образуются слои порядка 1–3 мкм, в азоте – 0,05–0,3 мкм. Толщина граничного диффузионного слоя зависит, прежде всего, от газовой среды и скорости охлаждения. Чем медленнее охлаждение, тем глубже проникает высокоомный слой в зерно. Чем ниже  $P_{O_2}$  в окружающей среде, тем от меньших температур начинается образование высокоомного слоя при охлаждении (см. рис. 3.1) и тем меньше конечная толщина слоя, если он возникает вообще.

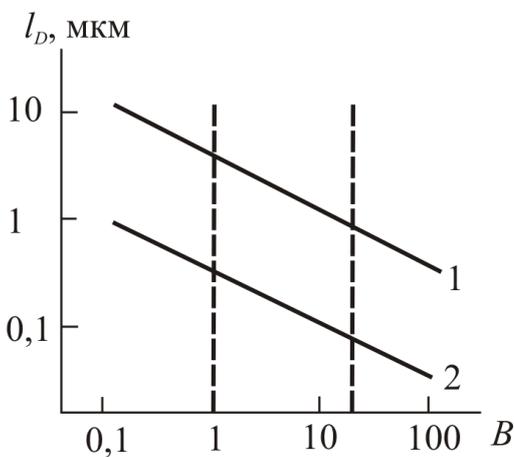


Рис. 7.2. Зависимости толщины высокоомных слоев на зернах легированного титаната бария от скорости охлаждения  $V$ , К/мин, на воздухе (1) и в азоте (2).

Высокоомные слои толщиной порядка одного или нескольких микрометров приводят, как будет показано далее, к получению позисторного материала.

Материал с позисторными свойствами на основе нелегированного титаната бария обычно получить не удастся, хотя низкоомная керамика легко может быть получена в результате термообработки в восстановительной среде. При охлаждении в азоте восстановленной керамики  $BaTiO_3$  переход в высокоомное состояние при низких температурах происходит ниже

$300^\circ\text{C}$ , при охлаждении в среде с  $P_{O_2} = 10^{-7}$  Па – ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Однако на практике при этом всегда получают однородный высокоомный материал, изолирующие слои, окружающие проводящий материал в объеме зерен, не образуются. Объяснение заключается в гораздо большей скорости установления равновесия в объеме зерен чистого ТБ по сравнению с

материалом, легированным донорами. В нелегированном ТБ кинетика релаксации определяется значительно более быстрой диффузией вакансий кислорода, поэтому при реальных скоростях охлаждения в образцах нелегированного ТБ возникающие на поверхности слои быстро распространяются на весь объем зерна.

Таким образом, легирование донорной примесью, приводящее к очень медленной релаксации вакансий бария от четко распределенных пространственно источников (стоков), является необходимым условием для практической реализации резко неоднородного распределения точечных дефектов и образования высокоомных слоев на границах низкоомных зерен поликристаллического титаната бария.

### **7.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЗИСТОРОВ И КОНДЕНСАТОРОВ С МЕЖЗЕРЕННЫМИ СЛОЯМИ**

Рассмотрим, каким образом диффузионные слои в легированном ТБ связаны с формированием свойств позистора и межзеренного барьерного конденсатора.

Как видно из энергетической схемы точечных дефектов (рис. 7.3), уровни Ферми в объеме полупроводящего зерна и в высокоомном поверхностном слое различаются. Система стремится к равновесию путем выравнивания химических потенциалов электронов. В результате они диффундируют как неравновесные носители из внутренних областей в высокоомный слой. Перераспределение электронов приводит к накоплению объемного электрического заряда, вызывающего, в свою очередь, скачок потенциала на границе диффузионного слоя.

Схема потенциального барьера, возникающего на высокоомном диффузионном слое, показана на рис. 7.3. Вверху – барьер, образующийся при окислении материала на границе до состояния низкой проводимости *n*-типа (III), внизу – до состояния с *p*-типом проводимости (IV, табл. 7.1). Барьер последнего типа на воздухе образуется при охлаждении ниже 1400°C, в азоте – ниже 750°C (см. рис. 7.1). Предлагаемая модель потенциального барьера на границах зерен поликристаллического ТБ существенно отличается от модели Хейванга тем, что высота барьера на сформированном (толстом) диффузионном слое остается постоянной, а не зависит от концентрации захваченных поверхностными уровнями электронов.

Потенциальный рельеф непрерывно изменяется на протяжении всего участка, где накапливается объемный заряд. Толщина слоя объемного заряда  $l_S$ , как известно [238], связана с дебаевской длиной неравновесных носителей  $l_0$  соотношением

$$l_S = l_0 \left( \frac{2\phi_0 qe}{kT} \right)^{1/2} \tag{7.6}$$

где

$$l_0 = \left( \frac{kT\epsilon\epsilon_0}{qe^2 N_D^e} \right)^{1/2} \tag{7.7}$$

Здесь  $N_D^e$  – число донорных центров, компенсированных электронами (а не вакансиями бария). Подставляя значения высоты барьера  $\phi_0 = 0,5$  В (рис. 7.3б),  $\epsilon \approx 10^4$  (значение в сильном поле),  $N_D^e = 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , получаем  $l_0 \approx 0,15$

мкм,  $l_S \approx 0,8$  мкм, что сопоставимо с толщиной диффузионного слоя  $l_D$ , образующегося при охлаждении легированного ТБ с "обычными" скоростями на воздухе.

Решающее значение для формирования свойств неоднородного сегнетоэлектрика имеет соотношение толщин поверхностного высокоомного слоя  $l_D$  и слоя объемного заряда  $l_S$  [239]. Остановимся сначала на случае, когда  $l_D \approx l_S$ . В этом случае во всем высокоомном слое действует сильное поле объемного заряда, поэтому в сегнетоэлектрической фазе, где действующее значение  $\epsilon(E)$  оказывается высоким, это поле вызывает сильную поляризацию материала и резкое снижение эффективной величины барьера во всем слое и, следовательно,

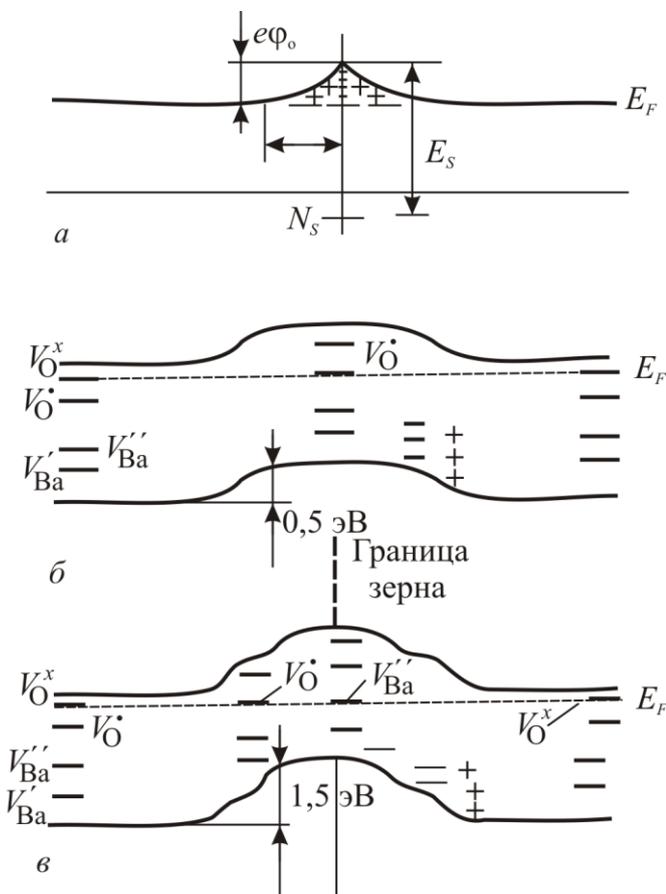


Рис.7.3. Схема потенциального барьера на окисленных границах зерен ТБ: а – по Хейвангу; б – высокоомный слой  $n$ -типа; в – высокоомный слой  $p$ -типа.

сопротивления всего образца [228,229,239]. На рис. 7.4а изображены распределения концентрации электронов  $[e']$  и компенсированных электронами донорных центров  $N_D^e$ . Для простоты последнее распределение принято прямоугольным. Сплошными линиями на рис. 7.4 показаны распределения электрического потенциала  $V(\sigma)$ , плотность объемного заряда  $\rho(b)$  и электрическое поле  $E(r)$ , соответствующее принятому распределению  $N_D^e$  в обычном, линейном диэлектрике с постоянной величиной  $\epsilon$ . Эти величины связаны уравнением Пуассона

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \tag{7.8}$$

$$E = -\frac{dV}{dx} \tag{7.9}$$

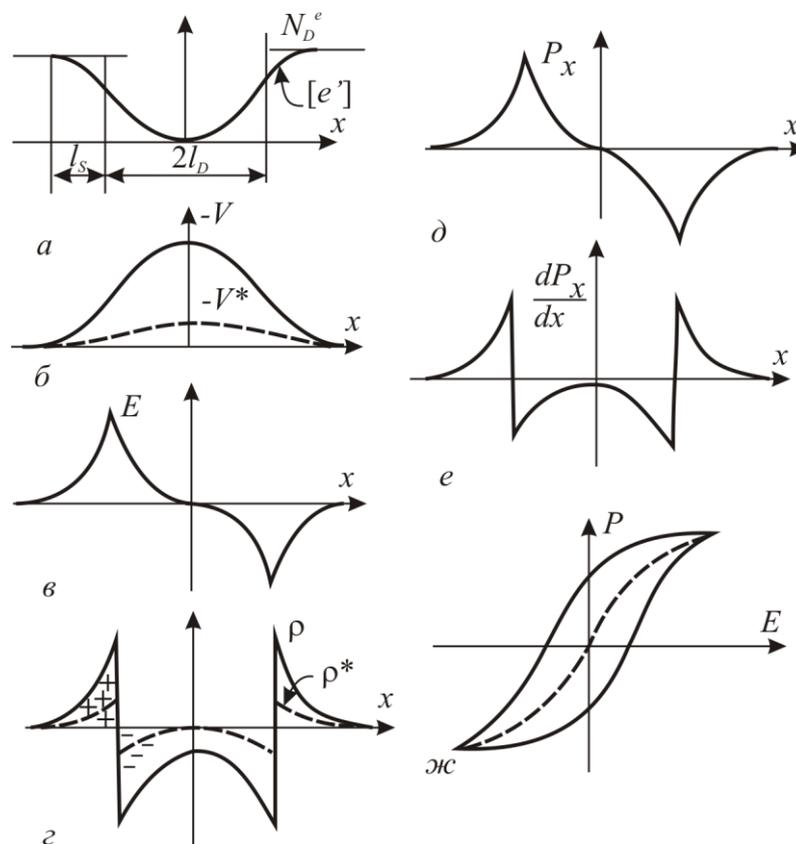


Рис. 7.4. К объяснению эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС).

В сегнетоэлектрике – существенно нелинейном диэлектрике с сильной зависимостью  $\varepsilon = f(E)$  – необходимо учесть наличие сильной поляризации  $P$ , для чего уравнение Пуассона нужно записать в виде

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left( \rho - \frac{dP}{dx} \right) = -\frac{\rho^*}{\varepsilon_0} \quad (7.10)$$

где  $\rho^* = \rho - \frac{dP}{dx}$  – эффективная плотность объемного заряда.

Зная зависимость поляризации от поля в сегнетоэлектрике (петля гистерезиса), можно найти распределения  $P_x$  (рис.7.4 д) и  $dP_x/dx$  (рис.7.4 е) в направлении, нормальном к слою. Теперь легко найти распределение эффективного объемного заряда  $\rho^*$ , показанное пунктиром на рис. 7.4з. Поскольку "истинный" объемный заряд в значительной степени компенсирован в слое градиентом поляризации, снижается и величина потенциального барьера (пунктир на рис. 7.3б). Следовательно, сопротивление образца в сегнетофазе будет низким.

Выше точки Кюри петля гистерезиса  $P(E)$  переходит в прямую линию, наклон которой быстро уменьшается с температурой согласно закону Кюри-Вейсса. Поэтому  $P$  и вклад  $dP/dx$  в величину  $\rho^*$  резко падает и эффективная величина потенциального барьера быстро возрастает, что приводит к сильному увеличению сопротивления образца. Таким образом, при  $l_D \approx l_S$  мы получаем материалы с позисторными свойствами.

Как видно из рис. 7.5 а, если диффузионный слой значительно толще, чем  $l_S$ , внутри слоя поляризация, вызываемая полем объемного заряда, отсутствует, и, следовательно, здесь не снижается высота потенциального барьера (за исключением переходной области на границе слоя с низкоомным материалом объема зерна). В этом случае сопротивление образца будет велико даже в сегнетофазе, аномалия проводимости в области точки Кюри исчезает, а образовавшиеся на поверхностях зерен изолирующие слои приведут, если радиус зерна  $r_z$  существенно превышает  $l_D$ , к получению материала с очень высокой эффективной диэлектрической проницаемостью – межзеренного барьерного конденсатора. Итак, при увеличении толщины диффузионного слоя выше  $l_S$  наблюдается постепенный переход от позисторного материала к материалу со свойствами конденсатора с межзеренными барьерными слоями.

Если образовавшийся диффузионный слой несколько тоньше  $l_S$ , отрицательный объемный заряд будет сосредоточен в чрезвычайно узком слое

на самой границе зерна (рис. 7.5 в), т.е. реализуются условия модели Хейванга, которая является, таким образом, частным предельным случаем рассматриваемой модели ПТКС.

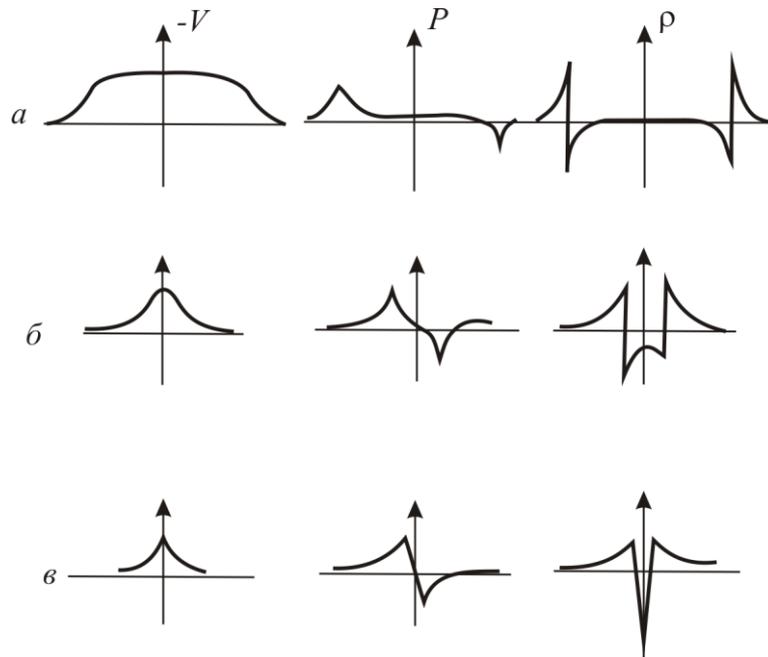


Рис. 7.5. Распределения электрического потенциала  $V$ , поляризации  $P$  и плотности объемного электрического заряда  $\rho$  при различном соотношении толщин диффузионного слоя  $l_D$  и слоя объемного заряда  $l_s$ : а)  $l_D > l_s$ ; б)  $l_D = l_s$ ; в)  $l_D < l_s$ .

