

Диэлектрическая релаксация в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

© А.В. Павленко¹, А.В. Турик¹, Л.А. Резниченко¹, Л.А. Шилкина¹, Г.М. Константинов²

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Региональный филиал Центрального экспертного криминалистического таможенного управления, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: turik@sfedu.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2011 г.)

Исследованы температурно-частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Показано, что в параэлектрической фазе на этих зависимостях формируются релаксационные экстремумы. Удовлетворительное описание экспериментальных спектров ϵ^* возможно с помощью модели диэлектрика с функцией распределения времен релаксации в виде прямоугольника.

1. Введение

Феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PEN) является мультиферроиком, в нем сосуществуют электрический и магнитный порядки [1–5]. Ранее при исследовании керамики PEN [6] было отмечено аномальное поведение относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в окрестности температур Нееля ($T_N = -(100–130)^\circ\text{C}$) и Кюри ($T_C \sim 98^\circ\text{C}$), подробного изучения которого не проводилось. Целью настоящей работы явилось установление закономерностей формирования диэлектрических свойств керамики PFN в температурном диапазоне $20–400^\circ\text{C}$ на основе детального изучения диэлектрических спектров в интервале частот $1–10^5$ Hz.

2. Методы получения и исследования образцов

Синтез образцов керамики PEN осуществляли методом твердофазных реакций с использованием оксидов PbO , Fe_2O_3 и Nb_2O_5 высокой степени чистоты (ч, чда) обжигом в две стадии с промежуточным помолом при температурах $T_1 = T_2 = 850^\circ\text{C}$ и временах выдержки $t_1 = t_2 = 4$ h. Спекание керамических заготовок проводили при температуре $T_{\text{син}} = 1100^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на измельченных керамических спеклах методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения (фокусировка по Брэггу–Брентано).

Исследования зеренного строения образцов проводились на электронном сканирующем микроскопе „Hitachi TM-1000“.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части ϵ^* соответственно) производили в диапазоне частот $f = 1–10^5$ Hz с помощью универсального изме-

рительного моста Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой для высокотемпературных измерений. Расчет удельной проводимости производили по формуле $\gamma^* = i\omega\epsilon^* = \gamma' + i\gamma''$, где $\omega = 2\pi f$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенофазовый и микроструктурный анализы показали, что получены однофазные (с ромбоэдрической симметрией при комнатной температуре) бесприемные керамические образцы PFN с практически беспористой мелкозернистой структурой (рис. 1).

Температурные зависимости ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 (ϵ_0 — диэлектрическая постоянная) представлены на рис. 2. Максимумы ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 при температуре $T = T_C$ связаны с переходом из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу [3] (в керамиках PFN, исследованных в [2,3], $T_C \approx 110^\circ\text{C}$). При $T > T_C$ в параэлектрической фазе на

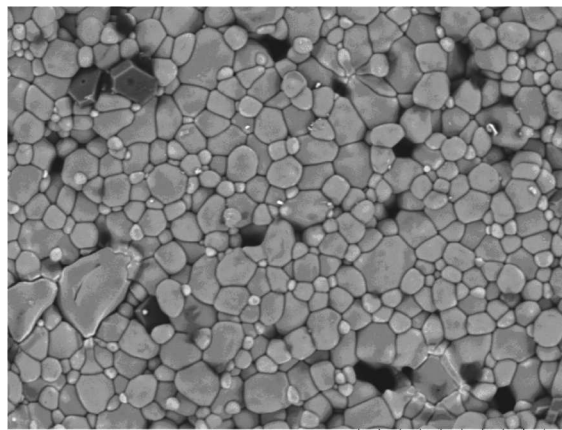


Рис. 1. Фрагмент микроструктуры керамики PFN.

