

# ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ

*Приседский В.В., Волкова Е.И.*

Донецкий национальный технический университет

[prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua](mailto:prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua)

Практически все электрофизические свойства сегнетоэлектриков структурно-чувствительны и сильно зависят от присутствия различных несовершенств кристаллической структуры, в том числе дефектов нестехиометрии.

В свинецсодержащих сложных оксидах нестехиометрию изучают путем измерения давления пара летучего компонента  $PbO$  над твердой фазой — известным методом определения термодинамической активности, химического потенциала и других парциальных термодинамических свойств. Основным термодинамическим критерием 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 гомогенности, а вне этих пределов, т.е. в неоднородных областях,  $\mu_i$  и  $a_i$  не зависят от валового состава.

На рис.1 представлен квазибинарный разрез  $PbO-(Ti_xZr_{1-x})O_2$  системы  $PbO-TiO_2-ZrO_2$ .

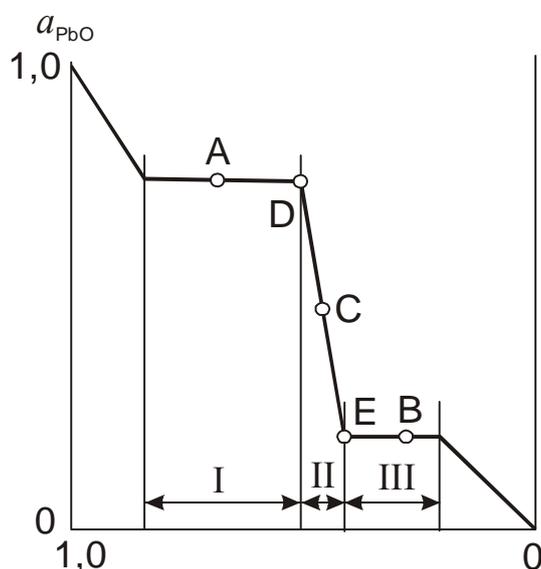


Рис.1. Схематическая диаграмма активность–состав в квазибинарном разрезе  $PbO-(Ti_xZr_{1-x})O_2$ . I и III – двухфазные области; II – область гомогенности  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ .

Как следует из правила фаз, моновариантная двухфазная смесь, состав которой соответствует точке А, обладает постоянной при данной температуре и максимальной активностью, а смесь в точке В —

постоянной и минимальной активностью PbO для промежуточного соединения  $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ . В первом случае  $a_{PbO}$  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  $ZrO_2(TiO_2)$ . Такие двух- или многофазные смеси обладают достаточной буферной емкостью, т.е. способностью отдавать или принимать некоторое количество оксида свинца, поддерживая постоянный уровень  $a_{PbO}$ . В пределах области гомогенности величина  $a_{PbO}$  непрерывно снижается с изменением состава от "высокосвинцовой" границы  $D$  к "низкосвинцовой" границе  $E$ .

Сложные оксиды ЦТС обнаруживают значительную протяженность областей  $\gamma$ -нестехиометрии — молярная доля до 10% у титаната и цирконата свинца. У нелегированных ЦТС высокосвинцовые предельные составы совпадают со стехиометрическими, области гомогенности односторонни и лежат в сторону недостатка 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 — титана и цирконата свинца. Она максимальна для крайних компонентов системы ЦТС —  $PbTiO_3$  и  $PbZrO_3$  и минимальна в области  $x = 0,3-0,4$ .

Важнейшая задача технологии твердофазных материалов — обеспечение достаточно точной нестехиометрии. Для этого необходимо знать равновесные значения соответствующих термодинамических параметров. Например, при данной температуре равновесная величина  $\gamma$  — нестехиометрия ЦТС — определяется давлением пара PbO, а величина кислородной нестехиометрии — парциальным давлением кислорода.

В наиболее полной форме взаимосвязь условий получения и состава обобщают с помощью  $P$ - $T$ - $x$  фазовых диаграмм, позволяющих проследить температурные зависимости давления PbO над оксидами ЦТС с различной нестехиометрией.

Установленная в данной работе неравномерность зависимости активности и 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.