

05;12
©1995 г.

ВЛИЯНИЕ ИСПАРЕНИЯ ОКСИДА СВИНЦА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦТС

Г.М.Константинов, Я.Б.Богосова

Ростовский государственный университет,
344006, Ростов-на-Дону, Россия
(Поступило в Редакцию 12 июля 1994 г.
В окончательной редакции 11 января 1995 г.)

Исследованы изменения структуры и свойств сегнетоэлектрических керамик на основе ЦТС, происходящие под влиянием высокотемпературных отжигов. Установлено, что потери оксида свинца при отжиге приводят к изменению средней концентрации твердого раствора в сторону увеличения концентрации Ti. Процесс испарения оксида свинца осуществляется на поверхности керамических образцов за счет распада на оксиды микрообластей с повышенным содержанием $PbZrO_3$.

Введение

При получении сегнетокерамик различного состава большую роль играет соответствие конечного продукта заданной химической формуле соединения или твердого раствора. Особое значение это имеет для свинецсодержащих материалов, поскольку температуры обжига, необходимые для получения качественной керамики, как правило, существенно превышают температуру возгонки свинца. Потери свинца при приготовлении свинецсодержащих сегнетокерамик ведут к изменению физических свойств $[1-3]$, подвижности доменных границ при поляризации $[4]$. Сегнетокерамика твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) с составами из области морфотропного перехода (ОМП) наряду с высокими значениями электрофизических параметров обладает и повышенной нестабильностью сегнетоэлектрических фаз к воздействиям различного рода $[2,3,5-7]$. По этой причине при нарушении заданного состава в таких материалах следует ожидать значительных изменений кристаллической структуры сегнетоэлектрических фаз, сосуществующих в области концентрационного фазового перехода.

В данной работе приводятся результаты исследований изменения кристаллической структуры и физических свойств сегнетокерамик на основе ЦТС из ОМП с различной степенью размытия фазовых переходов (ФП) в результате температурных отжигов, которые могут приводить к нарушению состава твердого раствора.

В качестве объектов были выбраны материалы ПКР-1, ПКР-7М и ЦТС-83Г, приготовленные в виде керамики. По концентрациям компонентов эти твердые растворы на основе ЦТС соответствуют различным участкам концентрационного интервала сосуществования ромбоэдрической (R) и тетрагональной (T) сегнетоэлектрических фаз. Состав материала ПКР-1 соответствует R -границе ОМП, в сегнетокерамике ЦТС-83Г содержание T -фазы при комнатной температуре обычно 50–80%. Особенности фазового состава материала ПКР-7М подробно рассмотрены в работе [8].

Керамика исследованных материалов была получена обычной технологией. Плотность керамических образцов была близка к теоретической. Для исследований были приготовлены образцы в виде дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм. Для намеренного нарушения состава твердых растворов образцы отжигались при температурах 600–1200°C в течение 1 ч. Наиболее вероятным нарушением состава, происходящим при этой температуре, является испарение оксида свинца [1–3].

В первой части эксперимента для фиксирования данного процесса после каждого отжига измерялась масса образцов, изучались температурные изменения диэлектрической проницаемости. Масса образцов определялась на партиях материалов по 10 образцов в каждой. Рентгеноструктурные измерения проводились на дифрактометре ДРОН-3М. Из-за частичного перекрывания дифракционных максимумов от R - и T -фаз они аппроксимировались функциями типа Коши по алгоритму, реализованному на ЭВМ ДВК-3 [2, 5–8]. Это дало возможность помимо определения наличия фаз примесных к перовскитной, которые возникали после отжигов, рассчитывать также концентрации сосуществующих перовскитных фаз и их параметры решетки.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ изучались на образцах, покрываемых после каждого отжига серебряными электродами. Перед проведением отжигов электроды стравливались в слабом растворе азотной кислоты. Диэлектрическая проницаемость определялась с помощью моста переменного тока Р-5010 на частоте 1 кГц. Исследования поведения диэлектрической проницаемости проводились в интервале температур 20–450°C. Полученные зависимости $\epsilon/\epsilon_0(T)$ анализировались при помощи ЭВМ ДВК-3 с целью анализа степеней размытия сегнетоэлектрических ФП [2].

