

## Физические проблемы конденсаторных материалов со структурой типа пироклора

© В.А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 30 апреля 1996 г.)

Оксиды  $A_2B_2O_7$  и  $A_2B_2O_6$  со структурой типа пироклора и с несегнетоэлектрическими фазовыми переходами могут быть использованы в качестве материалов для электрических конденсаторов. Они рассматриваются как несобственные антисегнетоэлектрики, что позволяет объяснить их свойства, в том числе диэлектрическое поведение. Из приближенного расчета следует разумный порядок величины параметров, входящих в формулы, что можно считать подтверждением правильности используемых представлений.

Оксиды со структурой типа пироклора интересны для физики сегнетоэлектричества уже потому, что среди них находится пирониобат кадмия  $Cd_2Nb_2O_7$  — сегнетоэлектрик с совершенно необычными свойствами [1, гл. 15; 2–5]. Несмотря на то что у большинства пироклоров фазовых переходов не наблюдается, а диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  невысока (30–50) и слабо меняется с температурой, было обнаружено довольно много пироклоров с фазовыми переходами. Многие были обнаружены среди соединений с общей формулой  $A_2B_2O_7$  [6]. Диэлектрическая проницаемость этих пироклоров в широком интервале температур имеет повышенное значение (более 100), слабо возрастающее при охлаждении ниже некоторой температуры  $T_m$  (температуры пологого максимума  $\epsilon'$ ), но довольно быстро падает при  $T < T_m$  (пример дан на рис. 1). В работах [7–14] число таких пироклоров было существенно увеличено, в частности, за счет соединений с формулой  $A_2B_2O_6$ . Пироклоры, у которых была обнаружена диэлектрическая аномалия, перечислены в таблице (за исключением пирониобата кадмия, занимающего среди пироклоров особое место).

В работе [6] было показано, что падение  $\epsilon'$  ниже  $T_m$  сопровождается аномалией теплового расширения, указывающей на связь диэлектрического поведения с фазовым переходом (ФП). Из-за отсутствия петель диэлектрического гистерезиса ниже  $T_m$  эти ФП были отнесены к числу антисегнетоэлектрических (АСЭ), правда, с некоторой долей сомнения. Интересно, что в работе [9] были обнаружены также СЭ пироклоры (приведенные в таблице), которые, к сожалению, в дальнейшем не изучались.

Как стало недавно известно [15], керамика на основе упомянутых АСЭ пироклоров благодаря своей довольно высокой  $\epsilon'$  (от 100 до 300), малым диэлектрическим потерям выше  $T_m$  и низкой температуре спекания в течение уже 20 лет используется в Китае для производства электрических конденсаторов.

Очевидно, что разработка новых технических материалов может быть более успешной при лучшем понимании физических явлений, наблюдаемых в этих материалах.

Обсуждение этих явлений и является целью данной работы. Оно проводится на примере  $Bi_2FeNbO_7$ .

При рассмотрении пироклоров, перечисленных в таблице, обращает на себя внимание присутствие ионов  $Bi^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  в положениях А кристаллической решетки. Как известно, в большинстве перовскитовых соединений именно ионы Pb и Bi обеспечивают СЭ и АСЭ свойства и наибольшую температуру Кюри. По-видимому, большая электронная (а возможно, и ионная) поляризуемость этих ионов [1] обуславливает СЭ и АСЭ свойства также и у пироклоров. Однако в поведении АСЭ перовскитов и пироклоров имеется существенная разница. Диэлектрическая проницаемость АСЭ перовскитов выше температуры Кюри  $T_c (= T_m)$  подчиняется закону Кюри–Вейсса и в максимуме при  $T_c$  достигает больших величин (порядка  $10^3$ ), резко падая ниже  $T_c$ . Напротив, диэлектрическая проницаемость АСЭ пироклоров выше  $T_m$  (где  $T_m \neq T_c$ ) очень слабо возрастает при охлаждении и не достигает столь высоких значений при  $T_m$ , более или менее быстро спадая ниже  $T_m$ . У всех этих пироклоров в

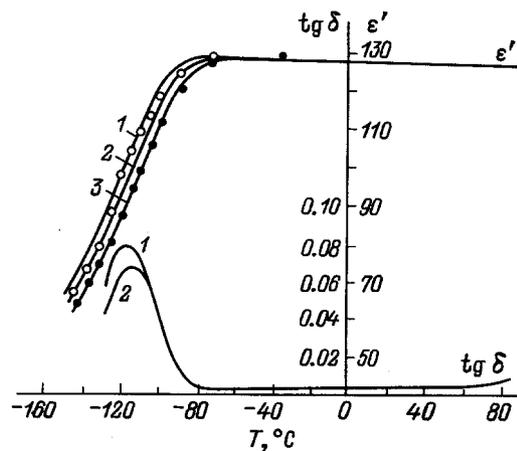


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) поликристаллического  $Bi_2FeNbO_7$ . 1 — 0,4, 2 — 1, 3 — 10 кГц. Черные точки — результат без учета релаксационной поляризации, светлые — с ее учетом.

