

# Диэлектрические свойства перовскитов $PbVO_3$ со сложным замещением в $B$ -позиции

© В.Г. Залесский, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2009 г.)

Синтезированы перовскиты  $PbVO_3$  со сложным замещением  $B$ -позиции, при котором число ионов  $n$  разной валентности, занимающих кислородные октаэдры, изменяется от 2 до 6. Исследованы диэлектрические свойства керамических образцов в диапазоне частот 12 Hz–100 kHz и в интервале температур 77–450 K. Установлены релаксорные свойства новых соединений.

Работа поддержана грантом НШ-2628.2008.2 и программой ОФН РАН

## 1. Введение

Среди свинецсодержащих перовскитов  $PbVO_3$  особый интерес вызывает целый класс соединений со сложным замещением одного четырехвалентного иона в  $B$ -позиции несколькими ионами разной валентности [1,2]. При этом неупорядоченное распределение разновалентных ионов в кислородных октаэдрах решетки перовскита приводит, как принято считать, к уникальным диэлектрическим свойствам. К ним относятся широкие пики в температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , очень большие значения диэлектрической проницаемости, температурно-частотная дисперсия для диэлектрических свойств, т.е. смещение  $\epsilon(T)$  в сторону более высоких температур при возрастании частоты измерительного поля, закон Фогеля–Фульчера для времен (частот) диэлектрической релаксации, большие пьезокоэффициенты и др. К этому классу соединений принадлежит  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN), хорошо известный как „родоначальник“ целого семейства сегнетоэлектриков-релаксоров [3–5].

Одним из направлений контроля диэлектрических параметров материалов на основе упомянутых соединений может быть замещение  $B$ -позиции несколькими разновалентными ионами. Увеличение числа таких ионов должно приводить к большей неупорядоченности соединений и, как следствие, к более яркому проявлению релаксорных свойств. В работе [6] были синтезированы свинецсодержащие соединения:  $Pb(B_{x_1}^{Z_1}B_{x_2}^{Z_2} \dots B_{x_n}^{Z_n})O_3$ , где  $n = 2–6$  и  $x_i = 1/n$  (т.е. одинаковое количество разновалентных ионов в  $B$ -позиции). При этом набор  $B$ -ионов выбирался с учетом двух очевидных условий:  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  и  $\sum_{i=1}^n x_i Z_i = +4$ . В ходе предварительных исследований [6] было показано, что все синтезированные керамические соединения имеют структуру перовскита и являются упорядоченными с относительно высокой степенью упорядоченности. Для примера на рис. 1 приведена рентгенограмма соединения с  $n = 4$ , из которой следует, что упорядочение происходит с удвоением решетки (рис. 2).

В работе [6] в качестве  $B$ -заместителей были выбраны следующие ионы:  $Mg^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  и  $W^{6+}$ .

В настоящей работе представлены результаты диэлектрических измерений, выполненных с целью выявления возможных релаксорных свойств у новых соединений.

## 2. Эксперимент

Керамические образцы готовились по известной технологии (см., например, [7,8]). В качестве исходных реактивов в основном использовались особо чистые (ОСЧ) материалы  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $PbO$  и карбонат магния  $MgCO_3$ . На первом этапе проводилась реакция в твердой фазе между оксидами  $B$ -ионов. Предварительный обжиг смеси всех реактивов, за исключением оксида свинца, проводился в течение 20 h при температуре 1100°C, а затем после добавления  $PbO$  обжиг продолжался также 20 h при 875°C. Керамические диски полученных составов диаметром 10 mm и толщиной 1.5 mm прессовались при давлении  $2 \cdot 10^8$  Pa и спекались при температуре 1050°C в течение 1 h с последующим снижением температуры со скоростью 50 °C/min. Для предотвращения потерь свинца принимались специальные меры: при окончательном обжиге образцы на пластине из платины покрывались двумя платиновыми чашками, между которыми помещался порошок  $PbZrO_3$ . В результате потери образцов по весу составляли не более 1%, а плотность составляла 90–95% от рентгеновской плотности. Структура приготовленных образцов исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с излучением  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å (подробно см. в [6]).

На рентгенограммах всех образцов наблюдались сверхструктурные рефлексии (рис. 1), которые свидетельствовали об упорядочении с удвоением решетки (рис. 2).

Образцы полировались, после чего на них наносились электроды путем вжигания серебряной пасты при температур 600°C. Окончательно образцы представляли собой диски толщиной 0.4 mm и диаметром 9 mm.

