

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ  
СВИНЕЦОСодержащей ПЕРОВСКитОВОЙ сегнетокерамики

В. А. Исупов

Свинецсодержащая перовскитовая сегнетокерамика относится в настоящее время к числу наиболее важных технических сегнетоэлектрических материалов. Свинецсодержащими являются практически вся пьезокерамика и вся электрострикторная керамика. Производство сегнето-керамических электрических конденсаторов в ближайшее десятилетие, по-видимому, также перейдет на свинецсодержащую керамику.

В ходе наших исследований конденсаторной и электрострикторной керамики, для которых важна высокая диэлектрическая проницаемость, мы получили неплохие материалы с максимумом диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m = 22\ 000 \div 24\ 000$ , близким к комнатной температуре, и с хорошими электрострикторными свойствами [1]. При этом было довольно легко получить керамику с высоким максимумом  $\epsilon$  ( $\epsilon_m \cong 30\ 000$ ) в области  $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ , тогда как керамику с высоким максимумом  $\epsilon$  при низких температурах получить не удавалось. Было ли это результатом случайного стечения обстоятельств или отражало какую-то закономерность, не ясно.

Чтобы разобраться в этом вопросе, автор построил график, где по оси ординат отложена величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon_m$  в максимуме на кривой  $\epsilon(T)$  свинецсодержащей перовскитовой сегнетокерамики самого разнообразного состава, а по оси абсцисс — температура этого максимума  $T_m$ . При этом были использованы данные почти 200 публикаций различных авторов по свойствам твердых растворов и сложных соединений типа  $\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{A})\text{VO}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{A})(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ . В случае твердых растворов, где ионы свинца замещались другими ионами (А), в график включались данные только для тех составов, где свинец замещается не более чем на половину. Естественно, мы не приводим всех использованных литературных источников, однако наиболее важные будут указаны.

В результате проведенного построения на графике появилось облачко точек (рис. 1). Огибающая этого облачка проходит через максимум в области  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и очень напоминает ход  $\epsilon(T)$  для многих видов сегнетокерамики. Из поведения огибающей следует, что невозможно получить свинецсодержащую перовскитовую сегнетокерамику с высоким максимумом диэлектрической проницаемости при низких температурах. Таким образом, неудача попыток получения высоких  $\epsilon_m$  при низких температурах была не случайна, а закономерна.

Конечно, не следует относиться к огибающей кривой на рис. 1 как к некому абсолюту. Значения  $\epsilon$ , а в том числе  $\epsilon_m$ , сильно зависят от качества синтеза и спекания керамики. Улучшая технологию изготовления, можно существенно их повысить. Однако можно достаточно уверенно сказать, что точки, легшие на огибающую, относятся к лучшим составам, изготовленным лучшими способами. Поэтому, какие бы изменения в эту кривую ни внесли результаты будущих исследований, можно полагать, что они не вызовут существенного изменения характера кривой.

Теперь перейдем к вопросу о причинах столь своеобразного поведения огibaющей кривой на графике  $\epsilon_m(T_m)$ . Главная причина состоит в том, что входящие в рассмотрение простые свинецсодержащие перовскиты, характеризующиеся четким сегнетоэлектрическим фазовым переходом, имеют относительно высокие температуры Кюри ( $\text{PbTiO}_3$  — 500 °C,  $\text{PbZrO}_3$  — 235 °C,  $\text{PbHfO}_3$  — 200 °C). Все остальные составы представляют собой или сложные перовскитовые соединения (например, такие как  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ), или твердые растворы. Все они содержат два или более сортов ионов в одной и той же подрешетке. Как следствие, у всех этих керамик сегнетоэлектрический фазовый переход в большей или меньшей степени размыт.

Рассмотрим, что происходит при образовании твердого раствора,

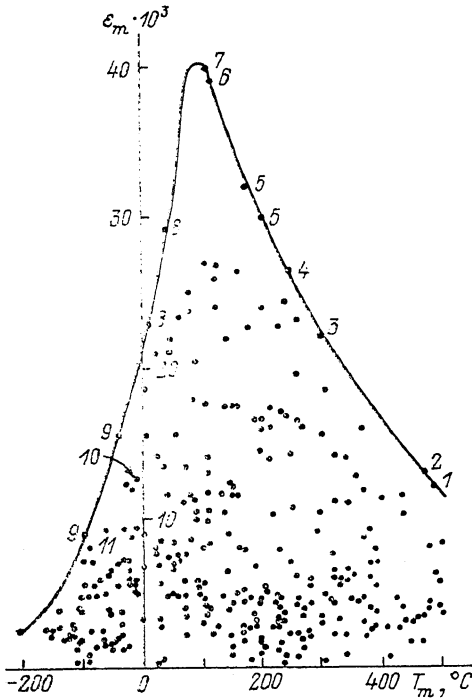


Рис. 1. Диэлектрические проницаемости  $\epsilon_m$  в максимумах на кривых  $\epsilon(T)$  и температуры  $T_m$  этих максимумов для самых различных видов свинецсодержащей перовскитовой керамики.

Указания на состав некоторых точек: 1 —  $(\text{Pb}, \text{K}, \text{V})\text{TiO}_3$  [2]; 2 —  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$  [8]; 3 —  $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{MgNb}, \text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  [4]; 4 —  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{NiSb})\text{O}_3$  [2]; 5 —  $\text{Pb}(\text{ScNb}, \text{Zr})\text{O}_3$  [4]; 6, 7 —  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$  [7, 8]; 8 —  $\text{Pb}(\text{MgNb}, \text{Ti})\text{O}_3$  (по нашим данным); 9 —  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  [9]; 10 —  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [10]; 11 —  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  [11].