Если диффузионный слой очень тонок,  $l_D \ll l_s$  как, например, при охлаждении в азоте с "обычной" скоростью, на его границе просто не образуется достаточного количества объемного заряда и получается низкоомный материал без заметной аномалии проводимости. И наоборот, если  $l_D \approx r_z$ , т.е. зерна керамики окисляются полностью, получается однородный и высокоомный материал – обычный диэлектрик.

Характерные условия, требуемые для получения каждого из четырех указанных состояний, по существу четырех разных материалов, приведены в табл. 7.2. Эти условия рассчитаны по скорости роста высокоомного слоя, контролируемого диффузией вакансий бария, и хорошо соответствуют известным практическим данным [147,227-242].

Например, как показано ранее, при охлаждении с обычными скоростями от температуры спекания выше  $1400^\circ\text{C}$  ТБ, легированного 0,3 ат.% донора, образуются барьерные слои порядка 1–3 мкм, и материал обладает

позисторными свойствами. Чтобы получить межзеренный конденсатор, необходимо отжечь такой материал при температуре не выше  $1300^{\circ}\text{C}$  (см. табл. 7.1) в течение времени, необходимого для образования достаточно толстого диффузионного слоя  $l_D \geq 3l_S \approx 3$  мкм. При отжиге на воздухе слой такой толщины образуется при  $1200^{\circ}\text{C}$  примерно за 5, при  $1100^{\circ}\text{C}$  – за 30 и при  $1000^{\circ}\text{C}$  – за 100 ч.

При охлаждении такого же материала в азоте образуются слишком тонкие барьерные слои, в результате материал не приобретает позисторных свойств, для формирования которых необходим отжиг материала на воздухе 1–2 ч при  $1100^{\circ}\text{C}$ . При дальнейшем отжиге по мере возрастания толщины диффузионных слоев материал постепенно приобретает свойства межзеренного конденсатора.

Таблица 7.2. Условия получения материалов различных типов на основе поликристаллического ТБ, легированного 0,1–0,4 ат.% донорной примеси

Тип материала	Соотношение между $l_D$ , $l_S$ и $r_3$	Характерные условия получения материала
I. Низкоомный полупроводник без аномалий проводимости	$l_D \ll l_S$	1.Резкая закалка от температур обжига выше $1400^{\circ}\text{C}$ на воздухе 2.Охлаждение от высоких температур с обычной скоростью в инертной или восстановительных средах
II. Позистор	$l_D \approx l_S \ll r_3$	1.Охлаждение от высоких температур на воздухе с обычной скоростью 2.Краткий (1-2 ч) отжиг низкоомного материала без ПТКС на воздухе при $1000$ - $1200^{\circ}\text{C}$
III.Межзеренный барьерный конденсатор	$l_D \ll l_S \ll r_3$	Более длительный (5-50 ч) отжиг низкоомной крупнозернистой керамики на воздухе при $1100$ - $1300^{\circ}\text{C}$
IV.Диэлектрик без аномалий проводимости	$l_D \approx r_3 \gg l_S$	1.Очень длительный отжиг низкоомной крупнозернистой керамики в окислительной среде 2.Условия высокотемпературного обжига соответствуют высокоомному состоянию материала 3.Краткий отжиг или медленное охлаждение в окислительной среде керамики с малым размером зерна

Обсуждаемый механизм диффузии вакансий бария, приводящий к образованию высокоомных слоев, тесно связан с существованием межкристаллитных фаз. Такие фазы легко образуются при окислении или восстановлении ТБ и их часто обнаруживают экспериментально [243]. Межкристаллитные полтитанаты (соединения, в которых соотношение Ва/Ti

$< 1$ ) служат источниками, а ортотитанаты (соединения, в которых  $Va/Ti > 1$ ) – стоками вакансий бария в зернах ТБ. При образовании высокоомного диффузионного слоя на поверхности зерен низкоомного ТБ может или расходоваться имевшийся ранее межкристаллитный полтитанат, или дополнительно образовываться слой ортотитаната. Толщина  $l_{МФ}$  межкристаллитной прослойки, минимально необходимой для образования высокоомного слоя толщиной  $l_D$ ,

$$l_{МФ} \approx l_D \frac{[V_{Ba}]}{[Ba_{Ba}]} \quad (7.11)$$

Для образования высокоомных слоев толщиной  $1 - 20$  мкм требуется участие межкристаллитной фазы толщиной порядка  $0,5 - 5$  нм. Слои такой толщины трудно обнаружить обычными методами. Речь идет о минимально необходимых для возникновения позисторного эффекта толщинах слоев межкристаллитных фаз, и в реальных материалах они могут быть значительно толще.

Межкристаллитные фазы вносят существенный вклад в формирование потенциальных барьеров. В принципе вполне можно представить, например, межзеренный барьерный конденсатор, в котором роль диэлектрических прослоек играют выделения вторых фаз. Для понимания таких явлений необходима дальнейшая информация о строении и свойствах ( $\epsilon$ ,  $\sigma$ ) слоев межкристаллитных фаз.

Таким образом, возможность получения позисторов на основе поликристаллического ТБ вытекает из специфических особенностей его точечной дефектности. В общем случае необходимыми предпосылками возникновения позисторных свойств являются следующие условия:

а) в пределах области гомогенности сегнетоэлектрического материала при изменении внешних условий (например,  $T$  или  $P_{O_2}$ ) должны осуществляться по крайней мере два типа преобладающих точечных дефектов, один из которых соответствует низкоомному некомпенсированному, а другой – сильно компенсированному полупроводнику;

б) концентрация одного из доминирующих атомных дефектов (вакансии бария в ТБ) должна устанавливаться при изменении внешних условий достаточно медленно, причем его источники или стоки связаны с границами зерен или образуют аналогичную пространственную структуру;

в) размер зерен поликристалла должен существенно превышать дебаевскую длину неравновесных носителей.

#### 7.4. ПРИРОДА "КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ АНОМАЛИИ"

Интерес вызывает необычный характер зависимости электропроводности поликристаллического ТБ ниже точки Кюри от концентрации донорной добавки [231,240]. При увеличении содержания добавки до 0,1–0,3 ат.% проводимость ТБ, обожженного и охлажденного на воздухе, возрастает примерно на 10 порядков величины, а при дальнейшем повышении концентрации добавки – вновь снижается приблизительно до первоначального значения (рис. 7.6, а, кривая 1).

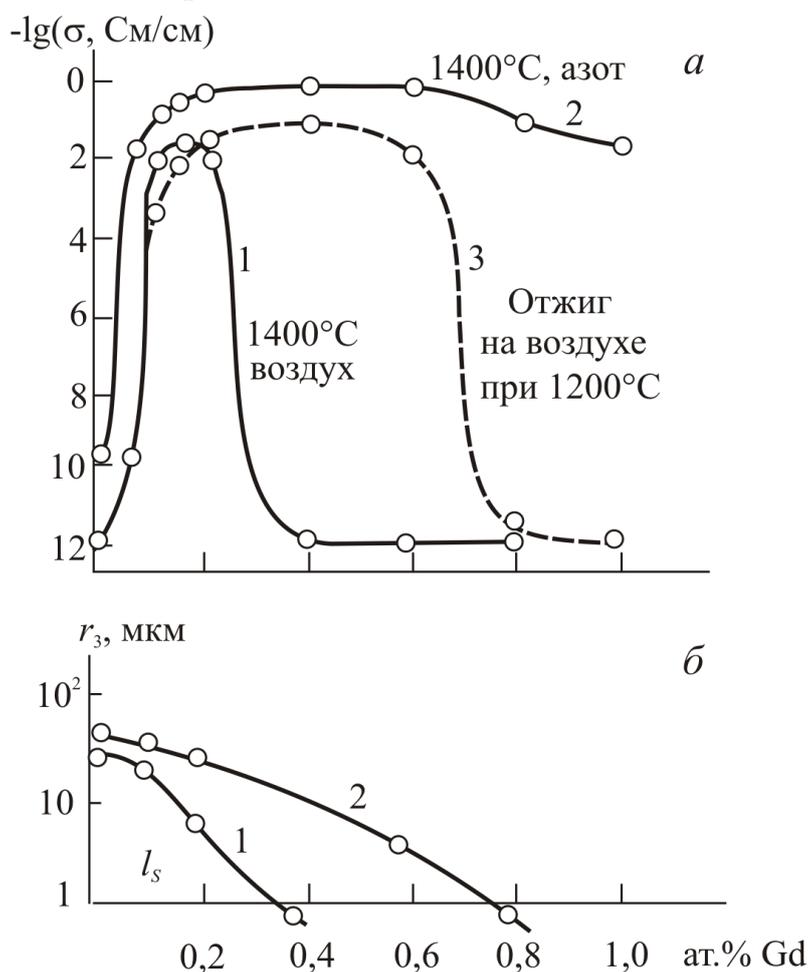


Рис. 7.6. Зависимости электропроводности при комнатной температуре (а) и среднего размера кристаллитов (б) от концентрации донорной добавки гадолиния для разных условий получения керамики титаната бария.

Сначала природу этого явления связывали с ограниченной растворимостью добавок и образованием плохо проводящих межкристаллитных фаз, однако проверка с помощью микронзондового анализа обычно этого не подтверждает [148]. "Концентрационную аномалию"

объясняют также изменением типа твердого раствора: при малых концентрациях ионы примеси компенсируются главным образом электронами, а при больших – вакансиями бария [242]. Но конкретный расчет равновесий дефектов показывает, что концентрация электронов, а с ней и низкотемпературная проводимость продолжает расти с увеличением концентрации добавки и после смены типа твердого раствора.

Аномальная концентрационная зависимость проводимости проявляется только на поликристаллах и отсутствует у монокристаллов. Например, в монокристаллах  $\text{Ba}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{TiO}_3$ , легированных гадолинием, и  $\text{Ba}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{TiO}_3$ , легированных иттрием и ниобием, концентрация носителей при комнатной температуре изменяется пропорционально содержанию легирующей добавки.

Аномалия наблюдается на поликристаллических образцах, условия получения которых соответствует требуемым для получения позисторного состояния ( $l_D \approx l_S$ ). Например, аномальный возврат к низкой проводимости отсутствует при получении керамики в азоте (кривая 2 на рис. 7.6а), в этом случае, как показано ранее, диффузионные слои слишком тонки:  $l_D \ll l_S$ . Однако окислительный отжиг такой керамики на воздухе при  $1200^\circ\text{C}$ , приводящий к необходимому увеличению  $l_D$ , восстанавливает аномальный ход проводимости (кривая 3).

С увеличением концентрации донорной добавки размер зерен керамики снижается (рис. 7.6б). На образцах с аномалией возврат от высокой проводимости к низкой наблюдается при той концентрации добавки, когда размер зерен становится меньше толщины слоя объемного заряда  $l_S$ . Например, в образцах ТБ, легированного гадолинием, размер зерен становится меньше  $l_S$ , при 0,35 ат.% Gd при обжиге керамики на воздухе и при 0,8 ат.% Gd при обжиге в азоте. Именно при этих концентрациях Gd сопротивление поликристаллических образцов резко увеличивается.

Перечисленные экспериментальные результаты позволяют прийти к выводу, что концентрационная аномалия проводимости определяется действием двух факторов: образованием на поверхностях зерен высокоомных диффузионных слоев и ингибирующим действием добавок на рост кристаллитов при обжиге. Первоначальный рост проводимости объясняется переходом из высокоомного в низкоомное состояние в результате введения в ТБ донорной примеси. Пока размер зерен керамики значительно превышает величину  $l_S$ , образование на поверхностях зерен высокоомных слоев толщиной  $l_D \leq l_S$  не приводит к снижению проводимости материала ниже

сегнетоэлектрической точки Кюри в результате позисторного эффекта. При дальнейшем увеличении количества легирующей добавки размеры зерен быстро уменьшаются. В мелкозернистой керамике при  $r_3 \leq l_S$  из четырех рассматриваемых в табл. 7.2 состояний возможны только два: I (полупроводник без аномалий проводимости) и IV (диэлектрик), так как зерна просто не могут вместить в себе диффузионный слой, сопоставимый по толщине с  $l_S$ . Поэтому диффузионный слой толщиной  $\sim 1$  мкм, образующийся при получении материалов на воздухе, отвечает позисторному состоянию и высокой проводимости ниже точки Кюри при малых содержаниях добавки пока  $r_3 > l_S$ , но при больших концентрациях добавки он же соответствует диэлектрическому состоянию (возврат к низкой проводимости) мелкозернистой керамики: если  $r_3 \leq l_S$ , диффузионный слой распространяется на весь объем кристаллов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трудно назвать другое явление, начинающееся с приставки не-, которое представляло бы для физика, химика и материаловеда такой же интерес как нестехиометрия твердых тел. Сложные оксиды со структурой перовскита: титанат бария, титанат свинца, цирконат свинца и их твердые растворы обладают выдающимися сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами. Одновременно они демонстрируют и способность к весьма существенным, а главное значимым для формирования свойств отклонениям состава от стехиометрического.