Таблица 1. Диэлектрические параметры (1 kHz, 300 К)

Ионы в В-позиции	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$T_m, \text{K}$	$\epsilon'_{\text{max}}$	Ширина $\Delta T, \text{K}$ (по уровню $\frac{1}{2} \epsilon'_{\text{max}}$ )	Сдвиг $\Delta T_m, \text{K}$ (в диапазоне 0.01–100 kHz)
$n = 3$						
$\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}$	3500	< 10	209	8900	99	22
$\text{Mg}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{W}_{1/3}$	3300	13	230	3900	208	33
$n = 4$						
$\text{Mg}_{1/4}\text{Sc}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{W}_{1/4}$	1300	< 2	243	4900	—	—
$n = 5$						
$\text{Mg}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{W}_{1/5}$	4600	10	229	6500	63	37
$\text{Mg}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}\text{Ta}_{1/5}\text{W}_{1/5}$	3000	10	219	4300	165	25
$n = 6$						
$\text{Mg}_{1/6}\text{Sc}_{1/6}\text{Ti}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{Nb}_{1/6}\text{W}_{1/6}$	2300	< 10	224	3000	196	30

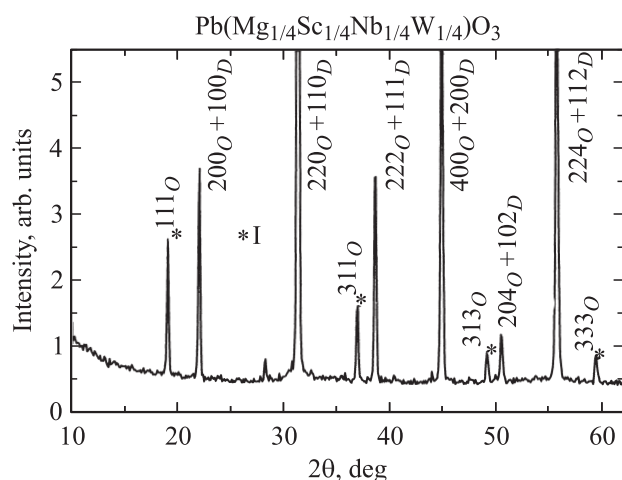


Рис. 1. Рентгенограмма релаксора  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Sc}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$ . Нижние индексы  $O$  и  $D$  соответствуют упорядоченной (ordered) и неупорядоченной (disordered) фазам.  $I$  — линии, которые возникают в упорядоченной фазе и не совпадают с линиями неупорядоченной фазы.

Таким образом, были приготовлены образцы следующих составов [6]:

$$\begin{aligned}
 n = 3, \quad x = 1/3, \quad & \text{PbMg}_x\text{Ti}_x\text{W}_x\text{O}_3, \\
 n = 4, \quad x = 1/4, \quad & \text{PbMg}_x\text{Sc}_x\text{Nb}_x\text{W}_x\text{O}_3, \\
 n = 5, \quad x = 1/5, \quad & \text{PbMg}_x\text{Sc}_x\text{Ti}_x\text{Nb}_x\text{W}_x\text{O}_3, \\
 & \text{PbMg}_x\text{Sc}_x\text{Ti}_x\text{Ta}_x\text{W}_x\text{O}_3, \\
 n = 6, \quad x = 1/6, \quad & \text{PbMg}_x\text{Sc}_x\text{Ti}_x\text{Sn}_x\text{Nb}_x\text{W}_x\text{O}_3.
 \end{aligned}$$

Кроме того, для сравнения релаксорных свойств полученных соединений был приготовлен модельный релаксор PMN. Были также синтезированы хорошо изученные [9–14] соединения с двойным замещением ( $n = 2, x = 1/2$ :  $\text{PbSc}_x\text{Nb}_x\text{O}_3$  (PSN),  $\text{PbSc}_x\text{Ta}_x\text{O}_3$  (PST),  $\text{PbMg}_x\text{W}_x\text{O}_3$ ).

