

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ, А. И. АГРАНОВСКАЯ и Н. Н. КРАЙНИК

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
 $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 3 VI 1952)

В последние годы твердые растворы, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, привлекают внимание исследователей (<sup>1-4</sup>). Однако до сих пор изучались твердые растворы, в которых один вид катионов последовательно замещался другим, например  $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ . В исследуемых твердых растворах  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  одновременно замещаются как двухвалентные, так и четырехвалентные катионы.

Образцы твердых растворов изготовлялись методом прессования из тонкоизмельченных, предварительно синтезированных титаната бария и цирконата свинца, взятых в определенных соотношениях. Для приготовления  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$  использовались углекислый барий и окись свинца марки «ч» и технические сорта двуокиси титана и циркония. Обжиг образцов в виде дисков производился при температуре 1250—1450° и в виде цилиндров при 1150° в атмосфере окиси свинца с выдержкой при максимальной температуре около одного часа. Предварительный обжиг цирконата свинца производился в атмосфере окиси свинца при температуре 1050°. Химический анализ ряда образцов показал, что содержание окиси свинца в них на 2—2,5% (вес.) меньше по сравнению с содержанием ее в шихте.

Для большинства образцов определялась температурная зависимость диэлектрической проницаемости в слабых полях и относительного изменения длины (рис. 1 и 2). Из опытных данных ( $\epsilon = f(t)$ ) была определена зависимость температуры Кюри твердых растворов от концентрации  $\text{PbZrO}_3$  в шихте (рис. 3). Маркировка образцов производилась следующим образом: в числителе указывался состав, а в знаменателе — номер образца.

Полученную зависимость можно объяснить следующим образом. Твердые растворы  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  представляют собой фактически растворы четырех компонентов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ , катионы которых статистически распределены в кристаллической решетке. Можно показать, что в твердом растворе  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  содержится  $(1 - n)^2$  молярных долей  $\text{BaTiO}_3$ ,  $n^2$  молярных долей  $\text{PbZrO}_3$  и по  $n(1 - n)$  молярных долей  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ , где  $n$  — число молярных долей цирконата свинца в шихте. Исследуемую систему можно также рассматривать как твердые растворы  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$  и  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{ZrO}_3$  или как твердые растворы  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ .

Известно, что температура Кюри твердых растворов, в которых один катион последовательно замещается на другой, изменяется примерно по линейному закону в зависимости от концентрации компонент. Учитывая имеющиеся опытные данные и линейную зависимость температуры Кюри

от концентрации, определим температуру Кюри твердых растворов  $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  с таким же, как и в системе  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ , соотношением компонентов. Легко показать, что в исходной системе отношение молярных долей  $\text{BaTiO}_3$  к  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  к  $\text{PbZrO}_3$  равно  $\frac{1-n}{n}$ . Температуры Кюри твердых растворов  $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  обозначим через  $\Theta'$  и  $\Theta''$ , соответственно. Отложим их значения\* при содержании  $\text{BaZrO}_3$  ( $\text{PbZrO}_3$ ) 0; 0,1; 0,2; ...

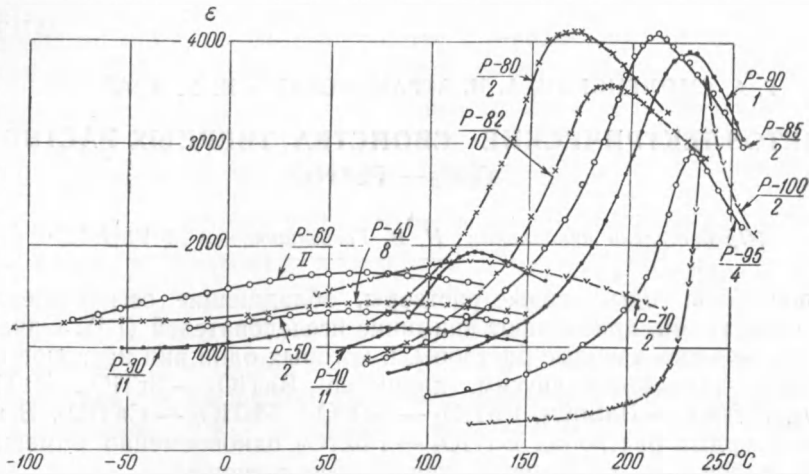


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  в слабых полях ( $E \cong 2$  в/мм) при частоте 1000 гц

$\frac{p-10}{11}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{90}{10}$	$\frac{p-60}{\text{II}}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{40}{60}$	$\frac{p-85}{2}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{15}{85}$
$\frac{p-30}{11}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{70}{30}$	$\frac{p-70}{2}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{30}{70}$	$\frac{p-90}{1}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{10}{90}$
$\frac{p-40}{8}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{60}{40}$	$\frac{p-80}{2}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{20}{80}$	$\frac{p-95}{4}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{5}{95}$
$\frac{p-50}{2}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{50}{50}$	$\frac{p-82}{10}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{18}{82}$	$\frac{p-100}{2}$	$\frac{\text{BaTiO}_3}{\text{PbZrO}_3} = \frac{0}{100}$