Для изучения глубины проникновения эффектов отжига от поверхности образца во второй части эксперимента проведено сравнительное исследование структурных характеристик поверхностных слоев керамики и слоев, находящихся на расстоянии 50–200 мкм от поверхности. После снятия рентгенограмм от поверхности керамик, отожженных при 900, 950, 980, 1000, 1050 и 1100°C, поверхность образцов последовательно шлифовалась мелкозернистым порошком Al_2O_3 для удаления поверхностного слоя толщиной около 50 мкм. Затем для снятия поверхностных микронапряжений, вызванных шлифовкой, образцы отжигались при температуре 600°C в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением. Далее проводились рентгеноструктурные исследования обработанных таким образом поверхностей образцов.

Проведенные исследования позволили установить, что отжиг при относительно низких температурах ($T < 750^\circ\text{C}$) практически не влияет на структурные параметры и физические свойства изученных сегнетокерамик. На рис. 1 для примера представлены результаты исследований изменения физических свойств образцов материала ПТС-83Г от температуры отжига (T_0). Потери массы (M) керамических образцов отмечаются после отжига при $T_0 > 750^\circ\text{C}$. С ростом T_0 , начиная с некоторых пороговых температур, во всех изученных керамиках наблюдается тенденция к увеличению размытия ФП (Δ), уменьшению величины максимальной диэлектрической проницаемости (ϵ_m) и увеличению температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_m). Начиная с некоторых T_0 по снятым дифрактограммам можно сделать вывод о появлении в образцах несвязанного ZrO_2 . Существенно, что этот оксид появляется на поверхности после отжига при T_0 , различных для различных материалов. В сегнетокерамике ПКР-7М он обнаруживается после отжигов при $T_0 > 900^\circ\text{C}$. В материале ПТС-83Г присутствие ZrO_2 регистрируется после отжигов при $T_0 > 1050^\circ\text{C}$. В сегнетокерамике ПКР-7М высокотемпературный отжиг сопровождается появлением пироклорной фазы наряду с образованием ZrO_2 .

Наиболее характерным изменением в сегнетоэлектрических перовскитовых фазах после высокотемпературных отжигов являются существенное уменьшение объема элементарной ячейки и значительный рост ее спонтанной деформации. При анализе дифрактограмм установлено, что в процессе отжигов меняется концентрационное соотношение сегнетоэлектрических фаз в ОМП в сторону увеличения содержания фазы с большой спонтанной деформацией и малым объемом элементарной ячейки. На рис. 2-4 показаны зависимости концентрации

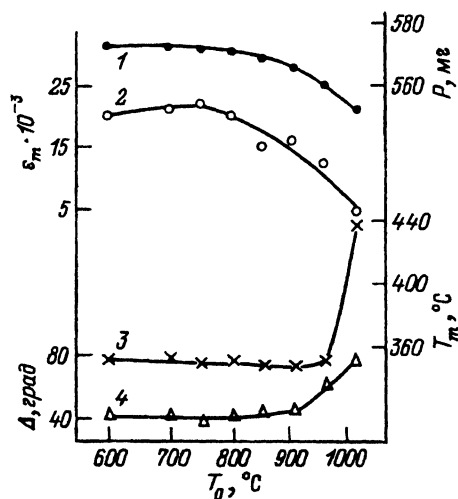


Рис. 1. Зависимости физических свойств от температуры отжига сегнетокерамики ПТС-83Г.

1 — M , 2 — ϵ_m , 3 — T_m , 4 — Δ .

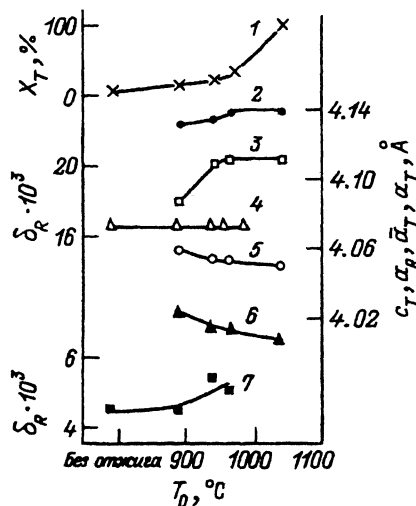


Рис. 2. Зависимости структурных параметров ПКР-1 от температуры отжига.