Диэлектрическая проницаемость образцов измерялась иммитансметром Good Will LCR-819 в частотном диапазоне от 12 Hz до 100 kHz и температурном интервале от 77 до 450 К. Измерения температурных зависимо-

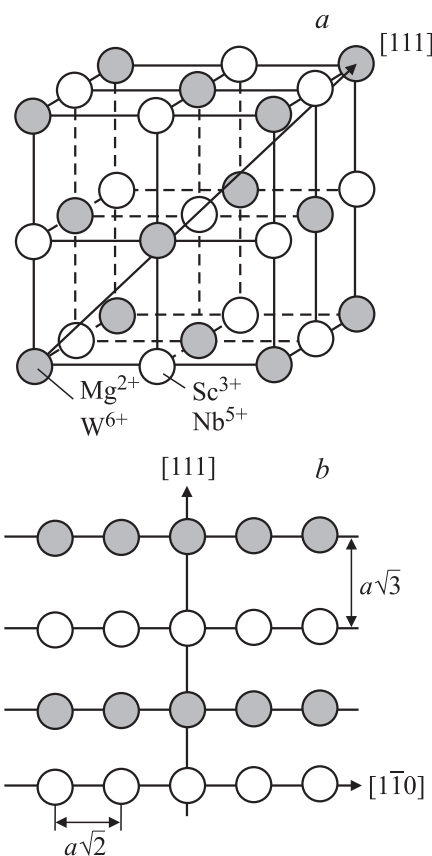
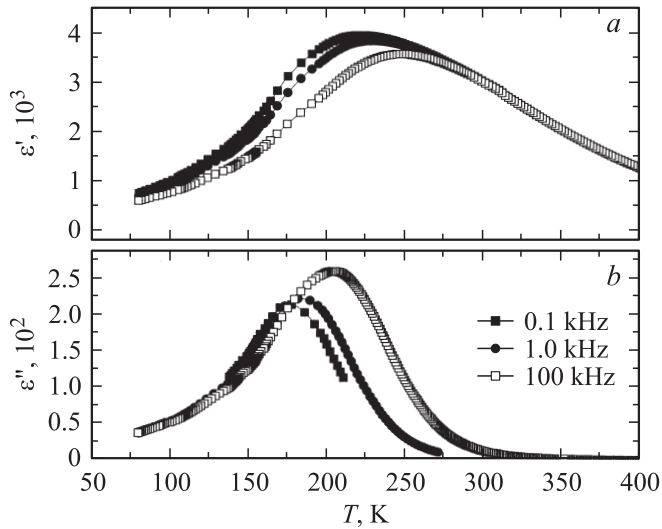
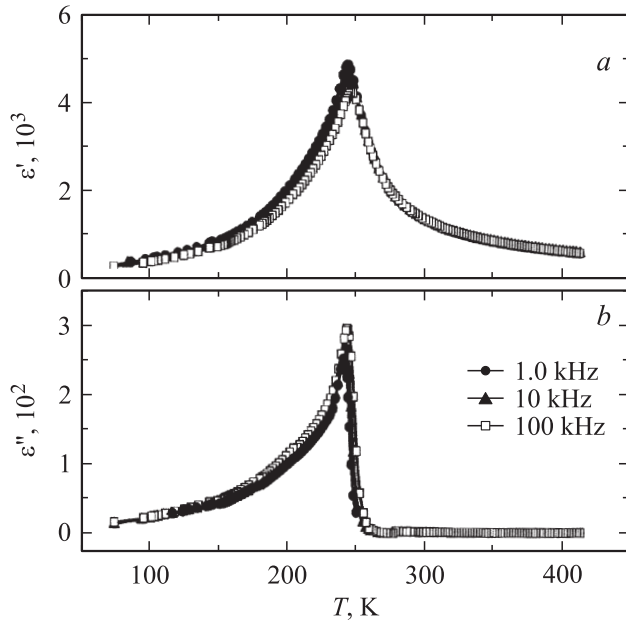


Рис. 2. Релаксор  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/4}\text{Sc}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$  с гипотетической упорядоченной структурой  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{1/2}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1/2}]\text{O}_3$ .  $a$ ) — удвоенная ячейка,  $b$ ) — распределение В-ионов в плоскости  $(11\bar{2})$ . Подрешетка с темными кружками занята ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{W}^{6+}$  с вероятностью 1/2 для каждого иона, подрешетка со светлыми кружками занята ионами  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  также с вероятностью 1/2 для каждого иона.



