

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ  
СВЕРХМЕДЛЕННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПОЛЯРИЗАЦИЙ  
В ОКСИДАХ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТА

С. И. Прокопало, Е. М. Панченко, Ю. А. Трусов, В. А. Загоруйко

Сверхмедленная релаксационная поляризация (СМРП) (время релаксации  $\tau > 10^3$  с) оказывает существенное влияние на сегнетоэлектрическое состояние в высокоомных диэлектриках [1]. Существование СМРП с  $\tau > 10^7$  с в некоторых оксидах типа АВО<sub>3</sub> открывает возможности для применения последних в качестве электретов в различного рода электро-

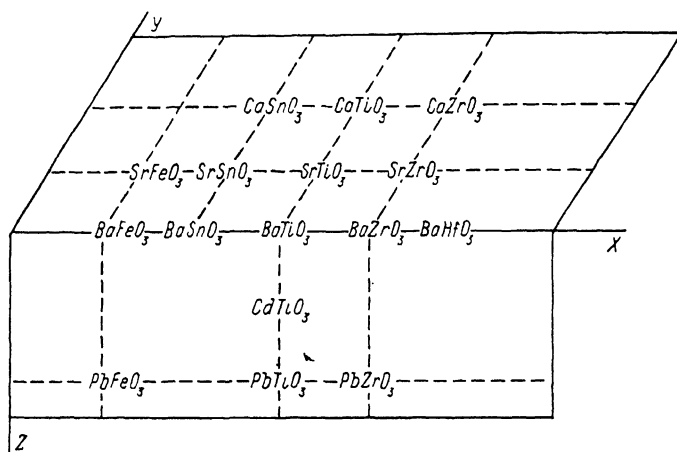


Рис. 1. Модельная группа ОСП.

акустических преобразователях [2]. Однако наряду с оксидами со структурой типа перовскита (ОСП), обладающих СМРП с  $\tau \sim 10^8$  с (например,  $\text{CaTiO}_3$ ), у ряда оксидов релаксационные поляризации даже с  $\tau \sim 10^9$  с не формируются (например,  $\text{PbFeO}_3$ ,  $\text{BaFeO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ).

Целью настоящей работы является изучение закономерностей существования СМРП в ОСП.

В качестве характеристик СМРП и обусловливаемого ею электретного состояния в работе использовались величина электретной разности потенциалов  $V_e$ , описывающей электрический момент, приобретаемый образцом после поляризации в постоянном электрическом поле [2], и  $\tau$  электретной разности потенциалов.

Многочисленность семейства ОСП (только двойных оксидов существует около 200 [3]) не позволяет исследовать СМРП в каждом из этих оксидов. Поэтому нами была выбрана модельная группа оксидов (рис. 1), в которой можно проследить тенденции в изменении СМРП, характерные для всего семейства. В основу выбора модельной группы была положена установленная ранее [4] корреляция между точечной дефектностью и энер-

гетических спектрами электронами уровней ОСП. В модельную группу (рис. 1) включены оксиды, у которых по оси X понижается вероятность образования вакансий по кислороду  $V_O$ , по оси Z повышается вероятность образования вакансий по иону А ( $V_A$ ), а по Y уменьшается возможность диффузии вакансий. Нами предполагается, что величина СМРП определяется концентрацией вакансий ( $V_O$  имеют в среднем положительный заряд, равный заряду одного электрона;  $V_A$  имеют в среднем отрицательный заряд), а стабильность СМРП обусловлена диффузионно-дрейфовым движением вакансий в поле электрета после поляризации [5].

Из соединений в виде монокристаллов (рис. 1) мы располагали для экспериментальных исследований только титанатами бария, кадмия и кальция. Поэтому для более широкого сопоставления СМРП были приготовлены методом горячего прессования [6] высокоплотные поликристаллические оксиды.

Параметры СМРП в модельной группе ОСП

Состав	$\rho$ , Ом · м (470 К)	$V_e$ , В (290 К)	$\tau$ , с (290 К)
CaSnO <sub>3</sub>	2.4 · 10 <sup>8</sup>	583	10 <sup>8</sup>
CaTiO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>8</sup>	512	10 <sup>8</sup>
CaZrO <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>9</sup>	300	2.3 · 10 <sup>3</sup>
SrFeO <sub>3</sub>	2.5 · 10 <sup>4</sup>	—	—
SrSnO <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>8</sup>	251	10 <sup>8</sup>
SrTiO <sub>3</sub>	1.6 · 10 <sup>9</sup>	164	5 · 10 <sup>7</sup>
SrZrO <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>8</sup>	112	7.2 · 10 <sup>3</sup>
BaFeO <sub>3</sub>	8.3 · 10 <sup>4</sup>	—	—
BaSnO <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>8</sup>	—	—
BaTiO <sub>3</sub>	1 · 10 <sup>8</sup>	260	10 <sup>7</sup>
BaZrO <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>8</sup>	45	3.4 · 10 <sup>3</sup>
BaHfO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>8</sup>	31	9 · 10 <sup>2</sup>
CdTiO <sub>3</sub>	4 · 10 <sup>9</sup>	590	10 <sup>8</sup>
PbFeO <sub>3</sub>	1.6 · 10 <sup>3</sup>	—	—
PbTiO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>5</sup>	—	—
PbZrO <sub>3</sub>	2.8 · 10 <sup>7</sup>	330	5.1 · 10 <sup>6</sup>

Электретное состояние в приведенных в модельной группе двойных ОСП (за исключением титанатов кальция, бария, стронция [7]) исследовано впервые. Поляризацию образцов проводили с использованием накладных металлических электродов при температуре 420 К и напряженности (2—15) · 10<sup>5</sup> В/м (в зависимости от сквозного тока через образец, который не превышал 1 · 10<sup>-6</sup> А). Величину  $V_e$  определяли по компенсационной методике [2] с точностью  $\pm 1$  В.