Нестехиометрия перовскитовых оксидов  $A^{II}B^{IV}O_3$ , как многокомпонентных соединений, значительно многообразнее нестехиометрии бинарных соединений, преимущественно рассматривавшихся в классических трудах по химии твердого тела [14-16]. Ее необходимо рассматривать не в одном, а в нескольких направлениях возможного изменения состава. В перовскитах  $A^{II}_{1-\gamma}B^{IV}O_{3-\gamma-\delta}$  удобно выделить два вида нестехиометрии: по соотношению катионов А и В ( $\gamma$ -нестехиометрия) и по соотношению катионов и анионов (кислородная  $\delta$ -нестехиометрия). Эти два вида нестехиометрии радикально различаются по свойствам. Области  $\gamma$ -нестехиометрии обнаруживают значительные протяженности (до десятка мол.%), которые реализуются в сравнительно узких (не более полутора порядков величины) интервалах термодинамической активности компонента АО. У нелегированных перовскитов области  $\gamma$ -нестехиометрии односторонние и простираются от стехиометрического состава ( $\gamma = 0$ ) в сторону дефицита компонента АО. Кислородная  $\delta$ -нестехиометрия, наоборот, реализуется в значительно более узких интервалах составов, не превышающих сотых долей мол.%, но в широких (в десятки порядков величины) интервалах изменения активности кислорода. У титаната бария область кислородной нестехиометрии двусторонняя, она расположена по обе стороны от стехиометрической точки ( $\delta = 0$ ). У перовскитов ЦТС область  $\delta$ -нестехиометрии ограничена со стороны низких давлений кислорода реакцией восстановительного распада до металлического свинца

и в силу этого соответствует только избытку кислорода и не включает стехиометрический состав.

Нестехиометрия в различных направлениях изменения состава обеспечивается совершенно различными способами ее структурной организации.  $\gamma$ -Нестехиометрия реализуется преимущественно за счет протяженных, а  $\delta$ -нестехиометрия – точечных дефектов кристаллического строения.

В отличие от классических бинарных систем, в многокомпонентных фазах описание состояний точечных дефектов требует нового подхода – введения многомерных броуэровских диаграмм. В пределах области гомогенности титаната бария (и титанатов других ЦЗЭ) реализуются два типа преобладающих точечных дефектов. При более низких давлениях кислорода доминируют кислородные вакансии и электроны:  $2[V_O^{\bullet\bullet}] = [e']$  а при более высоких – ионные вакансии:  $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Ba}^{\prime\prime}]$ . В системе ЦТС ввиду ограниченности областей гомогенности реализуется лишь второй из указанных способов точечного разупорядочения:  $[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Pb}^{\prime\prime}]$ . Экспериментальные зависимости структурно-чувствительных свойств: электропроводности, термо-Э.д.с., коэффициентов диффузии, термодинамических свойств, а также изменений массы, плотности и др. – от состава, температуры, парциального давления кислорода и других летучих компонентов позволяют построить детальные картины равновесий точечных дефектов в широком интервале состояний. Прослежены их изменения при разной величине нестехиометрии, легировании, охлаждении от условий синтеза до рабочих температур.

В оксидах  $A_{1-\gamma}^{II}B^IVO_{3-\gamma-\delta}$   $\gamma$ -нестехиометрия реализуется за счет протяженных несовершенств: плоскостей кристаллографического сдвига (ПКС). ПКС в структуре перовскита имеют ряд принципиальных отличий от классических фаз сдвига. В отличие от последних, они вызывают нестехиометрию, состоящую в дефиците компонента АО, а не чисто кислородную нестехиометрию. Сохранение электронейтральности не требует изменения валентного состояния катионов или образования дополнительных электронных дефектов. Важное значение для формирования свойств материалов на основе перовскитовых оксидов имеет взаимодействие протяженных и точечных дефектов нестехиометрии. Заряженные точечные дефекты способны накапливаться в атмосферах

Дебая-Хюккеля частичных дислокаций, оконтуривающих планарные дефекты нестехиометрии. Возникающие локальные поля играют, в частности, роль стопоров для сегнетоэлектрических доменных стенок и тем самым влияют на весь комплекс диэлектрических свойств материала.

Установлены зависимости электрофизических свойств от нестехиометрии сегнетоэлектрических перовскитов. Определяющее влияние на электрокинетические свойства оказывает кислородная нестехиометрия, регулируемая или величиной кислородного давления при термообработке, или гетеровалентным легированием. На диэлектрические и пьезоэлектрические свойства определяющая влияние оказывает катионная  $\gamma$ -нестехиометрия. Характер этого влияния различен для сегнетомягких и сегнетожестких материалов, а по своей величине сопоставим с воздействием на свойства модифицирующих добавок. Влияние протяженных дефектов  $\gamma$ -нестехиометрии осуществляется посредством взаимодействия их локальных упругих и электрических полей с сегнетоэлектрическими доменными стенками, приводящего к изменению их вклада в ориентационную поляризацию. Катионы сегнетомягких добавок, накапливаясь в атмосферах Коттрела граничных дислокаций компенсируют, а катионы сегнетожестких добавок, наоборот, усиливают локальные электрические поля. Так объясняется различный характер изменения свойств в сегнетомягких и сегнетожестких пьезоматериалах.

На основе установленных диаграмм точечной дефектности разработаны расчетные модели, позволяющие количественно прогнозировать величину электропроводности материалов на основе ТБ и ЦТС по известному составу (легирование) и условиям получения. Построена  $p(\text{O}_2) - T$  диаграмма условий получения низкоомных и высокоомных композиций на основе титаната бария. Диаграмма удобна для решения практических материаловедческих задач: получение полупроводникового ТБ, защита конденсаторной керамики на основе ТБ от восстановления.

Особенности равновесий и релаксации точечных дефектов в легированном титанате бария при определенных условиях приводят к неоднородному распределению дефектов и образованию на поверхностях зерен поликристалла высокоомных слоев. На этой основе построена физико-химическая модель позисторного эффекта. Модель позволяет расчетным путем определять условия получения позисторов, межзеренных барьерных конденсаторов, сегнетоэлектриков–полупроводников и высокоомных

сегнетоэлектриков. Объяснена природа «концентрационной аномалии» проводимости легированного ТБ и сформулированы общие критерии возникновения позисторного состояния в поликристаллическом сегнетоэлектрике.

В изучении нестехиометрии оксидов перовскитового семейства последняя страница отнюдь не перевернута. Значительный интерес представляют еще мало изученные вопросы нестехиометрии нанодисперсных и наноструктурных материалов [262]. Наноразмерные частицы обладают повышенной поверхностной энергией. Для состояния вещества в их объеме это эквивалентно действию повышенного давления. Уже один этот фактор существенно влияет на равновесия и кинетику релаксации структурных дефектов любой размерности. Сама возможность развития сегнетоэлектрической доменной структуры, как и взаимодействия дефектов нестехиометрии с доменными стенками критически зависят от размера кристаллитов в нанодиапазоне [257]. Несомненно, изучение особенностей нестехиометрии наноструктурных материалов обещает обнаружение многих интересных и перспективных для практического применения эффектов.

Изучение нестехиометрии находится в сфере основной парадигмы современного научного материаловедения: изучение взаимосвязи состава, структуры и свойств. Исследования взаимосвязи состав (нестехиометрия) – структура (дефектность) – свойства стали научной основой для разработки широкой гаммы новых пьезокерамических материалов ЦТС, созданных за последние десятилетия в Научно-технологическом центре «Реактивэлектрон» Национальной академии наук Украины. Разработаны пьезокерамические материалы разного типа для всех групп применений: электромеханические преобразователи в приемниках акустических сигналов; чувствительные датчики механических колебаний; электромеханические преобразователи для излучателей акустических сигналов; пьезодвигатели; пьезотрансформаторы; генераторы высокого напряжения; пьезокерамические электрические фильтры на объемных и поверхностных акустических волнах с различной полосой пропускания и др. Опытный завод НТЦ «Реактивэлектрон» готов поставлять пьезокерамические материалы для всех разработчиков новой техники, высокотехнологичного оборудования в Украине.

## SUMMARY

Nonstoichiometry in solids still attracts a great interest of physicists, chemists and material scientists. Complex oxides with perovskite structure: barium titanate, lead titanate, lead zirconate and their solid solutions show outstanding ferroelectric and piezoelectric properties. At the same time, they demonstrate also an ability to hold significant deviations from stoichiometry and these deviations play an important role in shaping their properties.

Nonstoichiometry of  $A^{II}B^{IV}O_3$  perovskite oxides as multicomponent compounds is much more diverse than in binary compounds predominantly considered earlier in the classical works in the field of solid state chemistry. The nonstoichiometry in complex oxides must be considered not only in single, but in several directions of possible compositional change. In the  $A^{II}_{1-\gamma}B^{IV}O_{3-\gamma-\delta}$  perovskites, it is convenient to consider two types of nonstoichiometry:  $\gamma$ -nonstoichiometry with respect to cation A/B ratio and also  $\delta$ -nonstoichiometry with respect to cation/anion ratio which is similar to the oxygen nonstoichiometry usually considered in oxides. These two types of nonstoichiometry are quite different in their properties. In the diagrams of state, fields of  $\gamma$ -nonstoichiometry occupy considerable (to a dozen mol.%) compositional regions which are realized in relatively narrow (less than one and a half order of magnitude) intervals of the component AO thermodynamic activity. Regions of  $\gamma$ -nonstoichiometry in undoped perovskites are unilateral and spread from the stoichiometric composition ( $\gamma = 0$ ) in direction to a deficit of component AO. On the contrary, oxygen  $\delta$ -nonstoichiometry is realized in much narrower intervals of composition (less than a few small fractions of mol.%), but in much wider (up to dozens orders of magnitude) intervals of the thermodynamic activity of oxygen.

The region of oxygen nonstoichiometry in barium titanate is bilateral. It is spread on both sides of the stoichiometric point ( $\delta = 0$ ). In PZT perovskites the regions of  $\delta$ -nonstoichiometry are limited from the lower oxygen pressures with the reaction of reducing decomposition of PZT to metallic lead and, due to that,

they stretch out only to oxygen excess and do not include the stoichiometric point.

Deviations from stoichiometry in different directions of compositional change are realized with entirely different mechanisms of their structural organization.  $\gamma$ -Nonstoichiometry is carried out predominantly by extended crystallographic defects whereas  $\delta$ -nonstoichiometry – by point lattice defects.

Unlike in the classical binary systems, description of thermodynamic states of a multicomponent phase demands a new approach – introduction of multidimensional Brewer diagrams. At high temperatures, two types of predominant point disorder are realized within the  $\delta$ -nonstoichiometry regions of barium titanate and other rare earth element titanates. Under lower oxygen pressures, predominant defects are oxygen ion vacancies and electrons:  $2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [e']$ , and at higher oxygen pressures – cationic vacancies:  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\text{Ba}}'']$ . In PZT system, due to the restriction of the homogeneity regions, only the second of the discussed above disorder types is realized:  $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [V_{\text{Pb}}'']$ . Experimental dependences of structure-sensitive properties like electrical conductivity, thermoelectric emf, diffusion coefficients, thermodynamic properties, as well as density and mass changes in thermogravimetric studies, on such parameters as composition, temperature, oxygen and PbO or BaO were studied/ The results have given a possibility to build up detailed pictures of point defect equilibria in wide intervals of thermodynamic parameters. Their behavior at varying nonstoichiometry, doping, cooling from the synthesis conditions to room and other working conditions was traced in detail.

In  $A_{1-\gamma}^{II}B^IVO_{3-\gamma-\delta}$  oxides  $\gamma$ -nonstoichiometry is realized by extended defects – crystallographic shear planes (CSP). CSP in the perovskite structure have most important distinctions from classical shear phases. They do not produce oxygen nonstoichiometry, but nonstoichiometric deficit of component AO. Electroneutrality condition is not connected to a change in valent state of cations or to formation of additional electron defects. Interaction of extended and point defects is very important in forming electrophysical properties of perovskite materials. Charged point defects accumulate in Debye-Huckell atmospheres of partial dislocations bounding planar defects of nonstoichiometry. Arising electrical fields play the role of traps for moving ferroelectric domain walls and in this way affect all the complex of dielectric properties of a ferroelectric material.

The dependences of electrophysical properties on nonstoichiometry have been found and analyzed. Electrokinetic properties are influenced mainly by oxygen  $\delta$ -nonstoichiometry which can be adjusted by matching oxygen pressure during high-temperature treatment or else by doping with heterovalent additives. Dielectric and piezoelectric properties are strongly influenced by cation  $\gamma$ -nonstoichiometry. The character of this last influence is opposite for soft and hard ferroelectric materials and in its quantitative value is comparable to the influence of doping additives. The effect of extended defects of  $\gamma$ -nonstoichiometry is accomplished via interactions of their local elastic and electric fields with ferroelectric domain walls. These interactions determine the contribution into orientational polarization of a ferroelectric. Cations of “soft” additives accumulate in Cottrell’s atmospheres of boundary dislocations and their charges compensate local electric fields while the cations of “hard” additives increase these fields and produce an opposite effect. In this way, a difference in the character of changing the properties in soft and hard ferroelectric materials is explained.

Using constructed diagrams of point defect concentrations as functions of temperature and oxygen pressure, the models for calculation of the electrical conductivity of perovskite materials based on barium titanate and PZT were developed. These models take into account the composition (the character and degree of doping) and thermodynamic conditions of synthesis. A  $p(\text{O}_2) - T$  phase diagram for determination of the conditions for synthesis of high- and low-ohmic compositions based on barium titanate has been plotted. The diagram may be used to solve different tasks in practical material science: conditions for synthesis of semiconducting barium titanate, protection of ceramic capacitors from reduction.

Peculiarities of equilibria and relaxation kinetics of point defects in polycrystalline doped barium titanate under certain conditions lead to nonuniform defect distribution and formation of high resistance layers on the polycrystalline grain boundaries. Taking this effect into account, a physico-chemical model of the posistor effect has been proposed. The model permits to calculate the conditions of synthesis of posistors, intergranular barrier capacitors, semiconducting and dielectric compositions based on ferroelectric barium titanate. The nature of “concentration anomaly” in donor-doped  $\text{BaTiO}_3$  finds its explanation in the frames of this model. The general criteria for forming PTCR in a polycrystalline ferroelectric have been formulated.

Not all problems have been already solved in the field of nonstoichiometry in perovskite oxides. A significant interest presents nonstoichiometry of nanodispersed

and nanostructured materials which is not well studied yet. Nanoparticles possess an increased surface energy, which is equivalent to the action of additional pressure on them. Only this factor in itself produces a strong influence on the equilibria and kinetics of relaxation of lattice defects of any dimension. A very possibility of development of the ferroelectric domain structure as well as a possibility of manyfold interactions of extended nonstoichiometry defects with domain walls critically depend on the crystallite size in the nanometer range. There is no doubt that a study of nonstoichiometry of nanosized and nanostructured materials promises a discovery of many new interesting and useful for applications effects.