**Рис. 3.** Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для  $Pb(Mg_{1/3}Ti_{1/3}W_{1/3})O_3$ .

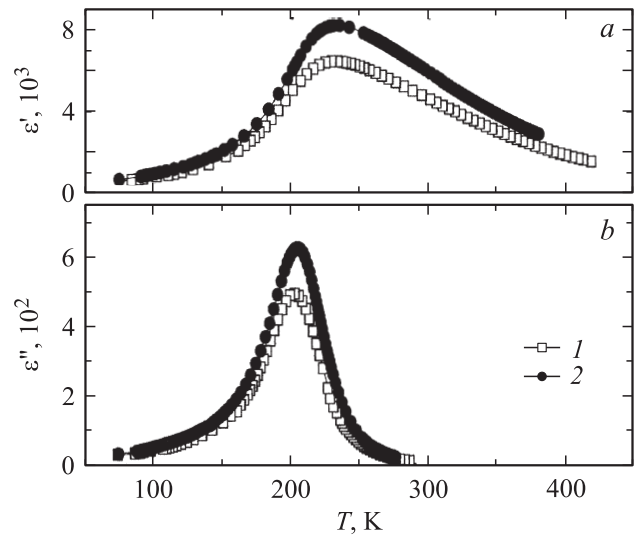


**Рис. 4.** Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости  $Pb(Mg_{1/4}Sc_{1/4}Nb_{1/4}W_{1/4})O_3$ .

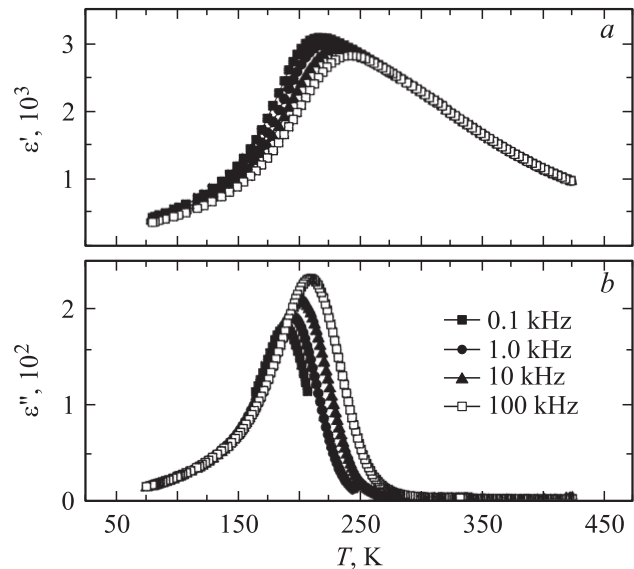
стей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости проводились при охлаждении со скоростью 1 K/min. Результаты этих измерений показаны на рис. 3–6.

В ходе исследования выяснилось, что все соединения, за исключением  $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$  и  $PbMg_{1/4}Sc_{1/4}Nb_{1/4}W_{1/4}O_3$ , проявляют релаксорные свойства. Температурные зависимости как действительной, так и мнимой части диэлектрической проницаемо-

сти характеризуются широкими максимумами, положение которых зависит от частоты пробного сигнала. На рис. 3, 5, 6 показаны типичные релаксорные зависимости  $\epsilon(T)$  соединений с трех-, пяти- и шестикратным замещением  $B$ -положения. В табл. 1 приведены наиболее важные диэлектрические параметры. Ширина  $\Delta T$  пиков  $\epsilon'(T)$  определялась как температурный интервал по уровню  $\frac{1}{2} \epsilon'_{max}$ , а температурный сдвиг максимума  $\epsilon'_{max}$  представлен как разность температур  $\Delta T_m$  максимумов  $\epsilon'_{max}$  при частотах 0.01 и 100 kHz. В табл. 1 мы не при-



**Рис. 5.** Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для  $Pb(Mg_{1/5}Sc_{1/5}Ti_{1/5}Nb_{1/5}W_{1/5})O_3$ . Показаны зависимости для значений относительного параметра порядка  $S_{rel} = 0.4$  (1) и 0.2 (2) при частоте 100 kHz.



**Рис. 6.** Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости для  $Pb(Mg_{1/6}Sc_{1/6}Ti_{1/6}Sn_{1/6}Ta_{1/6}W_{1/6})O_3$ .