На основании экспериментальных данных установлено, что у CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, BaHfO<sub>3</sub> после поляризации формировался гетерозаряд, который монотонно спадал до нуля, а у остальных оксидов — гомозаряд. Параметры полученных электретов приведены в таблице. Их анализ показывает, что существует корреляция между параметрами, характеризующими СМРП ( $V_e$ ,  $\tau$ ), и взаимным расположением в разрешенных энергетических зонах уровней элементов А и В, из которых состоят оксиды.

1) У кальций- и стронцийсодержащих оксидов величина  $V_e$  и ее стабильность возрастают в ряду цирконат—титанат—станнат, в котором уменьшается энергетическая щель между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости (удельное сопротивление  $\rho$  при этом в ряду цирконатов—титанатов—станнатов кальция и стронция существенно не меняется). Аналогичная зависимость наблюдается в ряду гафната—цирконата—титаната бария. Исключение составляет BaSnO<sub>3</sub>, в котором СМРП не формируется, по-видимому, из-за чрезмерно высокой концентрации  $V_O$ .

2) У CdTiO<sub>3</sub> и PbZrO<sub>3</sub> нижние уровни элементов А, в отличие от барий-, стронций- и кальцийсодержащих соединений принимают участие в формировании дна зоны проводимости, что увеличивает вероятность образования  $V_A$  (рис. 2). Соответственно СМРП у CdTiO<sub>3</sub> и PbZrO<sub>3</sub> развива-

ется сильнее, чем у аналогичных соединений бария. У  $\text{PbTiO}_3$  СМРП не зарегистрировано, что может быть связано с низким сопротивлением этого оксида.

3) В рядах титанатов бария, стронция, кальция, в которых уменьшается параметр элементарной ячейки,  $\tau$  СМРП повышается.

Таким образом, для ОСП обнаружена корреляция между взаимным расположением в зоне проводимости энергетических уровней элементов А и В и величиной и стабильностью СМРП. В ОСП, у которых нижние энергетические уровни элементов А в зоне проводимости расположены выше уровней элементов В, а удельное сопротивление при 470 К составляет не менее  $10^7$ —

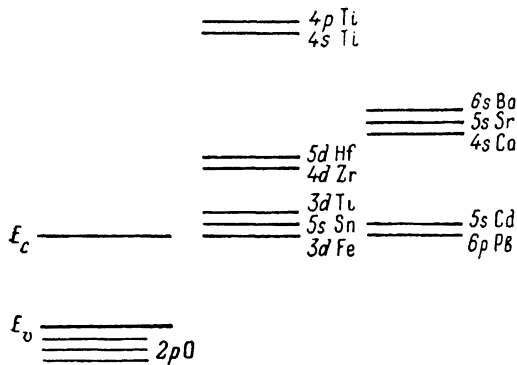


Рис. 2. Схема расположения разрешенных энергетических зон ОСП типа  $\text{ABO}_3$ .

$E_c$  — дно зоны проводимости,  $E_v$  — потолок валентной зоны.

$10^9$  Ом·м, величина  $V_0$  возрастает по мере уменьшения энергетической щели между нижним уровнем элемента В и потолком валентной зоны, образуемым  $2p$ -состоянием кислорода. В станнатах, ферратах и титанатах концентрации  $V_0$  достаточно велики, чтобы обеспечить развитие СМРП. Однако у ферратов низкие значения удельного сопротивления не позволяют формироваться электрентному состоянию. У титанатов и станнатов при 470 К  $\rho > 10^8$  Ом·м, у этих оксидов наиболее вероятно ожидать проявления СМРП. В оксидах с малыми концентрациями  $V_0$  и  $V_A$  (цирконаты и гафнаты бария, стронция, кальция) развитие СМРП затруднено, они непригодны для использования в качестве электретов. У свинец- и кадмийсодержащих оксидов высокие концентрации  $V_A$  способствуют формированию СМРП. Ее устойчивость будет зависеть от удельного сопротивления оксида.

### Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 736 с.
- [2] Губкин А. Н. Электреты. М., 1978. 190 с.
- [3] Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.
- [4] Прокопало О. И. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 3073—3075.
- [5] Кузьминов Ю. С., Прокопало О. И., Панченко Е. М. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 758—762.
- [6] Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.
- [7] Губкин А. Н. // Тр. МИЭМ. 1970. В. 8. С. 79—95.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет  
НИИФ

Поступило в Редакцию  
30 октября 1989 г.