Studies of nonstoichiometry lie in the course of the main paradigm of present-day material science – the study of interrelation between composition (nonstoichiometry), structure (defect structure) and properties. These studies were used as a physico-chemical base in development of a wide range of new piezoceramic PZT materials at Scientific and Technological Center “Reactivelectron” (National Academy of Sciences of Ukraine). Piezoceramic materials have been developed for all possible types of application: electromechanical transducers for acoustic signal receivers; sensitive sensors of mechanical vibrations; electromechanical transducers for emitters of acoustic signals; piezoengines; piezotransformers; high voltage generators; piezoceramic electrical filters on bulk and surface acoustic waves with various bands of transmission etc. The experimental plant at the STC “Reactivelectron” will willingly supply piezoceramic materials for developers of new technique and high technologies in Ukraine and abroad.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
РЬО В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ФАЗАХ**

Измерение давления пара летучего компонента в равновесной газовой фазе является удобным и распространенным методом определения термодинамической активности компонента, его химического потенциала и других парциальных термодинамических свойств [38-40].

Применяются различные экспериментальные методы определения давления пара. Равновесные давления пара оксида свинца над титанатом и цирконатом свинца были определены методами потока [17] и кнудсеновской эффузии [44,45].

Правильность результатов, найденных обоими методами, существенно зависит от надежности сведений о составе реального пара. В работах [44-47] принималось, что пар над  $PbO$  и  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$  состоит только из мономерных молекул  $PbO$ . Однако масс-спектрометрические исследования [247-249] показали, что пар над твердым и жидким оксидом свинца состоит из атомов свинца, а также моно- и полимерных молекул  $Pb_nO_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) с преобладанием при  $620^\circ C$  [248] и даже при  $930^\circ C$  [247] тетрамера  $Pb_4O_4$ . Кроме того, зарегистрированы, хотя и в малых количествах, полимеры  $Pb_5O_5$  и  $Pb_6O_6$ .

Цель настоящего приложения – вывести уравнения взаимосвязи между кажущимися, экспериментально найденными значениями давления пара  $P_{PbO}^{каж}$  и истинным давлением мономерных молекул  $P_{PbO}^{ист}$  с учетом сложного состава реального пара.

Такая взаимосвязь нужна в первую очередь для корректного выполнения термодинамических расчетов. Например, термодинамическая активность оксида свинца в свинецсодержащем материале рассчитывается именно через истинные давления  $PbO$ :

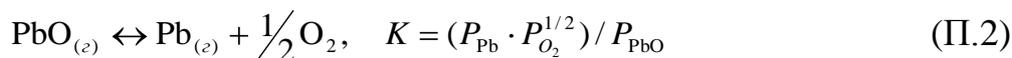
$$a_{\text{PbO}} = \frac{P_{\text{PbO}}}{P_{\text{PbO}}^{\circ}} \quad (\text{П.1})$$

где  $P_{\text{PbO}}$  – истинное давление PbO над изучаемым материалом, а  $P_{\text{PbO}}^{\circ}$  – истинное давление PbO над чистым оксидом свинца.

Разумеется, при температурах и, соответственно, давлениях PbO настолько значительных, что становится заметным отклонение поведения пара от идеальности, нужно учитывать (не равные единице) коэффициенты фугитивности. Однако, условия при твердофазном синтезе свинецсодержащих оксидных фаз в большинстве случаев не требуют этого.

## П.1. ВЗАИМОСВЯЗЬ ИСТИННЫХ И КАЖУЩИХСЯ ДАВЛЕНИЙ ПАРА PbO

Учитывая приведенные данные о составе пара, найдем, что равновесные парциальные давления составляющих пара над PbO и свинецсодержащими оксидами взаимосвязаны выражениями для констант равновесия следующих реакций:



Уравнения взаимосвязи и искомые коэффициенты пересчета кажущихся давлений  $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$ , определяемых в предположении простого состава пара (только мономер  $\text{PbO}_{(r)}$ ), в истинные давления мономера  $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$  зависят прежде всего от метода экспериментальных измерений давления пара.

### П.1.1. Метод эффузии

В этом методе измеряют скорость потери массы в результате непрерывного истечения пара в вакуум через калиброванное отверстие в контейнере, содержащем образец. Если давление настолько мало, что длина свободного пробега молекул в газовой фазе становится больше размеров отверстия, давление пара  $P$  (Па) рассчитывают из уравнения [39, 250]:

$$\frac{dm}{dt} = PAW \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (\text{П.4})$$

где  $m$  – масса испаряемого в вакуум образца, г;  $M$  – молярная масса пара, г/моль;  $T$  – температура ячейки, К;  $A$  – геометрическая площадь эффузионного

отверстия,  $m^2$ ;  $W$  – поправка Клаузинга [250];  $R = 8,31$  Дж/(К·моль) – газовая постоянная;  $t$  – время, с.

Кажущееся давление  $PbO$  рассчитывают из (П.4), полагая  $M = M_{PbO}$ :

$$\frac{dm}{dt} = P_{PbO}^{каж} \cdot M_{PbO}^{1/2} \cdot \frac{AW}{\sqrt{2\pi RT}} \quad (П.5)$$

Для расчета истинных давлений уравнение (П.4) необходимо применить отдельно для каждой молекулярной формы, присутствующей в составе пара. Общая скорость потери массы ячейки равна сумме вкладов в потерю массы от каждой составляющей пара, т.е.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{AW}{\sqrt{2\pi RT}} (P_{PbO} \cdot M_{PbO}^{1/2} + P_{Pb} \cdot M_{Pb}^{1/2} + P_{O_2} \cdot M_{O_2}^{1/2} + \sum_{n=2}^6 P_{Pb_nO_n} \cdot M_{Pb_nO_n}^{1/2}) \quad (П.6)$$

Разделив (П.6) на (П.5), получим выражение, связывающее кажущееся давление пара с истинными давлениями:

$$P_{PbO}^{каж} = P_{PbO}^{ист} + P_{Pb} (M_{Pb} / M_{PbO})^{1/2} + P_{O_2} (M_{O_2} / M_{PbO})^{1/2} + \sum_{n=2}^6 P_{Pb_nO_n} (M_{Pb_nO_n} / M_{PbO})^{1/2} \quad (П.7)$$

Учитывая, что при конгруэнтном испарении  $P_{Pb} = 2P_{O_2}$ , выразим давления всех составляющих пара через  $P_{PbO}^{ист}$  и константы равновесия реакций (П.2) и (П.3):

$$P_{Pb_nO_n} = (P_{PbO}^{ист})^n / K_n$$

$$P_{Pb} = 2P_{O_2} = (\sqrt{2} \cdot K \cdot P_{PbO}^{ист})^{2/3}$$

Принимая во внимание также, что  $M_{Pb_nO_n} / M_{PbO} = n$  и подставив значения молекулярных масс, находим окончательно:

$$P_{PbO}^{каж} = P_{PbO}^{ист} + (\sqrt{2}K \cdot P_{PbO}^{ист})^{2/3} [(M_{Pb} / M_{PbO})^{1/2} + \frac{1}{2} (M_{O_2} / M_{PbO})^{1/2}] + \sum_{n=2}^6 n^{1/2} (P_{PbO}^{ист})^n / K_n$$

$$P_{PbO}^{каж} = P_{PbO}^{ист} + 1,153(\sqrt{2}K \cdot P_{PbO}^{ист})^{2/3} + \sum_{n=2}^6 n^{1/2} (P_{PbO}^{ист})^n / K_n \quad (П.8)$$

Уравнение (П.8) отражает тот факт, что измеренное давление  $P_{PbO}^{каж}$  больше истинного давления мономера  $P_{PbO}^{ист}$  на величину давлений кислорода, образующегося при диссоциации  $PbO$ , и полимеров  $Pb_nO_n$ .

### П.1.2. Метод потока

В этом методе масса образца изменяется вследствие уноса летучего компонента протекающим над образцом инертным газом-носителем (в наших опытах – азотом или гелием). Если скорость носителя такова, что он успевает

насытиться паром летучего компонента, то уравнение, связывающее скорость потери массы с давлением пара и объемной скоростью насыщенного газаносителя  $V$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ), выглядит очевидным:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{PV}{RT} \cdot M \quad (\text{П.9})$$

Отсюда, применяя такой же подход, что и использованный при рассмотрении эффузионного метода, последовательно найдем:

$$\frac{dm}{dt} = P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} \cdot M_{\text{PbO}} \cdot \frac{V}{RT} \quad (\text{П.10})$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{V}{RT} (P_{\text{PbO}} \cdot M_{\text{PbO}} + P_{\text{Pb}} \cdot M_{\text{Pb}} + P_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + \sum_{n=2}^6 P_{\text{Pb}_n\text{O}_n} \cdot M_{\text{Pb}_n\text{O}_n}) \quad (\text{П.11})$$

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + (\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} (M_{\text{Pb}} / M_{\text{PbO}} + \frac{1}{2} M_{\text{O}_2} / M_{\text{PbO}}) + \sum_{n=2}^6 n \cdot (P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n / K_n$$

$$P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = P_{\text{PbO}}^{\text{ист}} + (\sqrt{2}K \cdot P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^{2/3} + \sum_{n=2}^6 n \cdot (P_{\text{PbO}}^{\text{ист}})^n / K_n \quad (\text{П.12})$$

Уравнения (П.8) и (П.12) устанавливают взаимосвязь между истинными давлениями мономерных молекул PbO в паре и кажущимися значениями давления PbO, рассчитанными без учета сложного состава пара. Уравнения отличаются между собой главным образом показателями степени ( $1/2$  или  $1$ ) при соотношениях молекулярных масс компонентов пара. В них входят константы равновесия  $K$  и  $K_n$  ( $n = 1, 2 \dots 6$ ).

## П.2. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ

Константы равновесия  $K$  и  $K_n$  реакций (П.2) и (П.3) рассчитаны в большинстве случаев из стандартных изменений энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K = -19,15 \cdot T \cdot \lg K, \text{ Дж/моль} \quad (\text{П.13})$$

В уравнении (П.13)  $K$  – термодинамическая константа равновесия. Численно она совпадает с величиной  $K_p$ , если парциальные давления подставляются в выражение для константы в несистемных единицах – атмосферах. Поэтому и при вычислениях давления в уравнения (П.8) и (П.12) следует подставлять в атмосферах.

Расчет константы равновесия реакции (П.2) диссоциации PbO выполнили в трех вариантах:

а) исходя из справочных [251,252] величин  $\Delta H_{298}^o$  и  $\Delta S_{298}^o$  веществ, участвующих в реакции (П.2), по которым величину  $\Delta G_{1373}^o$  нашли в приближении Улиха:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ \quad (\text{П.14})$$

б) по уравнению температурной зависимости энергии Гиббса реакции (П.2), предложенному в работе [15], а также

в) по результатам [253] прямых измерений парциального давления свинца над PbO методом атомной спектроскопии.

Результаты расчета величины константы равновесия  $K$  при  $T = 1373$  К приведены в табл.П.1. Температура 1373 К (1100°C) выбрана как наиболее характерная для условий синтеза многих представляющих практический интерес свинецсодержащих сложных оксидов: титанатов, цирконатов, ниобатов, танталатов и др.

**Таблица П.1. Расчет констант равновесий диссоциации монооксида свинца по реакции (П.2)**

Исходные данные для расчета ( $\Delta G_T^\circ$ в Дж/моль)	Литератур. источник	Результат расчета при 1373 К	
		$\Delta G_{1373}^\circ$ кДж/моль	$K$
а) $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ = 147760 - 37,9T$	[251,252]	95,72	$2,28 \cdot 10^{-4}$
б) $\Delta G_T^\circ = 122610 - 35,83T$	[76]	73,42	$1,61 \cdot 10^{-3}$
в) $\lg P_{\text{Pb}}(\text{Тор}) = -10710/T + 7,74$	[253]	34,84	$4,73 \cdot 10^{-2}$

Как видно из приведенных данных, результаты расчетов дают заниженные величины для констант равновесия диссоциации PbO по уравнению (П.2) и, следовательно, для величин давлений металлического свинца – по сравнению с результатами экспериментальных определений концентрации металлического свинца в паре [П.14]. Причиной таких расхождений может быть отсутствие достаточно точных экспериментальных данных об энтальпии и энтропии плавления оксида свинца ( $T_{\text{пл}} = 1151\text{К}$ ). Хотя плавление, как равновесный процесс, не дает прямого вклада в изменение энергии Гиббса (т.к.  $\Delta S = \Delta H/T_{\text{пл}}$ ), заметное отклонение в величине  $\Delta G$  может накопиться при расчете до температур, превышающих  $T_{\text{пл}}$ . В этой ситуации более надежно принимать для расчетов величину  $K$ , следующую из экспериментальных измерений при этой температуре.

Константы равновесий реакций (П.3) диссоциации молекул  $\text{Pb}_n\text{O}_n$  определили из данных масс-спектрометрических исследований [247-248]. Кроме того, выполнены расчеты для значений энергий Гиббса реакций

диссоциации (П.3), принятых в более поздней работе [76]. Результаты расчетов приведены в табл.2.

Бросается в глаза явное несоответствие констант, рассчитанных по данным [247] и по данным [248,249]. Последние результаты соответствуют значительно более низкой концентрации полимерных молекул  $Pb_nO_n$  в паре. Они дают противоречащее эксперименту соотношение между концентрациями разных молекулярных форм. Например, показывают значительно большее значение для константы  $K_3$  и, следовательно, концентрации тримера в паре. Видимо, причина различий состоит в том, что результаты [248,249] получены при более низких температурах и, к тому же, в узком интервале 650-700°C.

**Таблица П.2. Расчет констант равновесий диссоциации полимеров  $Pb_nO_n$  по реакциям (П.3)**

Исходные данные для расчета ( $\Delta G_T^\circ$ в Дж/моль)	Литератур. источник	Результат расчета при 1373 К	
		$\Delta G_{1373}^\circ$ кДж/моль	$K_n$
а) $n=2$ $\lg K_2 = -13587/T + 10,54$	[248,249]	-16,94	4,41
$n=3$ $\lg K_3 = -29606/T + 24,54$		-78,27	948
$n=4$ $\lg K_4 = -42350/T + 32,92$		-54,57	119
б) $n = 2$ $\Delta G_T^\circ = 265400 - 166,2T$	[247]	37,20	$3,84 \cdot 10^{-2}$
$n = 3$ $\Delta G_T^\circ = 529100 - 333,3T$		71,50	$1,91 \cdot 10^{-3}$
$n = 4$ $\Delta G_T^\circ = 845500 - 514,3T$		139,37	$5,00 \cdot 10^{-6}$
в) $n = 2$ $\Delta G_T^\circ = 259199 - 134,40T$	[76]	74,67	$1,44 \cdot 10^{-3}$
$n = 3$ $\Delta G_T^\circ = 512856 - 280,73T$		127,41	$1,42 \cdot 10^{-5}$
$n = 4$ $\Delta G_T^\circ = 823335 - 446,23T$		210,66	$9,69 \cdot 10^{-9}$

Измерения в работе [247] проведены в более широком интервале более высоких температур: 700-900°C. К тому же, они качественно соответствуют расчетам констант по данным [247] и [76]. Поэтому эти результаты следует считать предпочтительными для использования в расчетах.