1 — X_T , 2 — σ_T , 3 — δ_T , 4 — α_r , 5 — α_T , 6 — σ_r , 7 — δ_r .

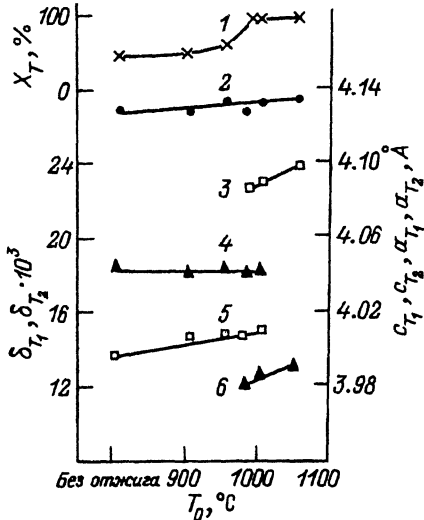


Рис. 3. Зависимости структурных параметров ПТС-83Г от температуры отжига.

1 — X_T , 2 — c_{T_1} и c_{T_2} , 3 — δ_{T_2} , 4 — α_{T_1} , 5 — δ_{T_1} , 6 — α_{T_2} .

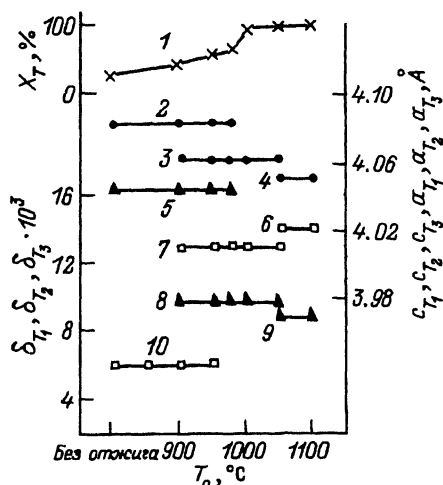


Рис. 4. Зависимости структурных параметров ПКР-7М от температуры отжига.

1 — X_T , 2 — c_{T_1} , 3 — c_{T_2} , 4 — c_{T_3} , 5 — α_{T_1} , 6 — δ_{T_3} , 7 — δ_{T_2} , 8 — α_{T_2} , 9 — α_{T_3} , 10 — δ_{T_1} .

ций T -фазы (X_T), определенной при комнатной температуре, от T_0 в изученных сегнетокерамиках. С ростом T_0 наблюдается увеличение концентрации T -фазы с большей по сравнению с R -фазой спонтанной деформацией. Даже в материале ПКР-1, содержащий R -фазу в котором изначально 100%, уже после отжига при 1050°C на поверхности обнаруживается присутствие лишь тетрагональной фазы.

Следствием высокотемпературных отжигов сегнетокерамики ПТС-83Г является обнаружение постепенного перехода основной T_1 -фазы в дополнительную T_2 -фазу с относительно малым объемом элементарной ячейки и большой спонтанной деформацией. Присутствие этой фазы регистрируется по появлению на дифрактограммах новых максимумов перовскитовой фазы с характерным для тетрагональной симметрии расщеплением.

Изменения дифракционных профилей, полученных от сегнетокерамики ПКР-1 после отжига при различных температурах, не обнаружили появления дополнительной T -фазы; в материале ПКР-7М зафиксировано возникновение двух дополнительных к основной T -фаз, появляющихся последовательно после разных температур отжига. По мере роста T_0 параметры ячеек сосуществующих фаз меняются (рис. 2-4). Характерной чертой этих изменений являются возрастание спонтанной деформации и уменьшение объема тетрагональной перовскитовой элементарной ячейки.

