УДК 537.226

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1 )O₃**, **ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НАНОПОРОШКОВ**

**C.В. Барышников**

*Благовещенский государственный педагогический университет (г. Благовещенск)*

*Svbar2003@list.ru*

*Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и величина спонтанной поляризации для керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃ , полученной из нанопорошков. Обнаружено, что добавление наночастиц титаната бария в цирконат свинца приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и возникновению сегнетоэлектрической фазы в широком температурном интервале.*

**Введение**

В современной электронной промышленности особое внимание уделяется развитию наноматериалов, обладающих уникальными свойствами, отличающимися от характеристик классических аналогов. Одними из ярких представителей данной категории являются нанокерамические материалы, чьи физико-химические особенности существенно зависят от размеров частиц и структуры образующих их элементов. Переход вещества в наномасштабную размерность оказывает значительное воздействие на многие ключевые параметры материала, такие как механическая прочность, теплопроводность, электрофизические показатели и химическая активность. Причина подобного поведения кроется в резком увеличении удельной поверхности и снижении общей энергии системы, что способствует увеличению химической устойчивости и улучшению функциональных качеств наноматериала.

Среди широкого спектра перспективных нанокерамических соединений особое место занимает цирконат свинца (PbZrO₃), впервые признанный антисегнетоэлектриком ещё в первой половине XX века [1]. Его уникальная способность изменять свою структуру при варьировании внешних условий представляет значительный интерес для фундаментальных исследований и практических приложений. Известно, что при температуре около 230 °C структура PbZrO₃ переходит из кубической симметрии (параметры решётки a ≈ 4,15 Å) в орторомбическую модификацию (*a* = 5,888 Å, *b* = 11,758 Å, *c* = 8,222 Å) [2, 3], сопровождаясь характерной диэлектрической аномалией. Эта особенность обусловливает появление специфической сегнетоэлектрической фазы, наблюдаемой в ограниченном температурном диапазоне около 10 – 25 °C ниже фазового перехода [4, 5].

В ряде работ была продемонстрирована возможность управления стабильностью сегнетоэлектрической фазы путём внешних воздействий, такими как приложение электрического поля или механических напряжений. Поверхностные явления, возникающие в тонких слоях материала, играют ключевую роль в формировании сегнетоэлектрической активности в тонких пленках.

Актуальность детального понимания механизмов возникновения и стабилизации сегнетоэлектрической фазы обусловлена возможностью практического применения цирконата свинца в современных электронных устройствах. Важнейшим направлением является изучение способов контроля соотношения ферро- и антиферроэлектрических состояний в тонких плёнках и композитах.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния добавок частиц титаната бария диаметром 200 нм на процесс формирования и стабильность сегнетоэлектрической фазы в керамической матрице PbZrO₃, приготовленной из высокодисперсных порошков оксида свинца и оксида циркония.

### Получение керамических образцов

Для приготовления образцов PbZrO3 был использован химически чистый PbO, предварительно

измельченный в течение часа на вибрационной мельнице MM 500 Control при частоте 30 Гц (в присутствии воды), после измельчения средний размер частиц PbO составлял 500 нм. В качестве второго компонента использовался ZrO2 высокой чистоты (99,9 %) с размером частиц 20 нм производства Zhengzhou Haixu Abrasives Co., Ltd. (Китай). В качестве добавки для получения композитной керамики использовался титанат бария со средним размером частиц 200 нм от компании Mann Grain Nano Technology Co., Ltd. (КНР) с чистотой 99,9 %. Процентное содержание BaTiO3 составляло 10 моль %.

Приготовленная шихта в течение часа перемешивалась с использованием вибрационной мельницы. После этого смесь прессовалась при давлении 8·103 кг/см2. Образцы после прессования имели форму дисков с диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм. Температура спекания составляла 1150 оС, время выдержки при заданной температуре – 2 ч.

### Методы исследования

Диэлектрические характеристики определялись с помощью измерителя импеданса марки E7-25, работающего в частотном диапазоне от 25 Гц до 106 Гц. Контроль температуры проводился прибором «Термодат-13К5», оснащённым хромель-алюмелевой термопарой, обеспечивающей точность измерения порядка 0,1 °C. Для достижения наиболее полных результатов исследование велось методом последовательного нагревания и охлаждения образца в температурном диапазоне 25 – 250 оС, данные фиксировались пошагово с интервалом в 0,2 градуса.

Исследование спонтанной поляризации полученной керамики проводилось методами нелинейной диэлектрической спектроскопии [6, 7], петель гистерезиса [8] и пироэлектрического эффекта [9].

Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии заключается в определении коэффициента третьей гармоники *γ*3*ω*, вычисляемого как отношение амплитуд третьего гармонического сигнала (*I*3*ω*) к исходному току на основной частоте (ω = 2π⋅2000 c−1). Данный коэффициент непосредственно отражает величину спонтанной поляризации, позволяя детально проследить её изменение в зависимости от температуры. При полях порядка коэрцитивного коэффициент третьей гармоники пропорционален спонтанной поляризации. Однако при малых полях величина *γ*3*ω* пропорциональна ~ *P*2**3 и определение абсолютной величины спонтанной поляризации проблематично [10].

Для определения спонтанной поляризации методом петель гистерезиса тоже требуются электрические поля больше или порядка коэрцитивного. При меньших полях мы можем утверждать только то, что спонтанная поляризация не меньше какой-то величины.