Таблица 2. Диэлектрические параметры, рассчитанные из соотношения Фогеля-Фулчера

Ионы в В-позиции	Энергия активации $U$ , meV	Температура Фогеля-Фулчера $T_F$ , К	Частота попыток $\omega_0$ , s <sup>-1</sup>
$n = 3$			
Mg <sub>1/3</sub> Ta <sub>1/3</sub> Nb <sub>1/3</sub>	77	154	10 <sup>13</sup>
Mg <sub>1/3</sub> Ti <sub>1/3</sub> W <sub>1/3</sub>	130	110	5 · 10 <sup>12</sup>
$n = 4$			
Mg <sub>1/4</sub> Sc <sub>1/4</sub> Nb <sub>1/4</sub> W <sub>1/4</sub>	–	–	–
$n = 5$			
Mg <sub>1/5</sub> Sc <sub>1/5</sub> Ti <sub>1/5</sub> Nb <sub>1/5</sub> W <sub>1/5</sub>	147	132	2 · 10 <sup>14</sup>
Mg <sub>1/5</sub> Sc <sub>1/5</sub> Ti <sub>1/5</sub> Ta <sub>1/5</sub> W <sub>1/5</sub>	71	142	5 · 10 <sup>11</sup>
$n = 6$			
Mg <sub>1/6</sub> Sc <sub>1/6</sub> Ti <sub>1/6</sub> Sn <sub>1/6</sub> Nb <sub>1/6</sub> W <sub>1/6</sub>	144	127	3 · 10 <sup>14</sup>

водим данных для известных составов с  $n = 2$ . Отметим только, что при частоте 1 kHz максимальные значения  $\varepsilon'$  составляют 23 000 (PSN) и 7800 (PST) при температурах  $T_m = 376$  и 280 К соответственно. При этом PSN был разупорядочен, а PST обладал заметной упорядоченностью. Эти данные в целом согласуются с [12,13].

### 3. Обсуждение результатов

Исследование диэлектрических свойств соединений PbVO<sub>3</sub> со многими (до  $n = 6$ ) разновалентными ионами в октаэдрических позициях показывает, что изученные соединения обладают, за исключением Pb(Mg<sub>1/4</sub>Sc<sub>1/4</sub>Nb<sub>1/4</sub>W<sub>1/4</sub>)O<sub>3</sub>, ярко выраженными релаксорными свойствами: широкие пики диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ , температурно-частотная дисперсия (за исключением случая  $n = 4$ ), большие значения диэлектрической проницаемости.

Следует отметить, что первые работы по изучению влияния беспорядка на релаксорные свойства появились уже в 1980 г. [12–14]. В целом результаты этих и последующих работ (см., например, [10,11]) свидетельствуют о том, что беспорядок действительно способствует более яркому проявлению всех релаксорных свойств (см. монографию [2] и приведенные там ссылки). В нашем случае при большом числе разновалентных ионов беспорядок в решетке должен быть особенно большим, что должно было бы привести к усилению релаксорных свойств. Однако в целом эти свойства оказались близкими к свойствам релаксоров с  $n = 2$ . Этот факт можно объяснить тем, что все релаксоры с большим  $n$  оказались при наших условиях синтеза в значительной степени упорядоченными. Без знания распределения ионов по подрешеткам невозможно рассчитать степень упорядочения  $S$  (см. далее). По-видимому, в нашем случае величина  $S$  близка к 0.5.

Если релаксорные свойства действительно проявляются тем ярче, чем больше беспорядок, то релаксор

с большим  $n$  должен был бы обладать очень большой диэлектрической проницаемостью в широком диапазоне частот и температур и большой дисперсией. Оказалось, однако, что релаксоры с большим  $n$  (при  $x_i = 1/n$ ) обладают, по-видимому, двумя противоположными тенденциями: эти релаксоры нельзя получить ни с высокой степенью порядка, ни с высокой степенью беспорядка.

Действительно, нам не удалось получить образцы с высокой степенью беспорядка путем изменения условий синтеза (снижение температуры, уменьшение времени выдержки) или путем закалки от температуры, несколько превышающей 1000°C, до комнатной температуры. Для релаксоров с большим  $n$  оказывается существенным и другой момент. Если упорядочение всегда происходит с удвоением решетки, то при  $n > 2$  и  $x_i = 1/n$  в принципе невозможно получить полное упорядочение.

Степень порядка  $S$  можно определить [10–14] по интенсивности рефлексов на рентгенограммах (рис. 1) как отношение измеренных интенсивностей  $I(hkl)$  рефлексов для упорядоченной и неупорядоченной фаз, деленное на такое же отношение интенсивностей, вычисленное для полностью упорядоченной структуры,

$$S^2 = (I(111)/I(200))_{\text{exp}} / (I(111)/I(200))_{\text{theor. } S=1}$$

Однако знаменатель этого выражения невозможно вычислить без знания распределения ионов по подрешеткам. Вместе с тем из экспериментальных данных можно рассчитать отношение  $(I(111)/I(200))_{\text{exp}}^{1/2}$ , которое представляет собой некоторую относительную меру  $S_{\text{rel}}$  параметра порядка. Такой относительный параметр порядка можно использовать только для одного и того же соединения (т.е. при данном  $n$ ), если считать, что распределение ионов по подрешеткам сохраняется неизменным.