## Оксиды со структурой типа пироклора, у которых отмечены фазовые переходы

Соединение	Период кубической решетки, Å	$T_m$ К	$\varepsilon'_m$	$\varepsilon'_{20^\circ C}$	Предполагаемое состояние	Ссылка
$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$	10.74	601	286	107	АСЭ?	[6]
$\text{Bi}_2\text{ScTaO}_7$	10.705	231	107	105	"	[7]
$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	10.523	183	130	127	"	[6]
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	10.56	192	128	115	"	[7]
$\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$	—	113	100	80	АСЭ	[8]
$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	—	193	190	160	"	[8]
$\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$	10.602	162	126	120	АСЭ?	[6]
$\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$	—	175	153	150	"	[6]
$\text{PbBiZrNbO}_7$	Тетрагональная	350	3100	1250	СЭ	[9]
$\text{PbBiTiNbO}_7$	10.412	241	1720	600	СЭ?	[9]
$\text{PbDyTiNbO}_7$	10.510	230	1450	450	"	[9]
$\text{PbSbSnNbO}_7$	10.581	423	—	—	СЭ	[10]
$\text{PbSbTiNbO}_7$	10.433	422	—	—	"	[10]
$\text{PbSbHfNbO}_7$	10.579	419	—	—	"	[10]
$\text{PbLaTiNbO}_7$	10.392	413	—	—	"	[10]
$\text{Pb}_2\text{GaNbO}_6$	10.54	30	140	130*	АСЭ	[11]
$\text{Pb}_2\text{BiNbO}_6$	Моноклонная	38	160	160*	"	[11]
$\text{Bi}_2\text{Zn}_{4/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_6$	Псевдомоноклонная	593	105	60	СЭ?	[12,13]
$\text{Pb}_2\text{Li}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_6$	Тригональная	353,	320	120	АСЭ?	[14]
		550	(353 К)			[14]
$\text{Pb}_2\text{Gd}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{NbO}_6$	—	36	200	150*	АСЭ	[14]
$\text{Pb}_2\text{Cd}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{TaO}_6$	—	20	135	120*	"	[11]

Примечание. \* При 200 К.

области низкотемпературного спада  $\varepsilon'$  диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер.

По экспериментальной кривой  $\varepsilon'(T)$  для  $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$  мы построили зависимость  $1/\varepsilon'(T)$ , экстраполировав которую в предположении ее линейности, получили параметры закона Кюри–Вейсса. Оказалось, что постоянная Кюри–Вейсса  $C = 1.66 \cdot 10^5$  К и близка к  $C$   $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $1.13 \cdot 10^5$  К) и  $\text{PbZrO}_3$  ( $1.55 \cdot 10^5$  К) [1]. Однако температура Кюри–Вейсса  $\Theta$  (если о ней можно говорить в данном случае) оказалась равной  $\sim 1100$  К, т.е.  $T_m - \Theta \cong 1300$  К (у АСЭ перовскитов  $T_c - \Theta$  обычно имеет порядок нескольких десятков градусов).

Чтобы объяснить это различие, нужно указать, что существуют две формулировки антисегнетоэлектричества в ионных кристаллах [1, гл. 13]. Одна из них предполагает наличие в кристалле нескольких подрешеток, дипольные моменты которых компенсируют друг друга. Вторая требует, кроме того, энергетической близости АСЭ состояния к СЭ состоянию, а иначе говоря, смягчения моды по центру зоны Бриллюэна по мере приближения к  $T_c$ . Первая формулировка не требует выполнения закона Кюри–Вейсса и вообще аномалии  $\varepsilon'$  в точке ФП (хотя и не запрещает ее). По-видимому, АСЭ ФП, где есть максимум  $\varepsilon'$  при  $T_c$ , где важную роль играют силы диполь-дипольного взаимодействия и параметром порядка при ФП является так называемая антиполяризация, следует считать собственными, тогда как те АСЭ ФП, при которых нет максимума  $\varepsilon'$ , нужно считать несобственными [1]. Отсюда можно сделать вывод, что ФП в большинстве пироклоров, перечисленных

в таблице, где практически наблюдается не максимум, а скачок  $\varepsilon'(T)$ , являются несобственными АСЭ ФП. Хотя большая поляризуемость ионов висмута и свинца обеспечивает слабое повышение  $\varepsilon'$  при охлаждении до  $T_m$ , ФП связан, по-видимому, с каким-то параметром порядка, не характерным для собственного АСЭ ФП. Существенно еще и то, что несобственные АСЭ ФП в пироклорах являются также размытыми фазовыми переходами: четкого скачка  $\varepsilon'(T)$  в точке ФП нет.