Исследования сошлифованных поверхностей керамик показали, что распространение эффектов отжига в глубину образца раньше других начинается в материале ПКР-1. Уже после отжига при $T_0 = 950^\circ\text{C}$ после первой сошлифовки (толщина снятого слоя 50 мкм) на поверхности образцов обнаруживается тетрагональная фаза в количестве

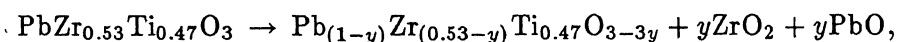
около 20%. В образцах керамики ПТС-83Г, отожженных при $T_0 < 1000^\circ\text{C}$, сошлифовка 50 мкм снимала все эффекты отжига; после отжига при 1050°C эти эффекты обнаруживались на глубине от поверхности 200 мкм. Наиболее затруднительным оказалось распространение в глубь образца эффектов отжига в материале ПКР-7М. Только после отжига при 1100°C на глубине 50 мкм было обнаружено присутствие в небольшом количестве дополнительной T_2 -фазы.

Таким образом, экспериментально установлено, что высокотемпературные отжиги ведут к изменению структурных параметров керамики на основе ПТС в сегнетоэлектрическом состоянии. Характерной особенностью этих изменений является появление тетрагональных перовскитовых фаз с большой спонтанной деформацией и малым объемом элементарных ячеек. Необходимо отметить, что при намеренном уменьшении содержания Pb по сравнению со стехиометрией материала ПТС-83Г наблюдаются структурные эффекты, подобные описанным выше [9]. Наличие потерь массы образцов наряду с изменением структурных параметров дают основания полагать, что обнаруженные эффекты связаны с переходом оксида свинца в свободное состояние в процессе отжига.

Наличие на дифрактограммах рефлексов свободного ZrO_2 и отсутствие дифракционных максимумов TiO_2 свидетельствуют о том, что испарение PbO с поверхности керамических образцов происходит из областей керамических зерен, в которых локальная концентрация Zr в твердом растворе оказывается выше средней по всему объему образца. По-видимому, PbZrO_3 менее устойчив по сравнению с PbTiO_3 по отношению к испарению PbO . Из-за частичного распада PbZrO_3 после отжигов в частях зерен, сохранивших перовскитовую структуру, повышается локальная концентрация Ti в твердом растворе. Тем самым состав керамических зерен на поверхности образцов сегнетокерамик сдвигается к T -границе ОМП. Хорошо известно, что такое изменение по составу должно сопровождаться уменьшением объема элементарной ячейки, повышением спонтанной деформации, а также точки Кюри (например, $[1^{-3}]$, что и наблюдается в проведенных экспериментах (рис. 4)).

Структурные и электрофизические характеристики, полученные при изменении состава, обусловленного высокотемпературным отжигом, по своим значениям соответствуют приведенным в работе [2] характеристикам подобных материалов с увеличенными на 10–15% концентрациями Ti.

Представленные результаты, а также их анализ позволяют сделать однозначный вывод о том, что в процессе высокотемпературных отжигов в твердых растворах имеет место изменение концентраций основных компонентов, связанное с испарением оксида свинца в основном из частей зерен с повышенным содержанием Zr. В этом случае для твердого раствора $\text{PZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (классическая морфотропная фазовая граница) без учета модифицирующих компонентов можно полагать, что уравнение химической реакции, которое соответствует высказанному предположению, имеет вид



где y — доля разложившихся молекул PbZrO_3 от их общего числа.

Расчеты показывают, что при наблюдаемых потерях массы образцов на 4% за счет испарения оксида свинца в результате распада $PbZrO_3$ на PbO и ZrO_2 средняя концентрация твердого раствора по Ti изменяется от 0.47 до 0.5. Найденное изменение концентрации x является средним для всего объема образца. Учет данных, полученных при исследовании распространения дополнительной T_2 -фазы на глубину от поверхности, позволил найти концентрацию Ti в этой фазе. Она составляет около 60%, что хорошо согласуется с наблюдаемыми в этой фазе величинами параметров решетки. Обнаруженные зависимости концентраций сегнетоэлектрических фаз от количества потерь PbO могут служить основой для экспресс-оценки возможных потерь PbO в процессе синтеза и спекания свинецсодержащих сегнетокерамик.