### 3. Диаграмма для расчета истинных давлений $PbO$ в паре

На рис.П.1 представлены зависимости (П.8) и (П.12), рассчитанные для 1100°C по имеющимся данным разных авторов (табл.П.1 и П.2). Диаграмма позволяет найти истинную величину давления мономерных молекул  $PbO$  в паре

по вычисленным из экспериментальных данных (по методу потока или эффузии) кажущихся давлений  $P_{\text{бО}}$ .

Прямолинейная диагональ на диаграмме отвечает гипотетическому мономолекулярному составу: в паре присутствуют только молекулы  $PbO$ .

Наименьшее отклонение от этой прямой получено для констант равновесия, рассчитанных по данным [248,249,251,252]. Они предусматривают наименьшую степень диссоциации на свинец и кислород и наименьшую концентрацию в паре полимеров  $Pb_nO_n$ . Эти данные не согласуются с экспериментальными сведениями о составе пара при высоких температурах.

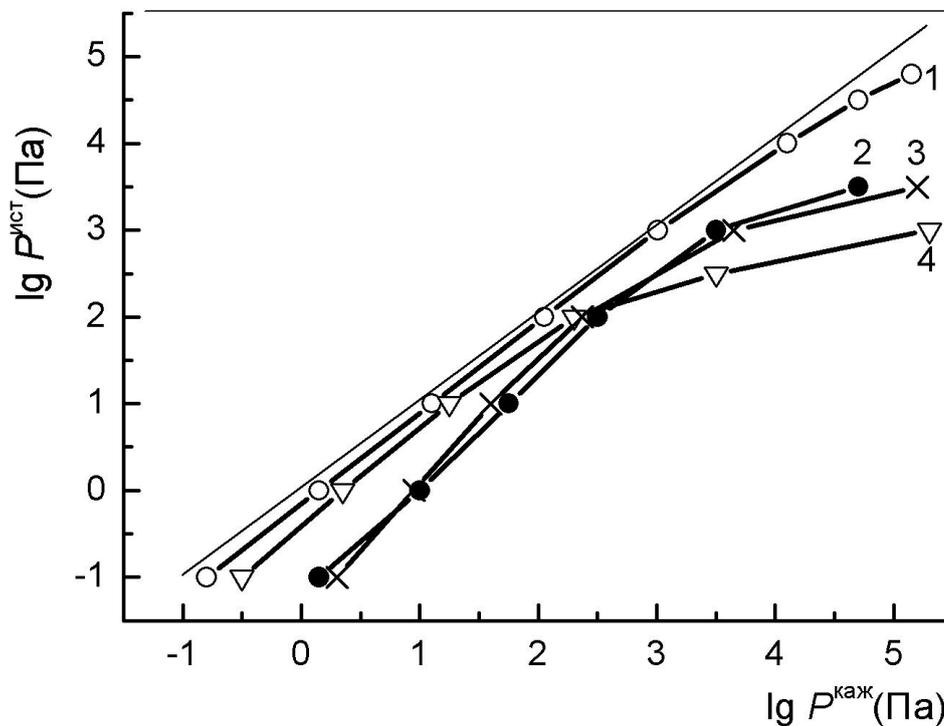


Рис.П.1. Взаимосвязь между давлением мономера  $PbO$  в паре  $P^{\text{ист}}$  и кажущимся давлением  $P^{\text{каж}}$ , определенным методом эффузии (1,2,4) и потока (3). Расчет по данным: 1 – [248,249,251,252], 2 и 3 – [247,253], 4 – [76].

Из диаграммы видно, что величина  $P_{\text{PbO}}^{\text{ист}}$  сильнее отклоняется от  $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$  при очень высоких, а также, хотя и в меньшей степени при низких давлениях пара. В первом случае отклонение возрастает за счет сдвига вправо равновесия диссоциации (П.2) и влево равновесий реакций (П.3). При низких общих давлениях пара равновесия всех реакций смещаются в сторону образования мономерных молекул  $PbO$ . Однако за счет поставки этих молекул по реакциям (П.3) происходит относительное смещение равновесия реакции (П.2) в сторону

их диссоциации. При одинаковом общем характере зависимостей результаты расчета по разным источникам термодинамических данных заметно различаются. Из сопоставления с экспериментальными результатами [247] по объемной доле мономера в паре над PbO более надежным следует признать расчеты по термодинамическим данным [247, 253] (кривые 2 и 3), которые и рекомендуется использовать в дальнейшем.

**Таблица П.3. Сопоставление экспериментальных и литературных данных по давлению пара над оксидом свинца при высоких температурах**

Расчетное уравнение (единицы измерения – по источнику)	Литерату рный источник	Метод измерения (область)	Величина $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}}$ , Па при 1373 К
$\lg P(\text{Па}) = 13,71 - 13,86/T$	[254]	887- 1051 К	$4,12 \cdot 10^3$
$\lg P_{\text{общ}}(T_{\text{оп}}) = -11583/T - 2,768 \lg T + 18,1343$	[255]	Метод потока (1200-1330 К)	$1,36 \cdot 10^3$
$\ln P(\text{атм}) = -29160/T + 17,405$	[45]	Эффузия (1050-1300 К)	$2,16 \cdot 10^3$
$\lg P(T_{\text{оп}}) = -13480/T - 0,92 \lg T - 0,35 \cdot 10^{-3} T + 14,36$	[39], с.297	$< T_{\text{пл}}$	$1,96 \cdot 10^3$
$\lg P(\text{Па}) = -13310/T - 2,771 \lg T + 21,59$	[256], с.210	$T_{\text{пл}} < T < T_{\text{кип}}$	$1,60 \cdot 10^3$
Экспериментальное определение	[17]	Метод потока, 1373 К	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$

В табл.П.3 сопоставлены расчетные величины кажущегося давления пара над чистым расплавом PbO при 1100°C, необходимые для расчета активностей PbO. Экспериментальное определение  $P_{\text{PbO}}^{\text{каж}} = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$  Па по методу потока в нашей работе [17] достаточно хорошо соответствует имеющимся литературным данным и может быть принято как рекомендованное значение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А.Смоленского. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.
2. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
3. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики –Л.: Наука, 1971. – 476 с.
4. *Блинц Р., Жеки Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: Мир, 1975. – 398 с.
5. *Поплавко Ю.М.* Физика диэлектриков. – К.: Выща школа, 1980. – 398 с.
6. *Тареев Б.М.* Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
7. *Струков Б.А., Леванюк А.И.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240 с.
8. *Венеццев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и анти-сегнетоэлектрики семейства гитаната бария. – М.: Химия, 1985. – 256 с.
9. *Яффе В., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. – М.: Мир, 1974. – 288 с.
10. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. – М.: Энергия, 1976. – 336 с.
11. *Постников В.С.* Физика и химия твердого состояния. – М.: Металлургия, 1978. – 544 с.
12. *Ван Флек Л.* Теоретическое и прикладное материаловедение. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
13. *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применение. – М.: Мир, 1961. – 526 с.

14. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 396 с.
15. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
16. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1. – М.: Мир, 1988. – 556 с.
17. *Приседский В.В.* // Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков  $\text{ABO}_3$ . Дис. ... доктора хим. наук. Донецк: ВНИИреактивэлектрон, 1984. – 480 с.
18. *Утовский Л.М.* Дифракционная электронная микроскопия. – М.: Metallurgy, 1973. – 563 с.
19. *Амелинкс С.* Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
20. *Lu W., Quilitz M., Schmidt H.* Nanoscaled  $\text{BaTiO}_3$  powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: preparation, characterization and sintering // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 2007. – V.27. – P.3149–3159.
21. *Allen A.B., Burdick V.I.* Grain-boundary oxidation in PTCR barium titanate termistors // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1993 – V.76. No.2. – P.401–408.
22. *Приседский В.В., Климов В.В.* Квазихимическое описание точечного разупорядочения бинарных оксидов типа  $\text{ABO}_3$  // *Ж.физич.химии.* – 1976. – т.50, №11. – С.2906–2912.
23. *Бойс Г.В., Михайлова Н.А., Продавцова Е.И., Юсова В.А.* Парциальное давление кислорода и кислородные вакансии в  $\text{BaTiO}_3$  // *Изв.АН СССР. Неорган. материалы.* – 1976. – Т.12, №9. – С.1302–1306.
24. *Hennings D.* Thermogravimetric investigations of  $(\text{Ba},\text{La})\text{TiO}_3$  // *Philips Res. Repts.* – 1976. – V.31, No.6. – P.516–525.
25. *Seuter A.M.G.H.* Defect chemistry and electrical transport properties of barium titanate // *Philips Res. Repts Suppl.* – 1974. – No.3. – P.3–84.
26. *Long S.A., Blumenthal R.N.* Ti-rich nonstoichiometric  $\text{BaTiO}_3$ : I. High-temperature conductivity measurements // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1971. – V.54, No.10. – P.515–519.
27. *Long S.A., Blumenthal R.N.* Ti-rich nonstoichiometric  $\text{BaTiO}_3$ : II. Analysis of defect structure // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1971. – V.54, No.11. – P.577–583.
28. *Daniels J., Hardtl K.H.* Electrical conductivity at high temperatures of donor-doped barium titanate ceramics // *Philips Res.Repts.* – 1976. – V.31, No.6. – P.489–504.

29. *Daniels J.* Defect equilibria in acceptor-doped barium titanate // *Philips Res.Repts.* – 1976. – V.31, No.6. – P.505–515.
30. *Chan N.H., Smyth D.M.* Defect chemistry of BaTiO<sub>3</sub> // *J.Electrochem.Soc.* – 1976. – V.123, No.10. – P.1584–1585.
31. *Error N.G., Smyth D.M.* Nonstoichiometric disorder in single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> at elevated temperatures // *J.Sol. State Chem.* – 1978. – V.24, No.3/4. – P.235–244.
32. *Chan N.H., Sharma R.K., Smyth D.M.* Nonstoichiometry in undoped BaTiO<sub>3</sub> // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1981. – V.64, No.9. – P.556–562.
33. *Muracami T., Nakahara M., Miashita T., Ueda S.* Electrical conduction of rare-earth-doped BaTiO<sub>3</sub> single crystals // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1973. – V.56, No.6. – P.291–293.
34. *Wada S., Narahara M., Hoshina T., Kakemono H., Tsurumi T.* Preparation of nm-sized BaTiO<sub>3</sub> particles using a new 2-step thermal decomposition of barium titanate oxalate // *J.Mater. Sci.* – 2003. – V.38. – P.2655–2660.
35. *Vinothini V., Paramanand Singh, Balasubramanian M.* Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method // *Ceramics Internat.* – 2006. – V.32. – P.99–103.
36. *Phule P.P., Risbud S.H.* Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO – TiO<sub>2</sub> system // *J.Mater.Sci.* – 1990. – V.25. – P.1169–1183.
37. *Phule P.P., Risbud S.H.* // Low temperature synthesis and dielectric properties of ceramics derived from amorphous barium titanate gels and crystalline powders. *Mater.Sci.Eng. B.* – 1989. – V.3, No.3. – P. 241-247.
38. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. – М.: Мир, 1971. – 296 с.
39. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 391 с.
40. *Atkins P.W.* Physical Chemistry. – Oxford: Oxford University Press, 1994. – 1031 p.
41. *Xu H., Gao L.* New evidence of a dissolution–precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders // *Mater.Lett.* – 2002. – V.57. – P.490–494.
42. *Potdar H.S., Deshpande S.B., Deshpande A.S., Kholam Y.B. et al.* Simplified chemical route for synthesis of barium titanate oxalate // *Intern.J.Inorg.Mater.* – 2001. – V.3. – P.613–623.

43. *Ischenko V., Pippel E., Koferstein R., Abicht H.-P., Woltersdorf J.* Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti- precursor complexes: The nature of the intermediate phases // *Sol.State Sci.* – 2007. – V.9. – P.21–26.
44. *Hardtl K.H., Rau H.* PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> System. // *Solid State Commun.*, 1969. – V.7. – No.1. – P.41-45.
45. *Holman R.L., Fulrath R.M.* Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate – Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion. // *J. Appl. Phys.*, 1973. – V.44. – No.12. – P.5227-5236.
46. *Holman R.L., Fulrath R.M.* Nonstoichiometry of Lead Zirconate–Titanate // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1972. – V.55. No.3. – P.192-195.
47. *Schmal N.G., Schwitzgebel G., Kling H., Speck E.* // Thermodynamic Investigations of the Solid Solutions of Lead Zirconate – Lead Titanate. – *Mat. Res.Bull.*, 1979. – V.14 – No.9. – P.1213-1218.
48. *Jayanthi S., Kutty T.R.N.* Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods // *Mater.Sci.Eng.B.* – 2004. – V.110. – P.202–212.
49. *Roy P.K., Bera J.* Formation of SrTiO<sub>3</sub> from Sr-oxalate and TiO<sub>2</sub> // *Mater. Res.Bull.* – 2005. – V.40. – P.599–604.
50. *Sairam Patra B., Otta S., Bhattmistra S.D.* A kinetic and mechanistic study of thermal decomposition of strontium titanyl oxalate // *Thermochim.Acta.* – 2006. – V.441. – P.84–88.
51. *Прокопало О.И., Гольцов Ю.И., Филипьев В.С., Фесенко Е.Г., Комаров В.Д.* Классификация модификаторов титаната бария // *Изв.Ан СССР. Сер.физич.* – 1969. – Т.33, №7. – С.1157–1161.
52. *Гринева Л.Д., Фесенко Е.Г.* Классификация модификаторов системы цирконат-титанат свинца // В сб.: *Кристаллизация и свойства кристаллов.* – Новочеркасск: Изд. Северо-Кавказского научн.центра – 1974. – С. 99–107.
53. *Khollam Y.B., Potdar H.S., Deshpande S.B., Gaikwad A.B.* Synthesis of star shaped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> powders // *Mater.Chem.Phys.* – 2006. – V.97. – P.295–300.
54. *Zhang F., Karaki T., Adachi M.* Synthesis of nanosized (Pb,Sr)TiO<sub>3</sub> perovskite powders // *Powder Technology.* – 2005. – V.159. – P.13–16.
55. *Duran P., Gutierrez D., Tartaj J., Moure C.* Densification behavior, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO<sub>3</sub> prepared by thermal decomposition of (Ba,Ti)-citrate polyester resins // *Ceram.Intern.* – 2002. – V.28. – P.283–292.