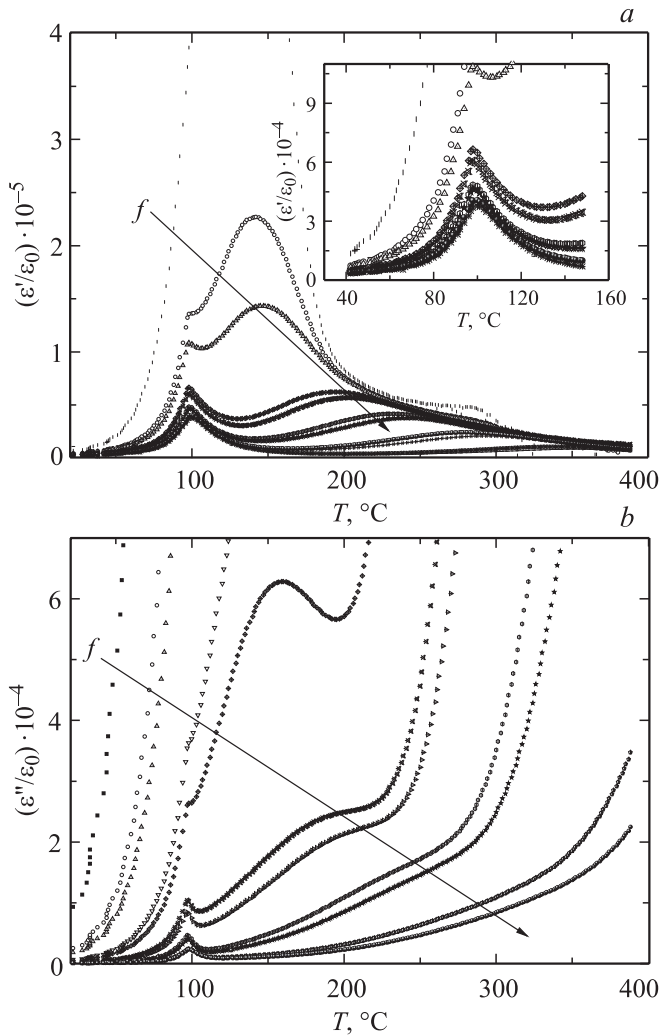


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (a) и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (b) керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при $T = 20\text{--}400^\circ\text{C}$ и $f = 1, 6, 10, 60, 10^2, 6 \cdot 10^2, 10^3, 6 \cdot 10^3, 10^4, 6 \cdot 10^4, 10^5$ Hz. Стрелки указывают направление роста f . На вставке более подробно показана область вблизи $T_C = 98^\circ\text{C}$.

зависимостях ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 формируются дополнительные экстремумы (максимумы и минимумы), сдвигающиеся в область высоких температур и уменьшающиеся при увеличении f в интервале температур $130\text{--}400^\circ\text{C}$. Характерной особенностью зависимостей $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ при $T > T_C$ является быстрый рост ϵ''/ϵ_0 при температурах, повышающихся по мере увеличения f . Это вызвано ростом сквозной проводимости, дающей значительный вклад в ϵ''/ϵ_0 . Следствием роста проводимости является и отсутствие максимумов $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ при $T = T_C$ на низких частотах.

На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$, $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$, $\gamma'(\omega)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ (диаграммы Коула–Коула) при температурах 200 и 250°C и частотах $1\text{--}10^5$ Hz. Из рис. 3 видно, что в спектрах $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$ наблюдается формирование плато при низких и высоких частотах, тогда как в спектрах $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ отмечается монотонный

рост при уменьшении ω (светлые символы), обусловленный очень большой сквозной проводимостью керамики PFN при этих температурах (вставка на рис. 3, a).

Для четкого выделения релаксационных максимумов $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ мы исключили из мнимой части диэлектричес-