Наблюдаемые изменения структуры, связанные с отжигом при высоких температурах, в первую очередь затрагивали поверхностные слои образцов. Во всех случаях только на поверхности наблюдалось присутствие неперовскитовых соединений (ZrO_2 и у ПКР-7М — пирохлора). Для проникновения эффектов отжига на глубину порядка 100 мкм потребовались значительно более высокие температуры, чем для возникновения тех же эффектов на поверхности образцов. Эти закономерности связаны с дополнительными трудностями распада $PbZrO_3$ внутри керамических зерен по сравнению с зернами поверхностного слоя. Для таких зерен выполняются условия свободной поверхности. Поэтому при распаде твердого раствора наиболее летучие соединения (PbO) получают возможность непосредственно переходить в окружающую среду. Для внутренних зерен этот процесс, очевидно, затруднен, так как движение ионов к поверхности может происходить лишь по вакансиям. Кроме того, взаимодействие между ионами кристаллической решетки значительно слабее на поверхности, чем в объеме кристаллитов. В связи с этим распад $PbZrO_3$ внутри объема образца мог бы происходить лишь на внутренней поверхности пор, поскольку лишь здесь и на поверхности образца оказывается энергетически выгоден распад твердого раствора. Низкая пористость образцов препятствует этому процессу. Кроме того, отсутствие выхода испарившегося PbO с внутренней поверхности пор приведет и к обратному процессу — образованию $PbZrO_3$ из оксидов PbO и ZrO_2 , что ослабляет реакцию объемных слоев керамических зерен на отжиг. Поэтому в дальнейшем нашем рассмотрении будем считать, что распад $PbZrO_3$ происходит лишь вблизи поверхности образцов. В этом случае закономерен вопрос, каким образом проникают изменения структуры, описанные выше, на глубину от поверхности образца. По-видимому, основной механизм этого процесса заключен в твердофазной диффузии ионов Zr и Ti . Увеличение вначале на поверхности образцов содержания Ti (по сравнению с исходной концентрацией компонентов) постепенно распространяется в глубь образца. Понятно, что для осуществления этого процесса, нового по сравнению с распадом $PbZrO_3$, нужны и новые температуры. Как было показано в [10], температуры, при которых может осуществляться свободная диффузия атомов типа В перовскитовой структуры ABO_3 в сегнетокерамиках на основе ПТС, превышают $1000^\circ C$. Значительное проникновение эффектов отжига на глубину от поверхности наблюдалось нами после отжига при температурах $1050-1100^\circ C$. Этот факт подтверждает верность предположения о диффузионном механизме структурных изменений в объеме образца при отжиге.

Отметим, что наблюдаемые изменения характеристик $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при ФП (рис. 1) после отжига при относительно низких температурах, а именно уменьшение величины ε_m и видимое увеличение размытия ФП (Δ), могут быть связаны с ухудшением контакта вжигаемых серебряных электродов с насыщенной оксидом циркония поверхностью образцов. Естественно, это приводит к значительному уменьшению величины диэлектрической проницаемости. Так как наряду с этим ширина пиков $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и величина T_m оставались практически неизменными, то можно считать, что объемные свойства образцов вплоть до температур отжига, меньших 1000°C , не менялись. И лишь после отжига при более высоких температурах отмечалось скачкообразное увеличение T_m и Δ (полуширина зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при $T < T_m$). Это соответствует наблюдаемому началу распространения эффектов отжига на глубину от поверхности. Объем образца с изменившимися свойствами становится сравнимым с объемом, в котором структура осталась неизменной. Если увеличение T_m в этом случае обусловлено увеличением средней по объему образца концентрации Ti, то скачок размытия ФП можно связать с увеличением флуктуаций концентрации компонентов твердого раствора из-за различной степени реакции на отжиг различных областей керамики. Кроме того, увеличение размытия ФП может быть обусловлено ростом содержания структурных дефектов в керамических зернах.

Эффекты отжига постепенно ослабляются с увеличением глубины от поверхности образца. Например, если на поверхности образцов, отожженных при 1050°C ПТС-83Г, полностью отсутствовала R -фаза, а основной была появившаяся после отжига дополнительная T_2 -фаза, то в слоях, расположенных под поверхностным слоем, R -фаза регистрируется в количестве до 25%, а содержание существовавшей до отжига T_1 -фазы превышает содержание T_2 -фазы. Аналогичные закономерности наблюдаются после отжига в материалах ПКР-7М и ПКР-1.