(температура обжига образцов 1250—1450°)

1 молярных долей по осям  $O'Y'$  и  $O''Y''$ . Затем проведем прямые, соединяющие температуры Кюри твердых растворов  $\Theta'$  и  $\Theta''$  с одинаковыми концентрациями  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbZrO}_3$ . Эти прямые изображают концентрационную зависимость температуры Кюри твердых растворов  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-n}, \text{Zr}_n)\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ti}_{1-n}, \text{Zr}_n)\text{O}_3$ , в которых барий замещается свинцом при постоянном соотношении титана и циркония. Температура Кюри искомого раствора определится пересечением вертикали, соответствующей  $n$  молярным долям  $\text{PbZrO}_3$  в шихте, с прямой, соединяющей  $\Theta_n'$  и  $\Theta_n''$ . В результате получаем нелинейную зависимость температуры Кюри (пунктирная линия) от концентрации  $\text{PbZrO}_3$ .

Естественно предположить, что в других аналогичных твердых растворах кривая может иметь не минимум, а максимум. Как видно из рис. 3, разница между расчетными и опытными данными не велика. При рассмотрении полученных результатов необходимо иметь в виду, что в данной системе не исключена возможность ограниченной растворимости. Однако, если и образуется гетерогенная смесь двух насыщенных твердых

\* В настоящей статье содержание компонентов дается в молярных процентах или молярных долях.

растворов, то, повидимому, в небольшом интервале концентраций (от  $\sim 30$  до  $\sim 50\%$ ). Правда, следует отметить, что для гетерогенной смеси двух сегнетоэлектриков нужно различать две температуры Кюри.

Из зависимости относительного изменения длины образцов от температуры (рис. 2) можно заключить, что в цирконате свинца и твердых растворах с большим содержанием  $\text{PbZrO}_3$  при охлаждении вначале возникает положительная объемная электрострикция, а затем значительная отрицательная (кривые  $p-100$ ,  $\frac{p-95}{4}$ ,  $\frac{p-90}{3}$ ). Это, очевидно, определяется тем, что при температурах немного ниже температуры Кюри (первый фазовый переход) имеет место второй переход, происходящий при более низких температурах и сопровождающийся, в отличие от первого, значительной отрицательной объемной электрострикцией.

В цирконате свинца, приготовленном из химически чистых окислов, эти фазовые переходы, повидимому, совпадают.

Для составов, содержащих от 20 до 70%  $\text{PbZrO}_3$ , характерна малая температурная зависимость  $\epsilon$ , что определяется наличием внутренних напряжений и дефектов в решетке. Подобная зависимость наблюдается у ряда твердых растворов, например  $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$  ( $\text{BaSnO}_3$ )<sup>(2)</sup> и  $\text{PbZrO}_3 - \text{BaZrO}_3$ <sup>(6)</sup> при значительном содержании в них несегнетоэлектрика. Внутренние напряжения в этих твердых растворах могут возникать за счет различия в размерах радиусов катионов и флуктуации состава. Для части составов они усиливаются в результате возможного образования гетерогенной смеси насыщенных твердых растворов. Дефектность решетки обусловлена, в первую очередь, недостаточно полным спеканием образцов и частичной потерей окиси свинца при обжиге.

Для ряда образцов было произведено фотографирование петель гистерезиса при различных температурах. С увеличением содержания цирконата свинца

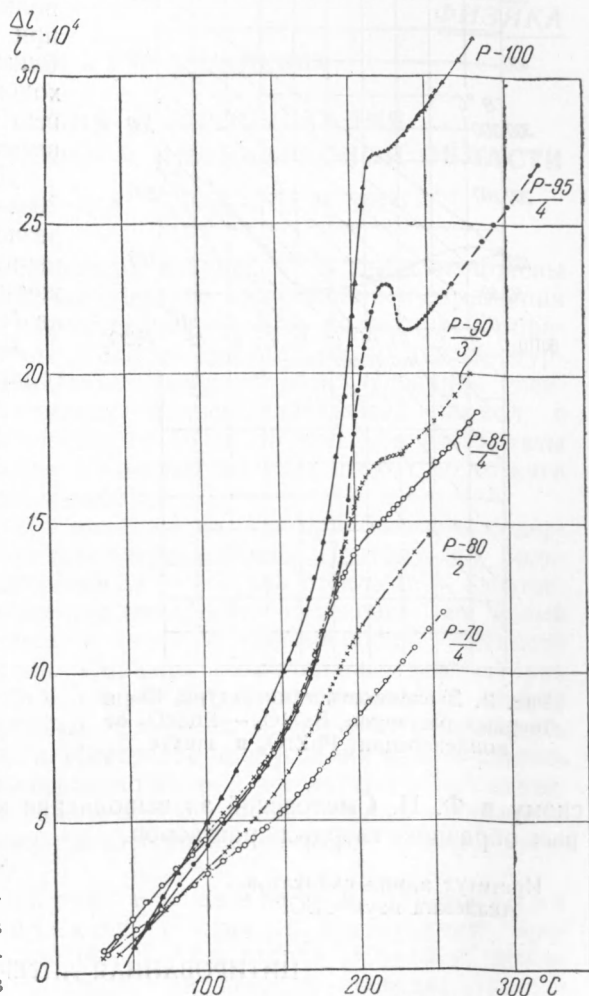


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения длины  $\Delta l/l$  твердых растворов  $\text{BaTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$