56. *Duran P., Capel F., Tartaj J., Moure P.* BaTiO<sub>3</sub> formation by thermal decomposition of a (Ba,Ti)-citrate polyester resin in air // *J.Mater.Res.* – 2001. – V.16, No.1. – P.1–13.
57. *Приседский В.В., Голубицкий В.М., Бут В.Е., Климов В.В., Фельдман Н.Б.* Твердые растворы цирконата-титанат свинца-лантана // *Изв.АН СССР. Неорганические материалы.* – 1981. – Т.17, №10. – С.1857–1862.
58. *Haertling G.H., Land C.E.* Hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> system // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1971. – V.54. No.1. – P.1-11.
59. *Haertling G.H.* Improved hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> system // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1971. – V.54. No.6. – P.303-309.
60. *Kongtaweelert S., Sinclair D.C., Panichpant S.* Phase and morphology investigation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> powders // *Cur.Appl.Phys.* – 2006. – V.6. – P.474–477.
61. *Thomas N.W.* A new framework for understanding relaxor ferroelectrics // *J.Phys.Chem.Solids.* – 1990. – V.51, No.12. – P.1419–1427.
62. *Waser R.* Modeling of electroceramics – application and prospects // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 1999. – V.19. – P.655–662.
63. *Holman R.L.* The defect structure of 8/65/35 PLZT as determined by Knudsen effusion // *Ferroelectrics.* – 1976. – V.10. No.1. – P.185-190.
64. *Okazaki K.* Theoretical density and PbO deficiency of pore-free transparent PLZT ceramics // *J.Jpn.Soc.Powder and Powder Met.* – 1978. – V.25. No.1. – P.147-153.
65. *Bouwma J., de Vries K.J., Burgraaf A.J.* Nonstoichiometry, defect structure and dielectric relaxation in lanthana substituted SrTiO<sub>3</sub> // *Phys.Stat.Solida (a).* – 1976. – V.35. No.1. – P.281-290.
66. *Koferstein R., Abicht H.-P., Woltersdorf J., Pippel E.* Phase evolution of a barium tin 1,2-ethanediolato complex to barium stannate during thermal decomposition // *Thermochim. Acta.* – 2006. – V.441. – P.176–183.
67. *Habib A., Haubner R., Stelzer N.* Effect of temperature, time and particle size of Ti precursor on hydrothermal synthesis of barium titanate // *Mater.Sci.Eng.B* – 2008. – V.152. – P.60–65.
68. *Gavilan E., Audebrand N., Jeanneau E.* A new series of mixed oxalates MM'(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O based on eight-fold coordinated metals // *Sol.State Sci.* – 2007. – V.9. – P.985–999.

69. *Deshpande A.S., Kholam Y.B., Patil A.J. et al.* Improved chemical route for quantitative precipitation of lead zirconyl oxalate leading to lead zirconate powders // *Mater.Letters.* – 2001. – V.51. – P.161–171.
70. *Moon R.L., Fulrath R.M.* High-temperature Phase Equilibria in the  $\text{PbO} - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  system // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1971. – V.54. No.3. – P.124-125.
71. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. – Л.: Наука. – 1969. – с.461.
72. *Рагуля А.В., Василькив О.О., Скороход В.В.* Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. I. Управление дисперсностью титаната бария в процессе его синтеза из титанил-оксалата бария // *Порошковая металлургия.* – 1997. – № 3/4. – С. 59–65.
73. *Василькив О.О., Рагуля А.В., Скороход В.В.* Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. II. Фазовый анализ продуктов разложения титанил-оксалата бария и синтеза титаната бария // *Там же.* – № 5/6. – С. 53–59.
74. *Василькив О. О., Рагуля А. В., Клименко В. П., Скороход В. В.* Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. III. Хроматографический анализ газов, образующихся при разложении титанил-оксалата бария с синтезом титаната бария // *Там же.* – № 11/12. – С. 11–15.
75. *Рагуля А. В., Василькив О. О., Скороход В. В., Даниленко Н. В.* Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. IV. Электронно-микроскопическое исследование эволюции морфологии порошков титаната бария // *Порошковая металлургия.* – 1998. – № 3/4. – С. 12–20.
76. *Приседский В.В., Климов В.В., Герасимова Е.М.* Определение термодинамических параметров оксида свинца и диоксидов титана и циркония // В кн.: *Материалы IV Межотраслевой конф. по методам получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектрических материалов и сырья для них.* – М.: Изд. ИРЕА. – 1973. – С.99–108.
77. *Shirane G., Sawaguchi E.* Heat capacity of Lead Titanate // *Phys.Rev.* – 1951. – V.81. No.2. – P.440-441.
78. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия. – 1982. – С.391.

79. *Jacob K.T., Shim W.W.* Gibbs energy of formation of Lead Zirconate // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1981. – V.64. No.10. – P.573-578.
80. *Harris N.H.* Solid state reactions forming the (Pb,Sr)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> solid solutions // *Ph.D. Thesis. Univ.Illinois.* – 1967.
81. *Резницкий Л.А., Гузей А.С.* Энергии предпочтения ионов и энергетика координационных полиэдров // В сб.: *Химическая термодинамика и равновесия.* – Мю: Изд.ВИНИТИ. – 1978. – Т.4. – С.79–117.
82. *Третьяков Ю.Д.* Термодинамика ферритов – Л.: Химия. – 1967. – С.304.
83. *Есин О.А., Гельд П.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. – Свердловск: Metallurgizdat. – 1962. – С.671.
84. *Chandradass J., Han K.-S., Bae D.* Synthesis and characterization of zirconia- and silica-doped zirconia nanopowders by oxalate processing // *J.Mater.Proc.Techn.* – 2008. – V.206. – P.315–321.
85. *Chapelet-Arab B., Nowogrocki G., Abraham F., Grandjean S.* New alkaline earth – zirconium oxalates M<sub>2</sub>Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Ba, Sr, Ca) // *J.Sol.State Chem.* – 2004. – V.177. – P.4269–4281.
86. *Abreu A.Jr., Zanetti S.M., Oliveira M.A.S., Thim G.P.* Effect of urea on lead zirconate-titanate nanopowders synthesized by the Pechini method // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 2005. – V.25. – P.743–748.
87. *Ария С.М., Морозова М.П.* Свойства солеобразных соединений переменного состава и представление о их химическом строении // *Ж.общ.химии.* – 1958. – Т.28, №10. – С.2617–2623.
88. *Герасимов Я.И., Гейдерих В.А.* Термодинамика растворов. – М.: Изд.МГУ. – 1980. – С.179.
89. *Гузей А.С., Резницкий Л.А.* Термодинамические свойства метатитанатов стронция и бария // *Изв.АН СССР. Неорган.материалы.* – 1976. – Т.12, №3. – С.373–383.
90. *Приседский В.В., Третьяков Ю.Д.* Химия точечных дефектов в оксидном сегнетоэлектрике // *Изв.АН СССР. Неорган.материалы.* – 1982. – Т.18, №12. – С.1926–1938.
91. *Приседский В.В., Климов В.В.* Анализ точечного разупорядочения бинарных оксидов перовскитового семейства. // В кн.: *Физика и химия твердого тела.* – М.: Изд. НИФХИ им.Л.Я.Карпова. – 1975. – Вып.7. – С.78–86.
92. *Комаров В.П., Приседский В.В., Климов В.В., Лошкарева Н.И.* Диффузия <sup>140</sup>Ba в образцах титаната бария с различной нестехиометрией. // В кн.:

- Ферриты и сегнетоэлектрики (получение и методы анализа). – Харьков: Изд. ВНИИ Монокристаллов. – 1978. – С.9–14.
93. *Roxana M., Piticescu M., Moison A. et al.* Hydrothermal synthesis of ultradisperse PZT powder for polar ceramics // J. of the European Ceramic Society, 2004. – №24. – P.931.
94. *Alguero M., Alerany C., Timener B. et al.* Piezoelectric PMN-PT ceramics from mechanochemically activated precursors // J. of the European Ceramic Society, 2004. – №24. – P.937.
95. *Лимарь Т.Ф., Мохосоев Т.Ф., Кривобок В.И.* Химия редких элементов. Ч II. Титанаты, цирконаты, гафнаты. – Донецк: ДонГУ, 1973. – 134 с.
96. Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных системах / Под ред. А.Н. Лобачева. – М: Наука, 1970. – 224 с.
97. *Liu X., Yang J., Wang L. et al.* An improvement of sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder // Mater. Science and Engineering., 2000. – V. A289. – P.241–245.
98. *Liu X., Akdogan E-K., Safari A. et al.* Mechanically activated syntesis of PZT and its electromechanical properties // Applied physics A. – 2005. –V. A81. – P.531.
99. *Error N.G., Smyth D.M.* Oxygen stoichiometry of donor-doped BaTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. // In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids. Amsterdam: North Holland. – 1970. – P.62–71.
100. *Приседский В.В., Комаров В.П., Панько Г.Ф., Добриков А.А., Климов В.В.* Протяженные дефекты и нестехиометрия оксидов перовскитового типа // Докл. АН СССР. – 1979. – Т.247, №3. – С.620–623.
101. *Prisedsky V.V., Komarov V.P., Pan'ko G.F., Klimov V.V.* Crystallographic shear planes as nonstoichiometry defects in PbZrO<sub>3</sub> // Ferroelectrics. – 1980. – V.23, No.1/2. – P.23–33.
102. *Schwartz D.B., Anderson H.U.* Determination of oxygen chemical diffusion coefficient in single crystal SrTiO<sub>3</sub> by capacitance manometry // J.Electrochem.Soc. –1975. – V.122, No.6. – P.707–712.
103. *Childs P.E., Wagner J.B.* In: Heterogeneous Kinetics at elevated temperatures. – N.Y.: Plenum Press. – 1969. – P.269–342.
104. *Aoki T., Kondo M., Ishii M. et al.* Preparation and properties of two-dimensional PLZT photonic crystals using a sol-gel method // J. of the European Ceramic Society, 2005. – №25. – P.2917.

105. *Virkar A., Bandyopodhyay K., Paul A.* A study on low temperature synthesis of BaTiO<sub>3</sub>// *Trans.Ind.Ceram.Soc.Proc.* – 1985. – V. 44. – P.78–81.
106. *Simon-Seveyrat L., Hajjaji A., Emziane Y., Guiffard B., Guyomar D.* Re-investigation of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications// *Ceramics International*, 2007. – №33. – P. 35–40.
107. *Balachandran U., Eror N.G.* Electrical conductivity in strontium titanate // *J.Sol.State Chem.* – 1981. – V.39, No.3. – P.351–359.
108. *Balachandran U., Odekirk B., Eror N.G.* Electrical conductivity in calcium titanate // *J.Solid State Chem.* – 1982. – V.41, No.2. – P.185–194.
109. *Walters L.C., Grace R.E.* Formation of point defects in strontium titanate // *J.Phys.Chem.Solid* – 1967. – V.28, No.2. – P.239–244.
110. *Balachandran U., Eror N.G.* Oxygen nonstoichiometry of tantalum-doped calcium titanate // *Phys.Stat.Solidi (A)* – 1982. – V.71, N13. – P.179–184.
111. *Eror N.G., Balachandran U.* Self-compensation in lanthanum-doped strontium titanate // *J.Sol.StateChem.* – 1981. – V.40, No.1. – P.85–91.
112. *Duran J., Moure C.* Piezoelectric Ceramics // *Mater.Chem.Phys.* – 1986. –V.15, No.3/4. – P.193–211.
113. *Tadasi Takenara, Hajimt Nagata.* Current status and prospects of Lead-free piezoelectric ceramics// *J. Europ. Ceram. Soc.*,–2005.–V. 25.–P. 2693–2700.
114. *Trautmann T., Falter C.* Lattice dynamics, dielectric properties and structural instabilities of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>// *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004.–V. 16.– P. 5955–5977.
115. *Prisedsky V.V., Shishkovsky V.I., Klimov V.V.* High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate // *Ferroelectrics.* – 1978. – V.17, No.3/4. – P.465–469.
116. *Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В.* Электропроводность цирконата-титаната свинца в газовых средах с различным парциальным давлением O<sub>2</sub> // *Изв.АН СССР. Неорган.материалы.* – 1976. – Т.12, №10. – С.1268–1271.
117. *Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В.* Измерение полупроводниковых свойств сложных оксидов при высоких температурах и регулируемых парциальных давлениях нескольких летучих компонентов // *Заводская лабор.* – 1976. – Т.42, №2. – С.184–186.
118. *Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В.* Высокотемпературная электропроводность и дефектность кристаллической решетки цирконата-

- титаната свинца // В кр.: Диэлектрики и полупроволники. – Киев:Выща школа – 1976. – Вып.10. – С.33–38.
119. *Приседский В.В., Гусакова Л.Г., Климов В.В.* Кинетика начальной стадии спекания керамики цирконата-титаната свинца // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. – 1976. – Т.12, №11. – С.1995–1999.
120. *Приседский В.В., Клевцова Л.Г., Климов В.В.* Механизм и кинетика реакционной диффузии в процессах образования титаната и цирконата свинца // Изв.АН СССР. Неорган.материалы. – 1974. – Т.10, №12. – С.2166–2172.
121. *Гуревич В.М.* Электропроводность сегнетоэлектриков. – М.: Стандарты. – 1969. – С.384.
122. *Wernicke R.* The kinetics of equilibrium restoration in barium titanate ceramics // Philips Res. Repts. – 1976. – V.31, No.6. – P.526–543.
123. *Walters L.C., Grace R.E.* Diffusion of point defects in strontium titanate // J.Phys.Chem.Solid – 1967. – V.28, No.2. – P.245–248.
124. *Turliere P., Bussiere P., Prettre M.* Application de la method de Kryukov et Zhukhovitsky a la mesure du coefficient d'autodiffusion du strontium dans le  $\text{SrTiO}_3$  // Compt.Rend. – 1960. – t.250. Nr.9. – p.1649–1650.
125. *Paladino A.E., Rubin L.g., Waugh J.S.* Oxygen ion diffusion in single-crystal  $\text{SrTiO}_3$  // J.Phys.Chem.Solid – 1965. – V.26, No.2. – P.391–397.
126. *Paladino A.E.* Oxidation kinetics of single-crystal  $\text{SrTiO}_3$  // J.Am.Ceram.Soc. – 1965. – V.48, No.9. – P.476–478.
127. *Xu G., Weng W., Yao J., Du P., Han G.* Low-temperature synthesis of lead zirconate titanate powder by hydroxide co-precipitation // Microelectron.Eng. – 2008. – V.66. No.1/4. – P.568–573.
128. *Guiffard B., Troccaz M.* Low temperature synthesis of stoichiometric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation // Mater.Res.Bull. – 1998. – V.33. No.12. – P.1759–1768.
129. *Smyth D.M.* Thermodynamic characterization of ternary compounds. I. The case of negligible defect association // J.Sol.StateChem. – 1976. – V.16, No.1/2. – P.73–81.
130. *Smyth D.M.* Thermodynamic characterization of ternary compounds. II. The case of extensive defect association // J.Sol.StateChem. – 1977. – V.20, No.4. – P.359–364.