Дополнительный отжиг соединения с  $n = 5$  при температуре незначительно выше 1000°C в течение 45 min

с последующей закалкой до комнатной температуры позволил понизить относительную степень упорядочения со значения  $S_{rel} = 0.4$  до  $S_{rel} = 0.2$ . В результате уменьшения упорядочения усиливаются релаксорные свойства, о чем свидетельствуют температурные зависимости на рис. 5.

Для всех полученных релаксоров со сложным замещением В-позиции температурный сдвиг максимума мнимой части диэлектрической проницаемости при изменении частоты хорошо описывается соотношением Фогеля–Фулчера

$$\omega(T) = \omega_0 \exp[-U(T - T_F)],$$

где  $\omega_0$  — характерная частота попыток,  $U$  — энергия активации,  $T_F$  — температура Фогеля–Фулчера. Вычисленные по экспериментальным данным параметры релаксорного состояния представлены в табл. 2.

Для сравнения укажем, что в PMN эти величины имеют следующие значения:  $U = 47 \text{ meV}$  и  $\omega_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , что удовлетворительно согласуется с литературными данными.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что новые соединения со многими (до  $n = 6$ ) разновалентными ионами в октаэдрических позициях структуры перовскита обладают релаксорными свойствами. Определены основные диэлектрические и релаксорные параметры этих новых соединений, значения которых приведены в табл. 1, 2.

Вместе с тем многие вопросы, связанные с синтезированными соединениями, остаются открытыми и требуют дальнейших исследований.

Необходимо определить температуру  $T_K$  фазового перехода порядок–беспорядок.

Необходимо экспериментально и теоретически определить распределение разновалентных ионов по двум подрешеткам.

Представляет интерес выяснение вопроса о возможности значительного изменения параметра порядка при упорядочении. При  $n > 2$  и при упорядочении с удвоением решетки полное упорядочение невозможно; как уже отмечалось, оно возможно только при числе подрешеток, равном  $n$ . С другой стороны, казалось бы, полный беспорядок может быть реализован при любом  $n$ , но пока полного беспорядка нам получить не удалось.

Интерес представляет также изучение антифазных доменов, которые могут возникать при упорядочении этих сложных релаксоров.

Синтез релаксоров с большим  $n$  позволяет изучать экспериментально и вопрос о влиянии на свойства релаксоров конкретных ионов при использовании ионов одинаковой валентности, например  $W^{6+}$  или  $Mo^{6+}$ ;  $Nb^{5+}$  или  $Ta^{5+}$ ;  $Ti^{4+}$  или  $Sn^{4+}$ , или  $Zr^{4+}$ . Такие исследования планируются.

Авторы благодарят В.В. Красовскую и В.А. Янковскую за приготовление образцов, Н.В. Зайцеву за проведение рентгенодифракционных исследований.

#### Список литературы

- [1] R. Roy. J. Am. Ceram. Soc. **37**, 12, 581 (1954).
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ЖТФ **28**, 1491 (1958).
- [4] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [5] G.A. Samara. J. Phys.: Cond. Matter **15**, R 367 (2003).
- [6] В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, Н.В. Зайцева. ФТТ **51**, 1590 (2009).
- [7] Б.А. Ротенберг. Керамические конденсаторные диэлектрики. Изд-во ОАО НИИ „Гириконд“, СПб. (2002). 246 с.
- [8] B. Fang, R. Sun, Y. Shan, K. Tezuka, H. Imoto. J. Mater. Sci. **42**, 9227 (2007).
- [9] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов. ФТТ **1**, 990 (1959).
- [10] O. Bidault, C. Perrin, C. Caranoni, N. Menguy. J. Appl. Phys. **90**, 4115 (2001).
- [11] F. Chu, I.M. Reaney, N. Setter. Ferroelectrics **151**, 343 (1994); J. Appl. Phys. **77**, 1671 (1995).
- [12] N. Setter, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **51**, 4356 (1980).
- [13] C.G.F. Stenger, A.J. Burggraaf. Phys. Status Solidi A **61**, 275, 653 (1980).
- [14] N. Setter, L.E. Cross. J. Mater. Sci. **15**, 2478 (1980).