$\frac{p-70}{4}$	$\text{BaTiO}_3 = 30$	$\frac{p-90}{3}$	$\text{BaTiO}_3 = 10$
	$\text{PbZrO}_3 = 70$		$\text{PbZrO}_3 = 90$
$\frac{p-80}{2}$	$\text{BaTiO}_3 = 20$	$\frac{p-95}{4}$	$\text{BaTiO}_3 = 5$
	$\text{PbZrO}_3 = 80$		$\text{PbZrO}_3 = 95$
$\frac{p-85}{4}$	$\text{BaTiO}_3 = 15$	$p-100$	$\text{BaTiO}_3 = 0$
	$\text{PbZrO}_3 = 85$		$\text{PbZrO}_3 = 100$

(температура обжига образцов 1150°)

различных температурах. С увеличением (от 70%) возрастает сегнетоэлектрическая

«жесткость» растворов. Это выражается в том, что при понижении температуры не удается достигнуть насыщения поляризации образцов при напряженности поля, близкой к пробивной (20—25 кв/см). В табл. 1 приведены значения спонтанной поляризации. Для цирконата свинца и твердых растворов, содержащих более 80% цирконата свинца, спонтанная поляризация определялась при температурах, соответствующих максимальному значению полной поляризации. Однако максимум полной поляризации наблюдается при температурах, достаточно близких к точкам фазовых переходов, и поэтому полученные данные следует рассматривать как весьма приближенные.

Для составов, содержащих 20 ÷ 60%  $\text{PbZrO}_3$ , петель гистерезиса в широком интервале температур при допустимых напряжениях на образец обнаружено не было.

В заключение выражаем благодарность проф. Ю. В. Морчев-

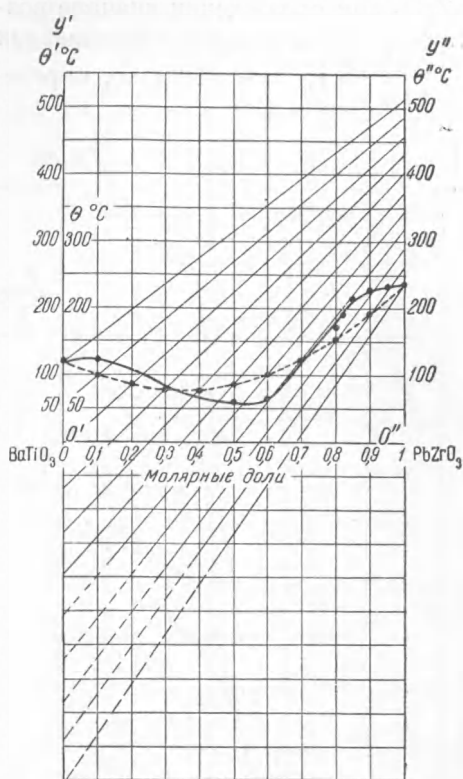


Рис. 3. Зависимость температуры Кюри твердых растворов  $\text{BaTiO}_3$ — $\text{PbZrO}_3$  от концентрации  $\text{PbZrO}_3$  в шихте

Таблица 1

Содержание в твердом растворе $\text{PbZrO}_3$ в %	Спонтанная поляризация в кул/см <sup>2</sup> $p_s \cdot 10^4$
80	6,0
85	7,3
90	7,4
95	7,4
100	12,5—17,9

скому и Ф. Н. Смеловской за выполнение химических анализов некоторых образцов твердых растворов.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
3 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Х. Ишхнели, Сообщ. АН Груз.ССР, 11, 275 (1950). <sup>2</sup> Г. А. Смоленский, ЖТФ, 22, 2, 137 (1950) <sup>3</sup> Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев, К. И. Розгачев, ДАН, 79, № 1, 53 (1951). <sup>4</sup> A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, L. Tisza, J. Ind. Eng. Chem., 38, 1097 (1946). <sup>5</sup> D. F. Ruchman, M. A. Streivens, Trans. Farad. Soc., 42, A, 231 (1945). <sup>6</sup> Г. А. Смоленский, ЖТФ, 21, 9, 1045 (1950). <sup>7</sup> S. Roberts, J. Am. Ceram. Soc., 33, 2, 63 (1950).