Хорошо известно, что при размытых СЭ ФП диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер, связанный с релаксацией полярных областей объемом порядка  $10^{-18}$  см<sup>3</sup>, образующихся в параэлектрической матрице при охлаждении, и со специфической температурной зависимостью их числа [1, гл. 12]. При размы-

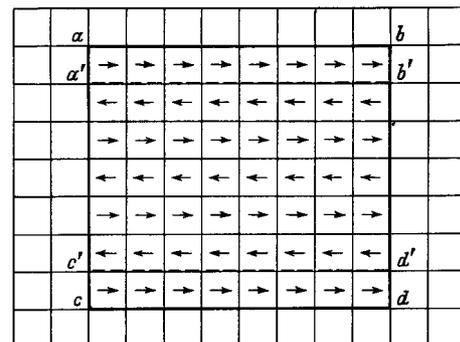


Рис. 2. Схема антисегнетоэлектрической области в параэлектрической матрице.

том АСЭ ФП полярные области — области СЭ фазы отсутствуют. Вместо них при охлаждении образуются АСЭ области. Для объяснения диэлектрической релаксации в пироклорах предложен механизм [6], в котором предполагается термически активированный процесс поляризации поверхностных слоев АСЭ областей (рис. 2). Речь идет о слоях, подобных слоям  $abb'a'$  и  $cdd'c'$  на этом рисунке. Когда под действием "холодной" тепловой флуктуации в таком слое возникает АСЭ состояние и дипольный момент, слой "входит" в состав АСЭ области. Когда под действием "горячей" флуктуации этот слой переходит в параэлектрическое состояние и его момент исчезает, слой "выходит" из АСЭ области. Внешнее электрическое поле вызывает увеличение числа поверхностных слоев с дипольным моментом по полю и уменьшение числа слоев с моментом против поля. Это и приводит к релаксационной диэлектрической поляризации в области ФП.

Как мы уже говорили, при размытых СЭ фазовых переходах средняя температура Кюри соответствует температуре максимума низкочастотной  $\epsilon'$ . В случае несобственных антисегнетоэлектриков, где  $\epsilon'$  при ФП испытывает скачок, средняя температура размытого ФП ( $T_{c(0)}$ ) соответствует не максимуму  $\epsilon'(T)$ , а лежит где-то посередине низкотемпературного спада  $\epsilon'$ . Как и для размытых СЭ ФП [1, гл. 12] положим, что распределение АСЭ областей по температуре локальных ФП ( $T_{c(l)}$ ) выражается формулой

$$\varphi(T_{c(l)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(T_{c(0)} - T_{c(l)})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1)$$

где  $\sigma$  — параметр (или степень) размытия ФП.

Это дает для суммарного объема АСЭ областей  $V$  в предположении их одинакового размера выражение

$$V = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_T^\infty \exp\left[-\frac{(T_{c(0)} - T_{c(l)})^2}{2\sigma^2}\right] dT_{c(l)}, \quad (2)$$

т. е. табличный интеграл вероятности.

Высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'_\infty$  можно подсчитать по формуле Лихтенкера

$$\epsilon'_\infty = (\epsilon'_{PE})^{1-V} (\epsilon'_{AS})^V, \quad (3)$$

где  $\epsilon'_{PE}$  относится к параэлектрической фазе, а  $\epsilon'_{AS}$  — к антисегнетоэлектрической.

При  $T_{c(0)} = -126^\circ\text{C}$ ,  $\sigma = 28^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon'_{PE} = 130$ ,  $\epsilon'_{AS} = 50$  результат представлен черными точками на рис. 1.

Диэлектрическая проницаемость, связанная с релаксацией, рассчитана по формуле

$$\epsilon' - \epsilon'_\infty = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

где  $\mu$  — релаксирующий дипольный момент,  $N_0$  — число таких моментов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $\tau$  — время релаксации.

Из-за недостатка экспериментальных данных за высокочастотную проницаемость  $\epsilon'_\infty$  бралась кривая, полученная при  $10^4 \text{ Hz}$ , за низкочастотную — кривая для частоты  $400 \text{ Hz}$ .