131. *O'Bryan H.M., Jr., Thompson J., Jr.* Phase equilibria in the TiO<sub>2</sub>-rich region of the system BaO – TiO<sub>2</sub> // *J,Am.Ceram.Soc.* – 1974. – V.57. No.12. – P.522–526.
132. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase diagrams for ceramists. – Columbus: Am.Ceram.Soc. – 1964.– P.601.
133. *Sharma R.K., Chan N.H., Smyth D.M.* Solubility of TiO<sub>2</sub> in BaTiO<sub>3</sub> // *J,Am.Ceram.Soc.* – 1981. – V.64. No.8. – P.448–451.
134. *Леонов А.И., Аксенова Л.А., Андрущенко Н.С., Костиков Ю.П., Ротенберг Б.А.* Рентгеноэлектронное исследование титаната кальция и магния // Докл. АН СССР. – 1976. – Т.12, №2. – С.302–305.
135. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. – М.: Недра. –1971. – С.608.
136. *Чэмпнесс П.Е., Венк Г.-Р.* Распад твердых растворов. // В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. – М.: Мир. – 1979. – С.173–266.
137. *French В.М.* The Moon book. – N.Y.: Penguin Books. – 1977. –P.117–166.
138. *Хёрблат К., Клейн К.* Минералогия по системе Дэна. – М.: Недра. –1982. – С.728.
139. *Смит Г.* Драгоценные камни. – М.: Мир. – 1980. –С.586.
140. *Балицкий В.С., Лисицына Е.Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. – М.: Недра. – 1981. – С.158.
141. *Tas A.C.* Preparation of lead zirconate titanate by homogeneous precipitation and calcination // *J,Am.Ceram.Soc.* – 1999. – V.82. No.6. – P.1582–1584.
142. *Kong L.B., Ma J., Zhu W., Tan O.K.* Preparation and characterization of PLZT ceramics using high-energy ball milling // *J.AlloyCompounds.* – 2001. – V.322. – P.290–297.
143. *Evans R.C.* An introduction to crystal chemistry. – Cambridge: University Press. – 1964. – P. 167–170.
144. *Новак И., Цоуфова П., Вербицкая Т.Н.* О дефектной структуре титаната бария с добавкой окиси хрома // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1962. – Т.26, №3. – С.354-356.
145. *Hagemann H.-J., Ihrig H.* Valence change and phase stability of 3d-doped BaTiO<sub>3</sub> annealed in oxygen and hydrogen // *Phys.Rev. (B)* – 1979. – V.20, No.9. – P.3871 –3878.
146. *Hagemann H.-J., Hennings D.* Reversible weight change of acceptor-doped BaTiO<sub>3</sub> annealed in oxygen and hydrogen // *J. Am.Ceram.Soc.* – 1981. – V.64, No.10. – P.590–594.
147. *Шефтель И.Т.* Терморезисторы. – М.: Наука. – 1973. – С.229–264.

148. *Заславский А.И., Лейкина Б.Б., Дедегкаев Т.Т.* Исследование легированного титаната бария // Электрон.техника. Сер.14. – 1969. – Т.4, вып.20. – С.83–87.
149. *Johnston W.D., Sestrich D.* The  $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$  system // J.Inorg.Nucl.Chem. – 1961. – V.20, No.1/2. – P.32–38.
150. *O'Bryan H.M.* Phase relations in PLZT // J.Am.Ceram.Soc. – 1973. – V.56.No.7. – P.385–388.
151. *Ezis A., Burt J.G., Krakowski R.A.* Oxygen concentration cell measurements of ionic transport numbers in PZT ferroelectrics // J. Am.Ceram.Soc. – 1970. – V.53.No.9. – P.521–524.
152. *Burt J.G., Krakowski R.A.* Oxygen concentration cell and electrical conductivity measurements on PZT ferroelectrics // J. Am.Ceram.Soc. – 1971. – V.54.No.9. – P.415–419.
153. *Mishra S.K., Pandey D.* Effect of particle size on the ferroelectric behaviour of tetragonal and rhombohedral PZT ceramics and powders // J.Phys.: Condens.Matter. – 1995. – V.7. – P.9287–9303.
154. *Hammer M., Hoffman M.J.* Sintering model for mixed-oxide-derived lead zirconate titanate ceramics // J. Am.Ceram.Soc. – 1998. – V.81.No.12. – P.3277–3284.
155. *Magneli A.* The crystal structure of  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  // Acta Chem.Scandinavica. – 1948. – V.2, No.4. – P.861–871.
156. *Magneli A.* The crystal structures of  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  and  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ . // Acta Chem.Scandinavica. – 1948. – V.2, No.3. – P.501–517.
157. *Magneli A.* Crystal structure studies of  $\beta$ -tungsten oxide // Arkiv for Kemi. – 1950. – V.1, No.59. – P.513–523.
158. *Magneli A.* Structures of the  $\text{ReO}_3$ -type with recurrent dislocations of atoms: “Homologous series” of Mo and W oxides // Acta Cryst. – 1953. – V.6, No.6. – P.495–500.
159. *Magneli A.* Structural order and disorder in oxides of transitional metals of the Ti, V and Cr groups // In: The chemistry of extended defects in non-metallic solids (eds. Eyring L., O'Keeffe M.). – Amsterdam: North Holland. – 1970. – P.148–163.
160. *Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A.* Phase analysis studies on the Titanium – Oxygen system // Acta Chem.Scandinavica. – 1957. – V.11, No.10. – P.1641–1652.
161. *Andersson S.* The crystal structure of  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  // Acta Chem.Scandinavica. – 1960. – V.14, No.5. – P.1161–1172.

162. *Andersson S., Jaynberg L.* Crystal structure studies on the homologous series  $Ti_nO_{2n-1}$  // *Arkiv for Kemi.* – 1963. – V.21, No.39. – P.413–426.
163. *Anderson J.S.* Some basic problems of solid-state chemistry // *Proc.Chem.Soc.* – 1964. – No.6. – P.166–173.
164. *Anderson J.S.* Non-stoichiometric and ordered phase: thermodynamic considerations // In: *The chemistry of extended defects in non-metallic solids* (eds. Eyring L., O’Keeffe M.). – Amsterdam: North Holland. – 1970. – P.1–20.
165. *Wadsley A.D.* The crystal chemistry of nonstoichiometric compounds // *Rev.Pure Appl.Chem.* – 1955. – V.5, No.3. – P.165–193.
166. *Wadsley A.D.* Inorganic nonstoichiometric compounds // In: *Nonstoichiometric compounds* (ed. Mandelcorn L.) London: Academic Press. – 1964. – P.98–209.
167. *Приседский В.В., Шишковский В.И., Комаров В.П., Веневцева Н.А., Климов В.В.* Дефекты нестехиометрии титаната бария и титаната-цирконата свинца // В кн.: *Методы получения и анализа материалов для электронной техники.* – Харьков: Изд. ВНИИ Монокристаллов. – 1976. – С.16–24.
168. *Randall C.A., Kim N., Kucera J.P., Cao W., ShROUT T.R.* Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1998. – V.81, No.3. – P.677–688.
169. *Louer M., Louer D., Gotor F.j., Criado J.M.* Crystal structure of barium titanil oxalate  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4,5H_2O$  // *J.Solid State Chem.* – 1991. – V.92. – P.565–572.
170. *Allpress J.G., Sanders J.V., Wadsley A.D.* Multiple phase formation in the system  $Nb_2O_5 - WO_3$ . VI. Electron microscopic observation and evaluation of non-periodic shear structures // *Acta Cryst.* – 1969. – V.B25, No.6. – P.1156–1164.
171. *Terasaki O., Watanabe D.* Electron microscopic study on the structures of  $Ti_nO_{2n-1}$  phases // *Jap.J.Appl.Phys.* – 1971. – V.10, No.3. – P.292–303.
172. *Bursill L.A., Hyde B.G., Philp D.K.* New crystallographic shear families derived from the rutile structure, and possibility of continuous ordered solid solution // *Phil.Mag.* – 1971. – V.23, No.186. – P.1501–1513.
173. *Bursill L.A., Hyde B.G.* Crystallographic shear in the higher titanium oxides: structure, texture, mechanism and thermodynamics // In: *Progress in solid state chemistry* (eds. Reiss H., McCaldin J.O.) Oxford: Pergamon Press. – 1972. – P.177–253.
174. *Berglund S., Sahle W.* Accomodation of oxygen loss in  $WO_3$  equilibrated with  $CO + CO_2$  buffers // *J.Solid State Chem.* – 1981. – V.36, No.1. – P.66–73.

175. *Pickering R., Tilley R.G.D.* An electron microscopy study of tungsten oxides in the composition range  $WO_{2,90} - WO_{2,72}$  // *J.Solid State Chem.* – 1976. – V.16, No.2. – P.247–255.
176. *Bursill L.A., Hyde B.G.* The displacement vectors of {132} and {101} faults in rutile // *Proc.Roy.Soc.Lond.*, – 1970. – V.A320, No.1540. – P.147–160.
177. *Bursill L.A., Hyde B.G.* CS families derived from the  $ReO_3$  structure type: an electron microscopy study of reduced  $WO_3$  and related pseudobinary systems // *J.Sol.State Chem.* – 1972. – V.4, No.3. – P.430–446.
178. *Klimov V.V., Didkovskaya O.S., Prisedsky V.V.* Some physico-chemical aspects in development and production of piezoceramic materials // *Ferroelectrics.* – 1982. – V.41, No.1/4. – P.97–109.
179. *Климов В.В., Дидковская О.С., Приседский В.В.* Физико-химические аспекты получения сегнетокерамических материалов // *Изв. АН СССР. Неорган.материалы.* – 1982. – Т.18, №10. – С.1650-1655.
180. *Иоффе В.А.* Процессы переноса в неорганических диэлектриках // *Изв.ВУЗов. Физика.* – 1979. – №1(200). С.40–55.
181. *Коллонг Р.* Нестехиометрия. – М.: Мирю – 1974. – С.654.
182. *Bernal J.D.* // *Proc.Roy.Soc.* – 1964. – V.A280. – P.301. (As quoted in [173], P.251).
183. *Cheng S.Y., Fu S.L., Wei C.C.* Low-temperature synthesis of PZT ceramics // *Ceram.Int.* – 1987. – V.13. – P.223– 231.
184. *Dong D., Murakami K., Kaneko S., Xiong M.* Piezoelectric properties of PZT ceramics sintered at low temperature with complex-oxide additives // *J.Ceram.Soc.Jpn.* – 1993. – V.101. – P.1090–1094.
185. *Shirasaki S., Takahashi K., Kakegawa K.* Ferroelectric – paraelectric phase transition in lead titanate containing lattice defects // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1973. – V.56, No.8. – P.430–435.
186. *Shirasaki S., Takahashi K., Yamamura H., Kakegawa K.* Defect ferroelectrics of the type  $Pb_{1-x}Ti_{3-x}$  // *J.Sol.State Chem.* – 1975. – V.12, No1/2. – P.84–91.
187. *Фридель Ж.* Дислокации. – М.: Мир. – 1967. – С.626.
188. *Электронная микроскопия в минералогии (Ред. ВенкГ.-Р.).* М.: Мир. –1979. – С.541.
189. Application of transmission electron microscopy to engineering practice in ceramics (a special issue) // *J.Am.Ceram.Soc.* –1979. – V.62, No.5/6. – P.225–304.

190. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир. – 1968. – С.574.
191. Гудхью П.Дж. и др. Практические методы в электронной микроскопии. – Л.: Машиностроение. – 1980. – С.375.
192. Dobrikov A.A., Presnyakova O.V., Zaitsev V.I., Prisedsky V.V., Pan'ko G.F. Investigation of PbTiO<sub>3</sub> lattice defects by TEM // Kristall und Technik. – 1980. – V.15, Nr.2. – P.208–212.
193. Prisedsky V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V. Electron microscopy study of structure defects in PZT materials // Fifth International Meeting on Ferroelectricity. Penn-State univ. – 1981. – P.16–31.
194. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М.: Наука. – 1973. – С.229–264.
195. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. – М.: Наука. – 1974. – С.197–242.
196. Berglund C.N., Baer W.S. Electron transport in single-domain, ferroelectric barium titanate // Phys.Rev. – 1967. – V.157, N0.2. – P. 358– 366.
197. Murakami T., Nakahara M., Miashita T., Ueda S. Electrical conduction of rare-earth-doped BaTiO<sub>3</sub> single crystals // J.Am.Ceram.Soc. –1973. – V.56, No.6. – P.291–293.
198. Murakami T., Miashita T., Nakahara M., Sckine E. Effect of rare-earth ions on electrical conductivity of BaTiO<sub>3</sub> ceramics // J.Am.Ceram.Soc. –1973. – V.56, No.6. – P.294–297.
199. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Starov E.N. Small polarons in conducting BaTiO<sub>3</sub> crystals // Phys.stat.solid.(b). –1971. – V.46, No.3. – P.529–533.
200. Ihrig H. On the polaron nature of the charge transport in BaTiO<sub>3</sub> // J.Phys.(c). – 1976. – V.9, No.18. – P.3469–3474.
201. Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В. Высокотемпературная электропроводность и дефектность кристаллической решетки цирконата-титаната свинца // Диэлектрики и полупроводники. – Киев: Вища школа. – 1976. – Вып.10. – С.33–38.
202. Шишковский В.И., Приседский В.В., Комаров В.П., Климов В.В. Электропроводность и термо-э.д.с. цирконата-титаната свинца в области высоких температур // Физика твердого тела. – Киев-Донецк: Вища школа. – 1977. – Вып.7. – С.31–34.
203. Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В. Электропроводность цирконата-титаната свинца в газовых средах с различным парциальным