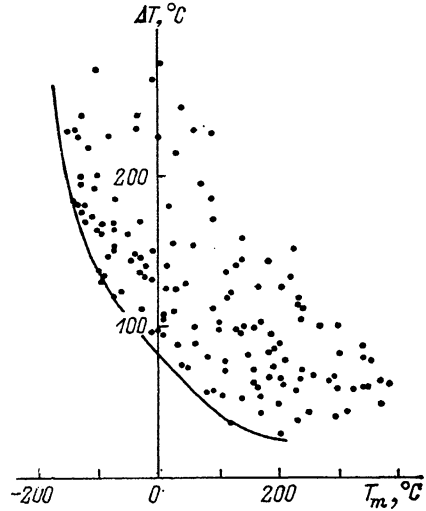


Рис. 2. Величины  $\Delta T$  — полуширины максимумов на кривых  $\epsilon(T)$  и температуры этих максимумов для разных видов свинецсодержащей перовскитовой керамики.

допустим, на основе титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Me})\text{O}_3$ . Как известно, тетрагональное искажение решетки титаната свинца очень велико ( $c/a=1.06$ ). При замещении ионов титана в октаэдрических положениях решетки другими ионами искажение решетки уменьшается. Одновременно понижается температура Кюри, а также появляется возможность флуктуаций концентрации ионов Ti и Me. Уменьшение искажения решетки, если оно отмечается не только при комнатной температуре, но и при температурах сегнетоэлектрических фазовых переходов (что очень вероятно), означает приближение этих переходов к фазовому переходу второго рода. Одно это ведет уже к увеличению диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода (при переходе второго рода  $\epsilon \rightarrow \infty$  при  $T_c$ ). Однако это может быть только одной из причин роста кривой на рис. 1 при охлаждении от 500 °C. Другая причина — увеличение степени размытия фазового перехода. Уменьшение  $c/a$  указывает на уменьшение деформационной и деполаризационной энергии зародыша сегнетоэлектри-

ческой фазы в параэлектрической матрице. Такое изменение энергии зарядыша ведет к уменьшению критических размеров этого зарядыша (см., например, [12]). По закону больших чисел, чем меньше рассматриваемый объем, тем больше будут отклонения концентрации компонентов от их средней величины, т. е. тем больше будут флуктуации состава (замороженные флуктуации состава). Тем сильнее будет размыт сегнетоэлектрический фазовый переход [12].

При размытом фазовом переходе в области этого перехода к обычной диэлектрической поляризации сегнетоэлектрика добавляется релаксационная поляризация полярных областей [13]. Естественно, что это влечет за собой повышение максимума диэлектрической проницаемости. Однако участвуют в релаксации только те полярные области, локальные температуры Кюри которых близки к температуре кристалла [13]. Сильное размытие фазового перехода уменьшает число полярных областей, дающих вклад в поляризацию при данной температуре. В результате высота максимума диэлектрической проницаемости понижается. В результате же получается, что низкой температуре  $T_m$  соответствует сильно размытый и, к сожалению, низкий максимум  $\epsilon(T)$ .

Связь степени размытия сегнетоэлектрического фазового перехода, в качестве которой выбрана полуширина максимума диэлектрической проницаемости  $\Delta T$  на кривой  $\epsilon(T)$ , и температуры  $T_m$  показана на рис. 2. На этом рисунке мы также имеем облачко точек, но интересоваться нас здесь будет нижняя огибающая. Ее поведение убедительно показывает, что при низких температурах мы не можем получить слабо размытый фазовый переход, поскольку размытие перехода исключительно быстро возрастает при понижении  $T_m$ .

По-видимому, если бы существовал сегнетоэлектрический перовскит простого состава ( $\text{PbMeO}_3$ ) с температурой Кюри 0—100 °С с четким фазовым переходом, можно было бы, используя твердые растворы на его основе, понижая их  $T_m$  и размывая фазовый переход, получить сначала возрастание, а затем понижение  $\epsilon_m$ , т. е. максимум  $\epsilon_m$  при более низкой  $T_m$ . Но такого сегнетоэлектрика не существует. Это значит, что остается только мириться с фактом: для свинецсодержащей перовскитовой керамики наибольшая величина  $\epsilon_m$  достигается в районе 100 °С, а при других  $T_m$  она существенно меньше.

#### Список литературы

- [1] Isupov V. A., Smirnova E. P., Yushin N. K., Sotnikov A. V. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 95. P. 179—182.
- [2] Sakata K., Masuda Y., Ohara G. // *Repts. Res. Inst. El. Comm. Tohoku Univ.* 1963. V. 15. N 4. P. 29—35.
- [3] Subbarao E. C. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960. V. 43. N 3. P. 119—122.
- [4] Ouchi H. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. V. 51. N 3. P. 169—173.
- [5] Kersten O., Schmidt G. // *Ferroelektrizität-84*. M. Luther Univ., Halle (Saale), 1985. S. 69—76.
- [6] Kuchar F., Valenta M. W. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1971. V. 6. N 2. P. 525—530.
- [7] Борман К. Я. и др. // III Междунар. семинар-выставка «Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики». Рига, ЛатвГУ, 1988. С. 200—210.
- [8] Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1980. V. 61. N 1, 2. P. 275—287, 653—660.
- [9] Keizer K., Lansink G. J., Burggraaf A. J. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1978. V. 39. N 1. P. 59—63.
- [10] Смоленский Г. А., Аграновская А. И. // *ЖТФ*. 1958. Т. 28. С. 1491—1494.
- [11] Шворнева Л. И., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С. // *Изв. АН СССР, неорг. матер.* 1966. Т. 2. № 10. С. 1856—1859.
- [12] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Л.: Наука, 1971.
- [13] Kirillov V. V., Isupov V. A. // *Ferroelectrics*. 1971. V. 5. P. 3.