В этом смысле пироэлектрический эффект является более универсальным методом, однако полученный результат зависит от степени предварительной поляризации образца. В эксперименте измерения пироэлектрического тока производилось в условиях короткого замыкания, которое поддерживалось с помощью операционного усилителя [9]. Спонтанная поляризация вычислялась путем интегрирования пироэлектрического тока по времени.

**Экспериментальные результаты и обсуждение**

На рис.1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для образцов керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃, спечённых при температуре 1150 °C. Согласно полученным данным, максимальное значение диэлектрической проницаемости достигает ~18000. Из температурной зависимости  следует, что сегнетоэлектрическая фаза возникает ниже фазового перехода при 225 °C и существует вплоть до комнатной температуры (23 °C). Наличие большой диэлектрической проницаемости и широкой области существования полярной фазы в отличие от керамики того же состава, полученной из частиц с микронными размерами, [11] может быть интерпретировано как следствие более эффективного взаимодействия наночастиц BaTiO3 с PbZrO3 на стадии формирования твердого раствора.

Так как модулирующее поле в эксперименте составляло ~ 500 V/cm, что меньше коэрцитивного, коэффициент (*T*) может только качественно характеризовать спонтанную поляризацию.



*Рис.1.* Зависимости ε'(*Т*) и (*T*) для керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1 )O₃.

Заполненные маркеры – нагрев, незаполненные – охлаждение.

Абсолютное значение спонтанной поляризации можно было бы получить из петель гистерезиса. Наличие петель гистерезиса подтверждает существование спонтанной поляризации в интервале температур от 50 °C до температуры фазового перехода. Значение спонтанной поляризации, определённое из петли гистерезиса при 150 °C (рис. 2), составляет не менее 12 мкКл/см². Максимальная напряженность поля в эксперименте составляла ~7 кВ/см, что недостаточно для выхода поляризации на насыщение, и, следовательно, не позволяет более точно определить величину *P*s.



*Рис. 2.* Петли гистерезиса для образца Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃ при
температуре 50 Со  (1) и 150 Со (2).

Поэтому для уточнение значения спонтанной поляризации керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃ были проведены пироэлектрические измерения. Для полной поляризации образцов последние нагревались до температуры 230 Со и под полем (5 кВ/см) охлаждались. На рис. 3 приведена зависимость *Ps*(*T*), полученная из пироэлектрических измерений (кривая 1). Для сравнения на этом же графике приведена зависимость *P*s(*T*) для поляризованной керамики титаната бария (кривая 2), полученная при тех же условиях. Откуда следует, что спонтанная поляризация для керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃, полученной из нанопорошков, примерно в три раза больше, чем у керамики BaTiO3.

1

2

*Рис.3.* Зависимости *P*s(*Т*) для керамики Pb0,9Ba0,1(Zr0,9Ti0,1)O₃ (1) и BaTiO3 (2), полученные из пироэлектрических измерений.

**Заключение**

В результате проведённого исследования установлено, что добавление наночастиц титаната бария (BaTiO3) в керамику на основе цирконата свинца (PbZrO3) приводит к значительной модификации её диэлектрических свойств. Титанат бария способствует расширению температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы вплоть до комнатной температуры. При этом спонтанная поляризация полученной керамики соизмерима со спонтанной поляризацией таких сегнетоэлектриков, как титанат свинца (*P*s > 60 C/cm2) и ниобат лития (*P*s > 70 C/cm2) [9].

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Sawaguchi E., Maniva H., Hoshino S. Antiferroelectric structure of lead zirconate. // Phys. Rev. –1951. – V. 83. – P. 1078.
2. Shirane G., Sawaguchi S., Tagaki Y. Dielectric Properties of Lead Zirconate Phys. Rev. – 1951. – V. 84. – P. 476.
3. Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. London and New York: Academic Press. – 1971. – 317 p.
4. Tennery, V.J. High-temperature phase transition in PbZrO3. // Journ. Amer. Ceram. Soc. – 1966. – V.49. – P. 483 – 486.
5. Scott, B.A. Crystal growth and observation of the ferroelectric phase of PbZrO3 / B.A. Scott, G. Burns // Journ. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – V.55. – P. 331 – 333.
6. Miga S., Dec J., Kleemann W. Computer-controlled susceptometer for investigating the linear and nonlinear dielectric response //Rev. Sci. Instrum. – 2007. –V. 78, No. 3. – P. 033902.
7. Baryshnikov S. V., Milinsky A. Yu., Stukova E. V. Linear and nonlinear dielectric properties of ceramics obtained from barium titanate nanopowder. // Glass and Ceram. –2024. – V.81.–P.152 – 156.
8. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Б. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука – 1971. – С. 355.
9. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. / Перевод с английского под редакцией Леманова В.В., Смоленского Г.А. М.: Мир – 1981. – 736 с.
10. Милинский, А.Ю. Шацкая Ю.А., Антонов А.А., Барышников С.В. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков в случае сильных полей. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – №4. – С.83-89.
11. Smolensky G.A., Agranovskaya A.T., Krainik N.N. Ferroelectric Propeties of BaTiO3-PbZrO3 Solid Solutious. // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1953. –V. 91. – P. 55-58.