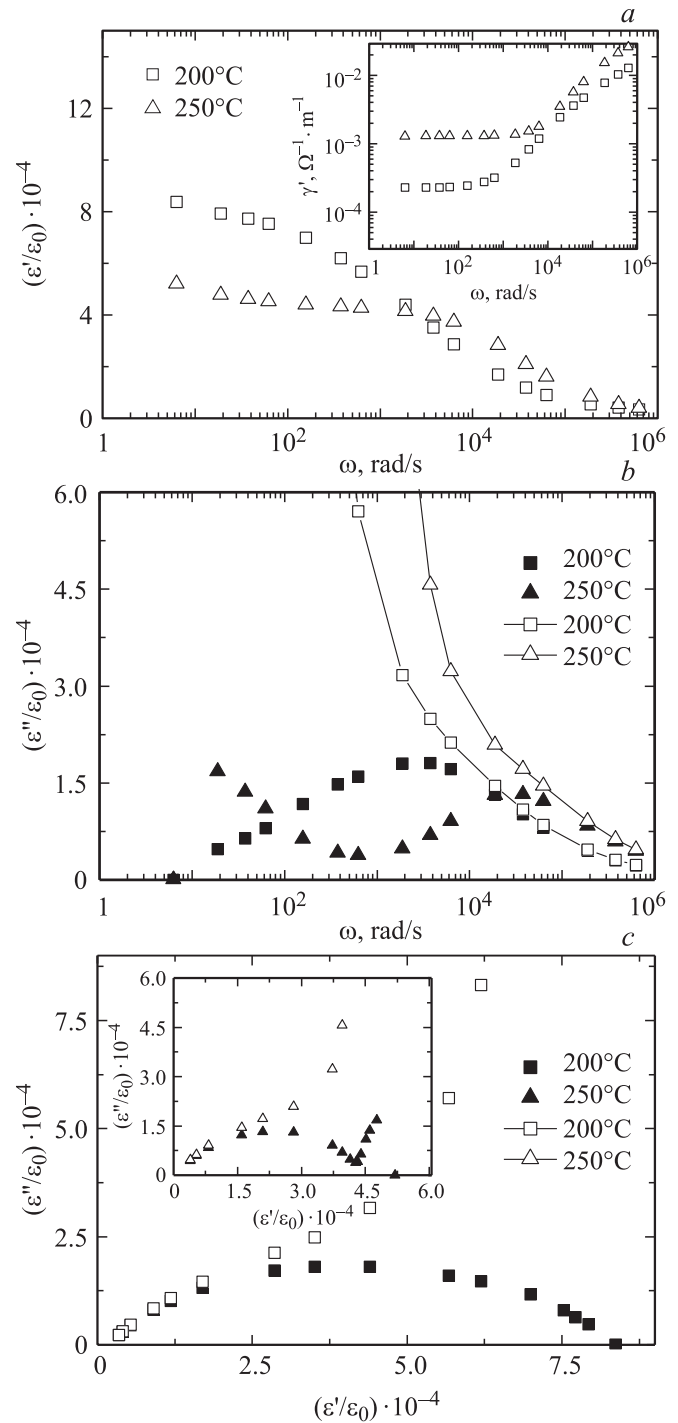


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$ (a) и $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ (b), $\gamma'(\omega)$ (вставка на части a) и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ (c) керамики PFN при температурах 200 и 250°C . Темными символами показаны значения ϵ''/ϵ_0 после исключения сингулярных (расходящихся при $\omega \rightarrow 0$) членов.

кой проницаемости ϵ''/ϵ_0 сингулярный член $\gamma'_{\omega \rightarrow 0}/(\epsilon_0\omega)$, определяемый вкладом сквозной проводимости. В результате в спектрах $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ появились максимумы, сдвигающиеся в область более высоких частот и уменьшающиеся по величине при повышении температуры (рис. 3, *b*, темные символы), а на диаграммах Коула–Коула при $T = 200$ и 250°C — дуги (рис. 3, *c*, темные символы), которые изначально не наблюдались. Это свидетельствует о протекании в PFN при этих температурах релаксационного процесса. Форма зависимостей $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ свидетельствует о том, что в керамике PFN наблюдается недебаевская релаксация.

Для аппроксимации экспериментальных релаксационных спектров $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$, проводившейся по формулам [7]

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)d\tau}{1 + (\omega\tau)^2},$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega\tau f(\tau)d\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \int_0^\infty f(\tau)d\tau = 1, \quad (1)$$

где ϵ_s и ϵ_∞ — статистическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости соответственно, нами была выбрана одна из самых простых моделей для диэлектрика с функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$ в виде прямоугольника: $f(\tau) = \text{const}$ в интервале $\tau_1 < \tau < \tau_2$, тогда как при $\tau < \tau_1$ и $\tau > \tau_2$ $f(\tau) = 0$ [8,9]. В таком диэлектрике релаксатор на микроскопическом уровне не может быть описан моделью глубокой потенциальной ямы с двумя положениями равновесия (релаксатор Фрелиха [7] с функцией распределения времен релаксации $f(\tau)$ в виде гиперболы). Результаты выполненной по формулам (1) подгонки зависимостей $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$, $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ для $T = 250^\circ\text{C}$ иллюстрируются рис. 4. $f(\tau) = \text{const}$ рассчитывалась по последней формуле (1).

Видно, что выбранная модель равновероятного распределения времен релаксации позволяет удовлетворительно аппроксимировать экспериментальные результаты. Согласно [10], физической основой модели может быть максвелл-вагнеровская поляризация и релаксация в электрически неоднородной матричной системе с ячейками из приблизительно изодиаметричных зерен керамики, окруженных тонкими слоями (оболочками) с малой [10] или большой [2,3] проводимостью и отличной от зерен диэлектрической проницаемостью. Вариация проницаемостей, проводимостей и толщин зерен и оболочек приводит к широкому распределению времен релаксации и обуславливает большие величины диэлектрической проницаемости и проводимости и недебаевскую релаксацию в керамике PFN. Очевидно, что наряду с равновероятным распределением времен релаксации в случае максвелл-вагнеровской релаксации, возможно и распределение времен релаксации вокруг

