

УДК 537.266

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Е. Д. ПОЛИТОВА, Ю. Н. ВЕНЕВЦЕВ

НОВЫЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ СЕГНЕТО- И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

(Представлено академиком Н. Г. Басовым 13 VII 1972)

Интересы науки и техники требуют расширения числа соединений и твердых растворов с особыми диэлектрическими свойствами. Использование известного критерия возникновения спонтанной поляризации ⁽¹⁾ позволяет проводить направленный поиск новых сегнетоэлектрических окислов металлов ⁽²⁾.

Нами был синтезирован ряд перовскитных соединений состава $A_2^{2+}B^{2+}Te^{6+}O_6$, где $A = Ba, Pb$; $B = Mg, Co, Ni, Zn, Mn, Ca, Cd$, а также

Таблица 1

Условия синтеза, рентгеновские данные, диэлектрические свойства

№	Соединение	$T_1, ^\circ C$	$T_2, ^\circ C$	$a, b, c (\text{\AA})^*, \alpha, \beta$	$T_C, ^\circ C$	Диэлектрические свойства ***
1	Pb_2MgTeO_6	700	840	7,99	-80	а.с.э.
2	Pb_2CoTeO_6	700	820	8,00	+90, -60	а.с.э., с.п.э.
3	Pb_2NiTeO_6	700	840	7,97	-30 **	а.с.э.
4	Pb_2ZnTeO_6	700	820	8,01	55	а.с.э.
5	Pb_2MnTeO_6	700	830	8,06	170 **	а.с.э.
6	Pb_2CaTeO_6	700	860	$a = c = 8,26$ $b = 8,24$ $\beta = 91^\circ 50'$	295	а.с.э.
7	Pb_2CdTeO_6	700	860	$90^\circ < \alpha < 90^\circ 5'$ $a = c = 8,24$ $b = 8,28$ $\beta = 92^\circ 35'$	295	а.с.э.
8	Ba_2MgTeO_6	750	1100	8,13	-40	с.э.
9	Ba_2CoTeO_6	750	1100	8,13	10 **	а.с.э.
10	Ba_2MnTeO_6	750	1100	8,19	140 **	а.с.э.
11	Ba_2CaTeO_6	750	1100	8,38	280	а.с.э.
12	Ba_2CdTeO_6	750	1100	8,36	290	а.с.э.

* Определены с точностью $\pm 0,01 \text{\AA}$.

** Температура T_C оценена из графика (рис. 3).

*** С.э., а.с.э., с.п.э. — сегнето-, антисегнето-, сегнетоэлектрик соответственно.

проведено изучение их структуры и диэлектрических свойств. Подобные соединения были синтезированы ранее ⁽³⁻⁶⁾, однако экспериментальные данные о характере их диэлектрических свойств до сих пор отсутствуют. Вместе с тем наличие в октаэдрическом положении катиона Te^{6+} с малым ионным радиусом (0,56 $\text{\AA}$) в согласии с ⁽¹⁾ позволяет ожидать возникновения спонтанно-поляризованного состояния в этих теллуросодержащих соединениях.

Синтез образцов проводился по керамической технологии путем двухстадийного обжига в засыпке для предотвращения потерь легко улетучи-

вающихся окислов (PbO , TeO_2 , CdO). Продолжительность выдержки при максимальных температурах T_1 и T_2 составляла 6–10 час. В качестве исходных компонент брали стехиометрические смеси окислов и карбонатов: PbCO_3 , MgCO_3 , CoCO_3 , CaCO_3 , CdCO_3 , NiCO_3 (марки ч.д.а.), BaCO_3 , MnO , TeO_2 (марки х.ч.).

В табл. 1 представлены некоторые данные об условиях синтеза, значениях параметров элементарных ячеек, температурах фазовых переходов (на частоте 1 кГц) и характере диэлектрических свойств исследованных соединений.

Параметры заново синтезированных нами перовскитов хорошо согласуются с литературными данными для них ^(3–6). На рентгенограммах всех соединений наблюдались сверхструктурные линии, обусловленные упорядоченным размещением катионов подрешеток B^{2+} и B^{6+} , так что периоды элементарных ячеек удвоены по всем осям. На рентгенограммах перовскитов № 6 и № 7 рефлексы расщеплены в соответствии с триклинным искажением исходной кубической подъячейки. Истинная элементарная ячейка в этом случае будет моноклинной ⁽⁷⁾. У остальных соединений линии практически не расщеплены, и их элементарные ячейки могут быть приняты с хорошим приближением за кубические.