До сих пор речь шла о сходных чертах изменений структурных параметров и физических свойств объектов исследования при высокотемпературных отжигах. Однако между материалами ПКР-7М, ПТС-83Г и ПКР-1 существуют и заметные различия в реакциях на отжиг. Подчеркнем, что, говоря о реакции структурных параметров кристаллических фаз сегнетокерамик на отжиг, мы имеем в виду зависимость этих параметров, определенных при комнатной температуре (т.е. в сегнетоэлектрическом состоянии), от T_0 . С одной стороны, обсуждаемые различия выражаются в разной степени монотонности изменения структурных параметров при изменении T_0 . Так, в материале ПКР-1 изменения затрагивают существующую R -фазу и появившуюся T -фазу. Представленные на рис. 2 зависимости структурных параметров этих фаз представляют собой непрерывные, монотонно возрастающие или убывающие кривые. В материале ПКР-7М ситуация несколько иная (рис. 4). Каждая существующая фаза (R , T_1 , T_2 и T_3) на протяжении определенного интервала температур отжига сохраняет неизменными параметры элементарных ячеек. Изменения параметров происходят лишь после образования новых сегнетоэлектрических фаз. По характеру структурных изменений, связанных с реакцией на отжиг, материал ПТС-83Г занимает промежуточное положение между материалами ПКР-1 и ПКР-7М (рис. 3). Отметим, что промежуточным

является и положение материала ПТС-83Г в отношении размытия сегнетоэлектрического ФП. Интенсивность проникновения эффектов отжига на глубину от поверхности образца в исследованных материалах также весьма различна: она максимальна для керамики ПКР-1 и минимальна для ПКР-7М.

Все перечисленные выше особенности воздействия высоких температур на исследованные керамические материалы могут быть объяснены на основе представления о различной степени дальнего сегнетоэлектрического порядка в этих материалах. Исследования, проведенные в [8], показывают, что в материале ПКР-7М при комнатной температуре существует псевдокубическая фаза — аналог стекло-дипольного состояния, наблюдаемого в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Эта фаза представляет собой совокупность микроскопических полярных кластеров, полярность которых, т.е. с кристаллографической точки зрения спонтанная деформация перовскитовой ячейки, неразличима для рентгеновских методов. Образование таких кластеров становится возможным благодаря многокомпонентности состава твердого раствора (ПКР-7М представляет собой шестикомпонентный твердый раствор на основе ПТС), а также из-за сильного различия размеров и заряда составляющих ионов. Флуктуация состава по микрообластям наряду со всевозможными дефектами структуры, связанными как с реальностью объектов, так и с присутствием в твердом растворе разновалентных атомов, занимающих *B*-позиции перовскитовой структуры ABO_3 , приводят к прерыванию цепей поляризации [1]. Это влечет за собой образование мельчайших слабо взаимодействующих областей. По этой причине реакция микрообластей сегнетокерамик такого рода на любое внешнее воздействие будет носить обособленный, локальный характер. При отжиге керамики часть кластеров, увеличившая содержание PbTiO_3 , может перейти в другую фазу. При этом в соседних кластерах, где изменений в соотношении концентраций *Ti* и *Zr* не произошло, фазовый состав будет оставаться прежним. Таким образом, структурные параметры старых и образовавшихся в результате отжига новых фаз не должны зависеть от T_0 . Несколько другая картина наблюдается в материале ПКР-1. Этот материал, является трехкомпонентным твердым раствором на основе ПТС. Возможностей для образования межкластерных границ в нем значительно меньше, чем в ПКР-7М. Сравнительно большая величина спонтанной деформации δ_T появившейся при отжиге T_2 -фазы свидетельствует о значительном сегнетоэлектрическом взаимодействии внутри доменов, что препятствует выделению отдельных микрообластей в самостоятельную новую фазу. Процесс перехода части доменов *R*-фазы в *T*-фазу сопровождается изменением структурных характеристик других доменов, где образовавшегося при отжиге изменения концентраций *Ti* и *Zr* недостаточно для перехода в новую фазу. Вследствие более крупных, чем в ПКР-7М, размеров областей однородной поляризации, изменение концентраций *Ti* и *Zr* по всей такой области в ПКР-1 будет менее значительно при одном и том же количестве разложившихся молекул PbZrO_3 . Наряду с этим локальность реакции на отжиг приводит к слабому распространению структурных изменений в глубь образца от поверхности в ПКР-7М. В то время как в материале ПКР-1 этот эффект наиболее значителен и наблюдается уже после отжига при 900°C , в ПКР-7М он полностью отсутствует вплоть до отжига при 1200°C .