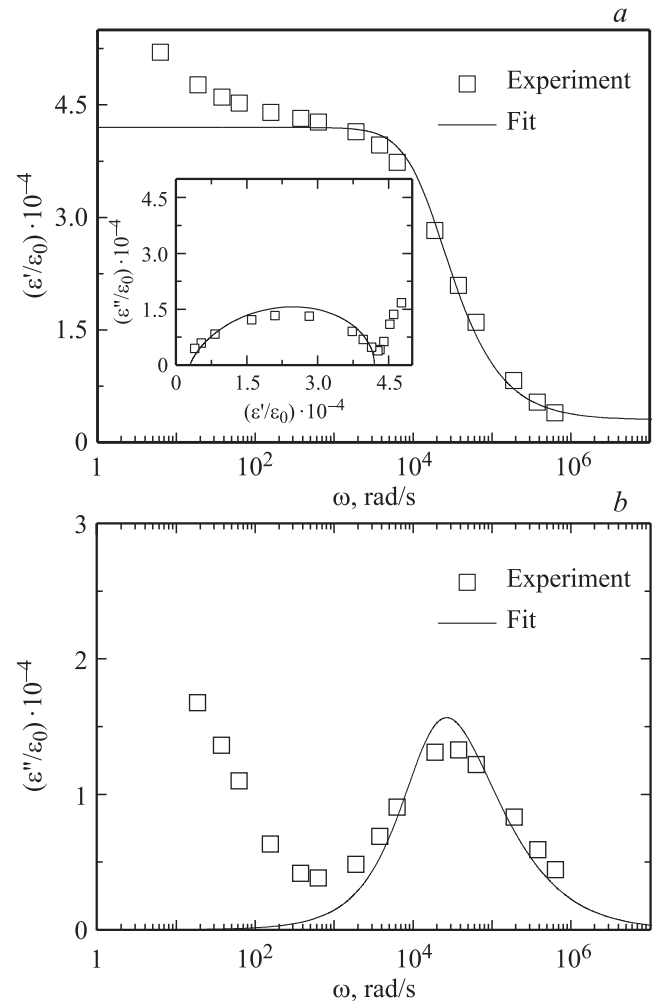


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(\omega)$ (*a*) и $\epsilon''/\epsilon_0(\omega)$ (*b*) и диаграмма Коула–Коула (на вставке) для керамики PFN при температуре 250°C . Сплошные линии — результаты расчета для $\tau_1 = 0$ s, $\tau_2 = 7.5 \cdot 10^{-5}$ s, $\epsilon_s = 42\,000$, $\epsilon_\infty = 3000$.

наиболее вероятного или наименее вероятного значения. Простейший вариант последнего распределения — парабола с минимумом при $\tau_0 = (\tau_1 + \tau_2)/2$, посередине интервала распределения времен релаксации — обеспечивает наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных для керамики PFN.

4. Заключение

Установлено, что в параэлектрической фазе керамики PFN на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ образуются экстремумы, являющиеся следствием недебаевской релаксации и сдвигающиеся в область высоких температур при увеличении частоты f измерительного электрического поля. Для объяснения релаксации использована модель максвелл-вагнеровской поляризации и релаксации в электрически неоднородной матричной системе с ячейками из приблизительно изодиаметричных зерен керамики, окруженных тонкими слоями (оболочками)

с малой проводимостью и отличной от зерен диэлектрической проницаемостью.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. УФН **137**, 415 (1982).
- [2] O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros. *J. Appl. Phys.* **97**, 084 107 (2005).
- [3] O. Raymond, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros. *J. Appl. Phys.* **97**, 084 108 (2005).
- [4] M.H. Lente, J.D.S. Guerra, G.K.S. de Souza, B.M. Fraygola, C.F.V. Raigoza, D. Garcia, J.A. Eiras. *Phys. Rev. B* **78**, 054 109 (2008).
- [5] H. Schmid. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434 201 (2008).
- [6] Ю.М. Гуфан, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко, К.П. Андрушин, О.А. Бунина, Ю.Д. Заворотнев, И.Н. Захарченко, Г.М. Константинов, С.П. Кубрин, Ю.А. Куприна, И.А. Осипенко, А.В. Пашенко, О.Н. Разумовская, А.Н. Садков, Д.А. Сарычев, С.А. Симоненко. *Изв. РАН Сер. физ.* **74**, 1181 (2010).
- [7] Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИИЛ, М. (1960). 252 с.
- [8] А.В. Турик, М.Ю. Родинин. *Письма в ЖТФ* **36**, 1, 37 (2010).
- [9] А.В. Турик, М.Ю. Родинин. *Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоматериалов. Первый Междунар. Междисциплинар. симп. (TDM&PM)*. Изд-во ЮФУ, Ростов н/Д (2009). С. 217.
- [10] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskaya, L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.* **93**, 4130 (2003).