На рис. 1–3 приведены для исследованных соединений, температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, а также зависимости температуры Кюри T_c и корня кубического из объема элементарной ячейки $V^{1/3}$ от ионного радиуса катионов B^{2+} .

Положение максимума на кривых ϵ и $\text{tg } \delta$ для соединений №№ 1, 2, 4, 6–8, 11 сдвигается в область более высоких температур (с одновременным увеличением величины ϵ) с ростом частоты измерительного поля. Первое свидетельствует о том, что наблюдаемые фазовые переходы являются размытыми и что в значение возникающей спонтанной поляризации заметный вклад вносит релаксационная составляющая.

Как видно из рис. 1, для соединения № 8 ниже температуры фазового перехода наблюдаются хорошо выраженные петли диэлектрического гистерезиса. Приложение постоянного электрического поля вызывает понижение величины ϵ у этого соединения. На основании полученных данных можно заключить, что соединение $\text{Ba}_2\text{MgTeO}_6$ является с.з. с размытым фазовым переходом.

Для остальных исследованных соединений №№ 1–7, 10–12 петель диэлектрического гистерезиса обнаружить не удалось вплоть до пробивных значений поля. С наложением постоянного электрического поля наблюдалось повышение ϵ для перовскитов № 1 и № 2. На температурной зависимости ϵ для № 2 достаточно ясно выражены две аномалии при $+90^\circ$ и -60° . По-видимому, первая из них отвечает переходу из параэлект-

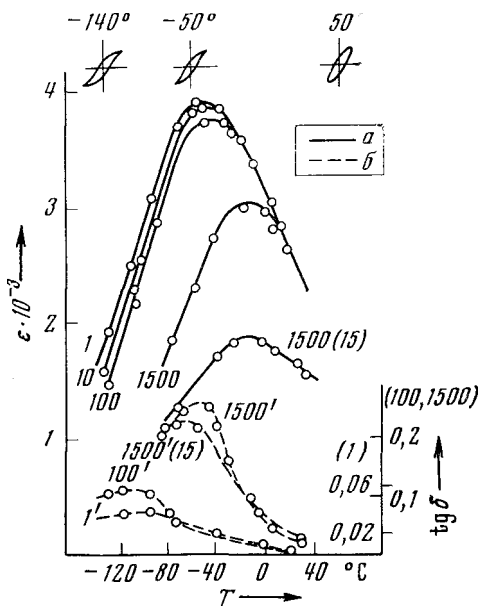


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (б) для $\text{Ba}_2\text{MgTeO}_6$ (цифры у кривых соответствуют частоте измерения в кГц, цифры в скобках показывают величину постоянного электрического поля смещения в кв/см)

рической в а.с.э. фазу, а вторая (учитывая повышенное значение $\text{tg } \delta$ на частоте 1,5 Мгц ниже $T = -60^\circ$) — переходу из а.с.э. в с.п.э. состояние. Для остальных исследуемых соединений №№ 4–7, 11, 12 при приложении электрического поля определить характер изменения ϵ было трудно. Однако имеющиеся экспериментальные данные (отсутствие петель диэлектрического гистерезиса, низкие значения ϵ , триклинные искажения

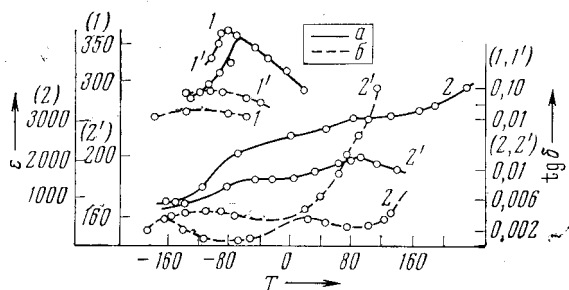


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (b) для $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ (1, 1') и $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$ (2, 2') на частотах 1 кГц (1, 2) и 1500 кГц (1', 2')

исходной кубической подъячейки для соединений с высокими T_c (№№ 6, 7), наличие на рентгенограммах этих соединений сверхструктурных линий, появление которых объясняется антипараллельным смещением одноименных катионов) позволяют заключить, что все соединения №№ 3–7, 9–12 являются а.с.э.