Сильное размытие ФП, наблюдаемое по зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, в ПКР-7М также может быть объяснено на основе представления о слабом межкластерном взаимодействии. Флуктуации концентраций компонентов твердого раствора, а следовательно, и физических свойств оказываются наиболее значительными при малых размерах микрообластей однородной поляризации. Из-за существования областей с сильно отличающимися свойствами (например, температурами Кюри) происходит размытие ФП и уменьшение величины ε_m .

Если по отношению к структурным изменениям и изменениям характеристик ФП после отжига материал ЦТС-83Г занимает промежуточное положение между материалами ПКР-1 и ПКР-7М, то его весовые потери (рис. 1) при отжигах максимальны. Такой на первый взгляд противоречивый факт может быть объяснен следующим образом. Относительно слабые весовые потери в материале ПКР-1 обусловлены малой интенсивностью протекания реакций распада PbZrO_3 , о чем указывалось выше. В ПКР-7М, единственном из трех исследованных нами материалов, на поверхности образцов после отжига кроме оксида церкония наблюдается образование фазы структуры пироклора. Вполне возможно, что в эту фазу входит PbO , участвовавший ранее в распаде PbZrO_3 . Поэтому наблюдаемые в ПКР-7М весовые потери относительно малы.

Выводы

1. Отжиг сегнетокерамических материалов на основе ЦТС при температурах выше 850°C влияет на их структурные параметры в сегнетоэлектрическом состоянии, ведет к изменению характера зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ при ФП и уменьшению массы образцов.

2. Основной закономерностью происходящих при отжиге процессов является изменение кристаллической структуры в результате частичного распада PbZrO_3 на PbO и ZrO_2 , что ведет к увеличению средней концентрации Тi в твердом растворе. При охлаждении до комнатных температур это проявляется в появлении тетрагональной фазы с относительно малым объемом элементарной ячейки и большой спонтанной деформацией.

3. Процессы распада PbZrO_3 происходят только на поверхности образцов. Распространение увеличенной на поверхности концентрации Тi по объему образца осуществляется за счет твердофазной диффузии атомов при температурах больше 1000°C .

4. Возрастание содержания структурных дефектов на поверхности, а также различная степень реакции на отжиг различных областей керамики приводят к размытию сегнетоэлектрических ФП и уменьшению величины ε_m .

5. Различие характера зависимостей структурных параметров и электрофизических свойств от $T_{\text{отж}}$ изученных материалов обусловлено различной степенью межкластерного взаимодействия вследствие различной степени флуктуаций состава по микрообластям в этих твердых растворах.

6. На основе полученных изменений структурных параметров, связанных с испарением оксида свинца, может быть разработан экспресс-метод определения количества потерь PbO в процессе спекания сегнетокерамических материалов на основе ЦТС.

- [1] *Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н.* Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, 1983. 160 с.
 - [2] *Куприянов М.Ф., Константинов Г.М., Панич А.Е.* Сегнетоэлектрические морфотропные переходы. Ростов-на-Дону, 1992. 245 с.
 - [3] *Панич А.Е., Куприянов М.Ф.* Физика и технология сегнетокерамики. Ростов-на-Дону, 1989. 176 с.
 - [4] *Приседский В.В.* // Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса. Материалы конф. М., 1987. С. 152.
 - [5] *Константинов Г.М., Курдай В.В., Комаров В.Д.* и др. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 4. С. 778-782.
 - [6] *Константинов Г.М., Куприянов М.Ф., Сервули В.А.* и др. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 7. С. 80-85.
 - [7] *Константинов Г.М., Куприянов М.Ф., Корницкий* и др. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 109-113.
 - [8] *Возосова Я.Б., Константинов Г.М., Куприянов М.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 6. С. 89-91.
 - [9] *Константинов Г.М., Горбунова А.Г., Куприянов М.Ф.* и др. // Пьезоактивные материалы. Ростов-на-Дону, 1992. Вып. 10. С. 19-25.
 - [10] *Vogosova Yu., Kirillov A., Konstantinov G.* // *Ferroelectrics*. 1992. Vol. 131. P. 197-200.
-