Для оценки площади релаксации границ весь объем кристалла делился на кубики объемом  $10^{-18} \text{ см}^3$  (т. е. такого же размера, как у полярных областей при размытых СЭ ФП). Принималось, что АСЭ области образуются в пределах этих кубиков. Вероятность того, что стенки кубиков служат границами между АСЭ и ПЭ областями равна  $v(1-v)$ , а число таких границ  $N_0 = 3 \cdot 10^{18} v(1-v)$ . Объем релаксирующего слоя брался равным  $100 \times 100 \times 10 \text{ \AA}$  (в соответствии с размером пироклорной ячейки  $a = 10 \text{ \AA}$ ). Дипольный момент ячейки принимался таким же, как у  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , где  $P_s = 10^{-6} \text{ C/cm}^2$  вблизи  $T_c$ . Потенциальный барьер  $U$ , разделяющий состояния слоя с дипольным моментом и без него, оценивался из поля активации бокового движения  $180^\circ$ -ной доменной стенки  $\delta$ , которое для  $\text{BaTiO}_3$  равно примерно  $3 \text{ kV/cm}$  [16] и может рассматриваться как поле, вызывающее образование зародыша с обратным направлением  $P_s$ . Тогда энергия активации  $U$  равна  $\delta^2 \cdot S / (2\epsilon')$ , где  $S$  — площадь релаксирующего слоя,  $\epsilon'$  взято равным 50. Частота собственных колебаний дипольного момента релаксирующего слоя принята равной  $10^{13} \text{ Hz}$ . Результаты расчета для частоты  $400 \text{ Hz}$  представлены на рис. 1 светлыми точками.

Разумеется, не следует придавать этому расчету какое-либо количественное значение. Что он действительно дает, так это оценку порядка величины тех параметров, которые входят в расчетные формулы:  $\sigma \approx 30 \text{ K}$ ,  $N_0 \approx 10^{18} v(1-v)$ ,  $\mu \approx 10^{-25} \text{ C} \cdot \text{cm}$ ,  $U \approx 0.3 \text{ eV}$ . Таким образом, предложенную модель, рассматривающую обсуждаемые в ней пироклоры как несобственные антисегнетоэлектрики, у которых средняя температура ФП соответствует не максимуму  $\epsilon'(T)$ , а ее низкотемпературному спаду, по-видимому, можно признать правильной. При этом релаксационный характер диэлектрической поляризации связан с термически активированным параэлектрическим-актисегнетоэлектрическим фазовым переходом в поверхностных слоях АСЭ областей.

Говоря о конкретных рекомендациях по поиску новых конденсаторных материалов, следует указать на предпочтительность пироклоров с формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , поскольку существует опасение, что в пироклорах  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$  большая концентрация дефектов по кислороду может вызвать нежелательную ионную проводимость и старение материала. Ясно, что  $T_m$  должна лежать заметно ниже интервала рабочих температур. Только в этом случае можно обеспечить низкие значения диэлектрических потерь в рабочем интервале температур. По-видимому, как чаще всего и бывает, поиск новых материалов будет основан на изучении твердых растворов. В этой связи представляло бы интерес исследование твердых растворов сегнетоэлектриков  $\text{PbBiZrNbO}_7$ ,  $\text{PbBiTiNbO}_7$  и  $\text{PbDyTiNbO}_7$  в пироклорах — несобственных антисегнетоэлектриках. Возможно, что при этом удалось бы существенно поднять диэлектрическую проницаемость без повышения диэлектрических потерь выше  $T_m$ .

## Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Исупов В.А., Тарасова Г.И. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 4. С. 1013–1017, 1018–1024.
- [3] Krainik N.N., Kamzina L.S., Salaev F.M. // *Ferroelectrics*. 1985. Vol. 64. P. 357–358.
- [4] Салаев Ф.М., Камзина Л.С., Крайник Н.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. Вып. 6. С. 1843–1849.
- [5] Kolpakova N.N., Margraf R., Polomska M. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1994. Vol. 6. N 14. P. 2787–2798.
- [6] Головицкова Г.И., Исупов В.А., Тутов А.Г. и др. // ФТТ. 1972. Т. 14. Вып. 10. С. 2952–2956.
- [7] Смоленский Г.А., Исупов В.А., Головицков Г.И., Тутов А.Г. // Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 2. С. 297–301.
- [8] Bernard D., Pannetier J., Lucas J. // *Ferroelectrics*. 1978. Vol. 21. P. 429–435.
- [9] Беляев И.Н., Фесенко Е.Г., Пересунько А.Ф., Чернер Я.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 1103–1107.
- [10] Стефанович С.Ю., Аверьянова Л.А., Оконенко С.А. и др. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 979–983.
- [11] Демуров Д.Г., Никифоров Л.Г., Висков А.С., Веневцев Ю.Н. // ФТТ. 1969. Т. 11. Вып. 12. С. 3674–3679.
- [12] Никифоров Л.Г., Иванова В.В., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С. // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 3. С. 381–385.
- [13] Никифоров Л.Г., Петров В.М., Веневцев Ю.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31 № 7. С. 1074–1079.
- [14] Капышев А.Г., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н., Кацнельсон Л.М. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 4. С. 838–842.
- [15] Cai X., Zhang L., Yao X. // *Ferroelectrics*. 1994. Vol. 154. P. 319–324.
- [16] Miller R.C., Savage A. // *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31. P. 662–672.