Наличие особых диэлектрических свойств у ряда синтезированных и изученных соединений $\text{Ba}_2\text{B}^{2+}\text{Te}^{6+}\text{O}_6$, где $\text{B} = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$ — катионы, так же как и Te^{6+} не имеющие конфигурации благородных газов, и отсут-

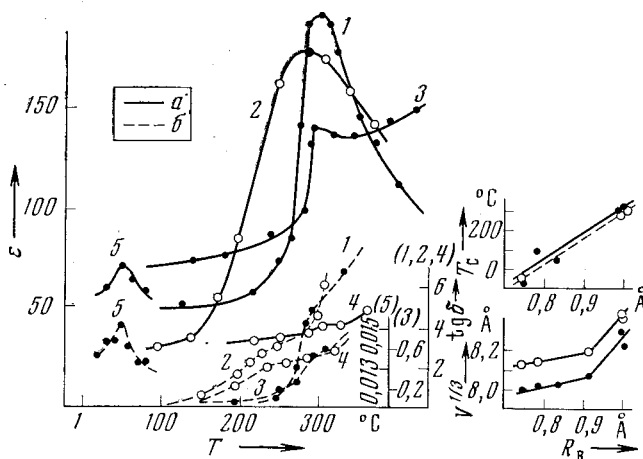


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (a) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (b) для $\text{Pb}_2\text{CaTeO}_6$ (1), $\text{Ba}_2\text{CaTeO}_6$ (2), $\text{Pb}_2\text{CdTeO}_6$ (3), $\text{Ba}_2\text{CdTeO}_6$ (4), $\text{Pb}_2\text{ZnTeO}_6$ (5) на частоте 1 кГц. Зависимости температуры Кюри T_c и корня кубического из объема элементарной ячейки $V^{1/3}$ от ионного радиуса R катионов B^{2+} (темные точки соответствуют соединениям с $\text{A} = \text{Pb}$, светлые — с $\text{A} = \text{Ba}$)

ствие в их составе высокополяризующихся катионов Bi^{3+} , Pb^{2+} и Ti^{4+} подтверждает правильность основных положений критерия возникновения спонтанной поляризации, сформулированного в (1).

Экспериментальное обнаружение с.э. свойств у всех полученных перовскитов, а также данные геометрического анализа для кубических структур перовскитов $\text{Ba}_2\text{MgTeO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$ (показывающие, что в этом случае катионы Ba^{2+} и B^{2+} находятся в «зажатом» состоянии, а катиону

Te^{6+} относительно «свободно») позволяет заключить, что подрешетка Te^{6+} играет, очевидно, определяющую (сегнетоактивную) роль в возникновении спонтанной поляризации во всех изученных перовскитах.

Следует отметить также, что у всех соединений с барием элементарные ячейки при комнатной температуре практически не искажены, тогда как наличие у некоторых из них высокотемпературных фазовых переходов, происходящих обычно с искажением формы исходной кубической ячейки, не вызывает сомнений. Подобное явление ранее установлено также для с.э. соединения $\text{PbCd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с $T_c = 280^\circ$ (⁸, ⁹).

Наконец, резкий рост значений $V^{1/3}$ для соединений №№ 6, 7 объясняется, очевидно, электрострикцией.

Установление сегнето- или антисегнетоэлектрических свойств у изученных соединений находится в согласии с предположением (⁵) о возможности наличия у некоторых подобных соединений сегнетоэлектрических свойств.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Веневцев, Изв. АН СССР, сер. физ., **33**, № 7, 1125 (1969). ² Yu. N. Venevtsev, Mat. Res. Bull., **6**, № 10, 1085 (1971). ³ W. Sleight, R. Ward, Inorg. Chem., **3**, 2, 292 (1964). ⁴ G. Bayer, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 604 (1963). ⁵ G. Bayer, U. S. 3, 309, 169 (Cl. 23—50) (1967). ⁶ G. Bayer, Fortschr. Mineral., **46**, 1, 41 (1969). ⁷ В. С. Филиппов, Е. Г. Фесенко, Кристаллография, **10**, № 3, 411 (1965). ⁸ В. М. Лебедев, Сборн. Электронная техника, сер. 14, Материалы, в. 1, 14 (1970). ⁹ N. Ichinose, T. Takahashi, Y. Yokomizo, J. Phys. Soc. Japan, **31**, 6, 1848 (1971).