- давлением  $O_2$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т.12, №7. – С.1268-1271.
204. *Комаров В.П., Приседский В.В., Климов В.В.* Исследование электропроводности и термо-э.д.с. титаната свинца при высоких температурах // Ферриты и сегнетоэлектрики (методы получения и анализа). – Харьков: Изд.ВНИИМонокристаллов. – 1978. – С.18–22.
205. *Nielson E.R., Ringgaard E., Kosec M.* Liquid phase sintering of PZT using  $PbO - WO_3$  additive. // J.Eur.Ceram.Soc. – 2002. – V.22. – P.1847–1855.
206. *Mazumber R., Sen A.* ‘Ultra’-low-temperature sintering of PZT: A synergy of nano-powder synthesis and addition of a sintering aid // J.Eur.Ceram.Soc. – 2008. – V.28. – P.2731–2737.
207. АС 724476 (СССР). Способ спекания пьезоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца // Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В. – Оpubл. в Б.И. – 1980. – №12.
208. *Шишковский В.И., Приседский В.В., Задорожная Н.А. и др.* Влияние состава газовой среды при спекании на электрофизические свойства и прочность пьезокерамики ЦТС // В кн.: Материалы для электронной техники. – М.: НИИТЭХим. – 1980. – С.8–13.
209. *Приседский В.В., Комаров В.П., Климов В.В., Полковниченко Ю.Г.* Обжиг пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца в газовых средах контролируемого состава // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – Т.21, №8. – С.1423-1427.
210. *Приседский В.В., Климов В.В., Полковниченко Ю.Г. и др.* Опытные промышленные испытания технологии кислородного обжига пьезокерамики ЦТС-24 и ЦТС-19 // В кн.: Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них. Донецк: ВНИИРЭ. – 1983. – Ч.1– С.116.
211. *Дидковская О.С., Морозова Н.С., Лунев Г.С., Приседский В.В. и др.* Получение пьезокерамики для изделий на ПАВ спеканием в кислороде // В кн.: Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них. – Донецк: ВНИИРЭ. – 1983. – Ч.1– С.56.
212. *Приседский В.В., Комаров В.П., Шишковский В.И., Климов В.В.* Влияние нестехиометрии на пьезоэлектрические свойства титаната бария и цирконата-титаната свинца // В кн.: Методы получения и анализа

- материалов для электронной техники. – Харьков: ВНИИ Монокристаллов – 1976. – С.3–6.
213. *Комаров В.П., Приседский В.В., Климов В.В.* Влияние нестехиометрии на электрофизические свойства пьезокерамических материалов ЦТС // В кн.: Материалы для электроники (методы получения и анализа, исследование свойств) – М.: НИИТЭХим – 1981. – С.38–46.
214. *Комаров В.П.* Влияние нестехиометрии на свойства сегнетоэлектрических оксидов со структурой перовскита. – Дис.канд.хим.наук. – Донецк. – 1983. – С.188.
215. *Prisedsky V.V.* Dislocations and coercive force in PZT materials // *Ferroelectrics.* – 1991. – V.115. – P.81–89.
216. *Prisedsky V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V.* Linear and planar faults in electron microscopic structures of PZT crystals // *Ferroelectrics.* – 1985. – V.64, No.4 – P.257–273.
217. *Голубицкий В.М., Приседский В.В., Гринченко Е.И., Панько Г.Ф., Климов В.В.* Соединения со слоистой перовскитоподобной структурой в системе  $\text{PbTiO}_3 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  // Докл. АН УССР. Сер.Б. – 1988. – № 7. – С.39–42.
218. *Fang T.T., Ling H.B.* Factors affecting the preparation of barium titanate oxalate tetrahydrate // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1986. – V.72. – P.1899–1906.
219. *Hsiang H.I., Yen F.S.* Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine  $\text{BaTiO}_3$  powders // *J.Am.Ceram.Soc.* – 1996. – V.79. – P.1053–1060.
220. *Beck Ch., Hardtl W., Hempelmann R.* Size-controlled synthesis of nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  by a sol-gel type hydrolysis in microemulsion-provided nanoreactors // *J.Mater.Res.* – 1998. – V.13. – P.3174–3180.
221. *Vocquet J.F., Chhor K., Pommier C.* Barium titanate powders synthesis from solvothermal reaction and supercritical treatment // *Mater.Chem.Phys.* – 1999. V.57. – P.273–280.
222. *Климов В.В., Дидковская О.С., Савенкова Г.Е., Веневцев Ю.Н.* Разработка и исследование новых пьезокерамических материалов // Титанат бария. – М.: Наука, 1973. – С.209–214.
223. *Дидковская О.С., Кисель Т.П., Климов В.В.* Исследование свойств твердых растворов  $\text{BaTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  в сильных электрических полях // Сб.: Ферритовые, сегнето-, пьезоэлектрические и конденсаторные материалы и сырье для них. – Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1977. – С. 9–14.

224. Прилипко Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии. – Донецк: Норд-Пресс. – 2007. – С.491.
225. Дидковская О.С., Савенкова Г.Е., Климов В.В. Особенности влияния сложных добавок на свойства цирконата-титаната свинца // В кн.: Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов. – М.: МДНТП. – 1984. – С.94–98.
226. Дидковская О.С., Савенкова Г.Е., Дорофеева В.В., Климов В.В. Основы направленного создания пьезокерамики // В кн.: Применение пьезоактивных материалов в промышленности. – Л.: ЛДНТП. – 1985. – С.11–13.
227. Полупроводники на основе титаната бария (под ред. Петрова В.М.). – М.: Энергоиздат. – 1982. – С.327.
228. Heywang W. Bariumtitanat als sperrschichtgalbleiter // Solid State Electronics. – 1961. – V.3, Nr.1. – P.1–58.
229. Jonker G.H. Some aspects of semiconducting barium titanate // Solid State Electronics. – 1964. – V.7, Nr.6. – P.895–903.
230. Goodman G. Electrical conduction anomaly in samarium-doped barium titanate // J.Am.Ceram.Soc. – 1963. – V.46, No.1. – P.48–54.
231. McChesney J.B., Potter J.F. Factors and mechanisms affecting the PTCR of barium titanate // J.Am.Ceram.Soc. – 1965. – V.48, No.1. – P.81–88.
232. Bauer H. Zur frage der oberlachenterme in BaTiO<sub>3</sub> // Z.angew.Phys. – 1967. — Bd.23, Hft.2 – S.373–376.
233. Heywang W. Semiconducting barium titanate // J.Mater.Sci. – 1971. – V.6, No.8. – P.1214–1224.
234. Saburi O. Properties of semiconductive barium titanates // J.Phys.Soc.Japan. – 1959. – V.14, No.8. – P.1159–1174.
235. Peria W.T., Bratschun W.R., Fenity R.D. Possible explanations of PTCR of semiconducting ferroelectrics // J.Am.Ceram.Soc. – 1961. – V.44, No.3. – P.249–250.
236. Gerthsen P., Hardtl K.H. Eine methode zum directen nachweis von Leitfähigkeisinhomogenitäten an korngranzen // Z. Naturforsch. – 1963. – Bd.18a, Hft.3. – S. 423–424.
237. Авдеев А.Л., Ярмаркин В.К. Исследование межзеренных барьеров в позисторгой керамике методом РЭМ // В кн.: Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогиию – М.: ИКАН. – 1980. – С.24.

238. *Зеегер К.* Физика полупроводников. – М.: Мир. – 1977. – С.615.
239. *Daniels J., Wernicke R.* New aspects of an improved PTCR model // *Philips Res.Repts.* –1976. – V.31, No.6. – P.544 – 559.
240. *Ueda I., Ikegami S.* Oxidation phenomena in semiconducting BaTiO<sub>3</sub> // *J.Phys.Soc.Japan.* – 1965. – V.20. – No.4. – P. 546-552.
241. *Waku S.* Studies on the boundary layer ceramic capacitor // *Rev.Electr.Commun Lab.* – 1977. – V.15. – P. 689-715.
242. *Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л., Гиндин Е.И.* Электрические и радиоспектроскопические исследования титаната бария с добавками трехвалентных элементов // *ФТТ.* – 1990. – Т.7. – №11. – С. 3048.
243. *Леонов А.И., Аксенова Л.А., Андрущенко Н.С., Костиков Ю.И., Ротенберг Б.А.* Механизм защиты от восстановления CaTiO<sub>3</sub> при обжиге его в водороде // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1976. – Т.12. – С. 302.
244. *Козырева М.С., Аржеухова Н.Б.* Оптические свойства полупроводниковых титанатов стронция и бария // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1975. – Т.11. – №7. – С.1280.
245. *Bezzi F., Costa a.l., Piazza D. et al.* PZT material by spray: from powder synthesis to electromechanical properties // *J.Eur.Ceram.Soc.* –2005. – V.25. – P.3323–3334.
246. *Corker D.L., Whatmore R.W., Ringgaard E., Wolny W.W.* Liquid phase sintering of PZT ceramics // *J.Eur.Ceram.Soc.* –2000. – V.20. – P.2039–2045.
247. *Drowart G., Colin R., Exsteen G.* Mass-Spectrometric Study of the Vaporization of Lead Monoxide. // *Trans. Faraday Soc.,* 1965. –V.61. – No.7. – P.1476-1381.
248. *Казенас Е.К., Чижигов Д.М., Цветков Ю.В.* О составе пара над окисью свинца. – Докл. АН СССР, 1968. – Т.181. – №1. – С.158-159.
249. *Казенас Е.К., Чижигов Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – С.108-117.
250. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. – М.: изд.АН СССР, 1961. – 396 с.
251. *Карапетьянци М.Х., Карапетьянци М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
252. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. – М.: изд.АН СССР, 1970. – Вып.4. – С. 486-487.

253. Мурадов В.Г., Кудрявцев Ю.Н., Муратова О.Н., Любимов В.Ф. // Измерение парциального давления атомов свинца над PbO методом линейчатой абсорбции. – Ж. прикл. спектроскопии, 1981. – Т.34. – №4. – С.724-726.
254. Химическая энциклопедия. Под ред. Зефирова Н.С. и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т.4. – С.598-600.
255. Horbe R., Knacke O. // Dampfdruckkurve, Siedepunkt und Dissoziation des Bleioxyds. – Z. Erz. Metall., 1959. – В.12. – Nr.7. – S.321-324.
256. Физико-химические свойства оксидов. Под ред. Самсонова Г.В. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.
257. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. – Киев: Наукова думка. – 2010. – С.311.
258. Nanni P., Testino A., Buscaglia V., Viviani M. Synthesis of barium titanate: influence of Ba/Ti ratio on the ceramic properties // Ceram.Eng.Sci.Proc. – 2001. – V.22, No.4. – P.43–50.
259. Cheung M.C., Chan H.L.W., Choy C.L. Study on barium titanate ceramics prepared by various methods // J.Mater.Sci. – 2001. – V.36. – P.381–387.
260. Damjanovic D., Demartin M. Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics // J.Phys.Condens.Matt. – 1997. – V.9. – P.4943–4953.
261. Park Z.H., Shiu S.H., Lee B.K., Cho S.H. Particle size control of barium titanate prepared from barium titanyl oxalate // J.Am.Ceram.Soc. – 1997. – V.80. – P.1599 – 1604.
262. Abraham T. Powder market update: nanoceramic applications emerge // Am.Ceram.Soc.Bull. – 2004. – V.83. – P.23–25.
263. V.V. Prisedsky, V.M. Vinogradov Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // J. Solid State Chem. – 2004. – V.177, No.11. – P.4258-4268.
264. Удодов И.А., Приседский В.В., Прилипко Ю.С. Оптимизация условий получения элементов для пьезоэлектрических двигателей // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2003. – Вип.61. – С.62-64.
265. V.V. Prisedsky, V.M. Vinogradov Fragmentation of the Reaction Zone during High-Temperature Copper Oxidation // Russ.J.Inorg.Chem. – 2004. – V.49, No.10. – P. 1476-1481.
266. Приседский В.В. Получение сегнето- и пьезокерамики в газовых средах контролируемого состава // Донбас-2020: Наука і техніка - виробництву.

- Матеріали науково-практичної конференції. – Донецьк: ДонНТУ. – 2002. – С.539-543.
267. Приседский В.В. Точечные дефекты и позисторный эффект в поликристаллическом титанате бария // Симпозіум "Новітні наукоємкі функціональні матеріали", 12-14 жовтня 1999 р. (Тези доповідей). Київ: КГУ ім. Тараса Шевченка, 1999. – С.138.
268. Приседский В.В. Природа позисторного эффекта в поликристаллическом титанате бария // В сб.: Труды ДонГТУ. Сер.: Химия и химическая технология. Вып.13, Донецк: ДонГТУ, 2000. – С.3-19.
269. Удодов И.А., Приседский В.В. Пьезоэлектрические приборы для природоохранного мониторинга // В сб.: Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века (Труды VI Международной конференции, Севастополь, 1999). Т.3 – Донецк: Новый мир, 1999. – С.109-112.
270. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №6. – С.53–59.
271. Prisedsky V.V., Golubitsky V.M. A Novel Type of Extended Defects in the Perovskite Oxides of the  $\text{PbO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  System. – *Ferroelectrics*. – 1992. – V.131. – P.283-287.
272. Galassi C., Roncari E., Capiani C., Craciun F. Processing and characterization of high- $Q_m$  ferroelectric ceramics // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 1999. – V.19, No.6/7. – P.1237–1241.
273. Fernandez J.F., Moure C., Villegas M. et al. Compositional fluctuations and properties of fine-grained acceptor-doped PZT ceramics // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 1998. – V.18, No.12. – P.1695–1705.
274. Gaibhiye N.S., Venkataramani P.S. Fabrication of PZT materials from nanostructured powders // *Prog.Cryst.Growth Charact.Mater.* – 2002. – V.5. – P.127–131.

*Наукове видання*

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР «РЕАКТИВЕЛЕКТРОН»

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ  
УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Приседський Вадим Вікторович

## НЕСТЕХІОМЕТРИЧНІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ $A^{II}B^{IV}O_3$

---

Російською мовою

Підписано до друку [ ] 2011 р.  
Формат 60x84 1/16. Папір офсетний. Гарнітура Таймс.  
Друк лазерний. Умовних друк. арк. 15,6 . Обл.-вид. ар. 17,46.  
Наклад 300 прим. Вид. № [ ] Зам. № [ ] .

### **Видавництво «НОУЛІДЖ»**

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру серія ДК №2884 від 26.06.2007 р.  
91051. м. Луганськ, кв. Якіра. 3/316,  
Тел./факс (642) 71-09-43, email: [nickvnu@gmail.com](mailto:nickvnu@gmail.com)

Надруковано в типографії

### **ТОВ «Цифрова типографія»**

83121, м. Донецьк, вул. Челюскінців, 291-а,  
тел.: (062) 388-07-31, 388-07-30