

УДК 548.226.33

©1994

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЛЕГИРОВАННОЙ И γ -ОБЛУЧЕННОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ-Х/65/35¹

А.И.Бурханов, А.В.Шильников, С.Ю.Шишлов, В.Димза, А.Штернберг

Исследовано влияние допирования 1% ат.вес Со и γ -облучения на диэлектрические свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ-8/65/35 в области температур выше температуры максимума ϵ' на низких и инфранизких частотах при измерительных полях не выше 1 В/см. Установлено изменение параметров спектров ϵ^* при введении примеси Со и при γ -облучении. Обнаружено понижение наиболее вероятной частоты релаксации диэлектрической поляризации с течением времени. Показано, что долговременная релаксация ϵ' может быть описана дробно-экспоненциальной функцией Кольрауша.

Известно, что для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (РФП) или для так называемых Relaxoferrroelectric характерны такие релаксационные явления, как длительный спад действительной ϵ' и мнимой ϵ'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* с течением времени (старение) и эффекты памяти в области РФП [1-4]. Так, например, в [3] было показано, что долговременное уменьшение ϵ' для составов ЦТСЛ с размытым фазовым переходом во всей области РФП может достаточно хорошо описываться зависимостью типа

$$\epsilon'(t) = \epsilon'_0 - B \lg(t/t_0), \quad (1)$$

где t — текущее время; t_0 — время, с которого начинается выполнение (1). Такое поведение $\epsilon'(t)$ укладывается в рамки модели взаимодействия релаксирующих элементов типа доменных стенок или фазовых границ с диффундирующими точечными дефектами [2,3,5]. Однако в [4], например, придерживаются иной концепции для описания подобных явлений в Relaxoferrroelectric, предполагая, что возникающие в результате флуктуаций полярные микрообласти стабилизируются с течением времени, уменьшая вклад в ϵ' и ϵ'' . При этом временные зависимости данных величин по [4] не следуют логарифмическому закону, а последующая дестабилизация заданного состояния происходит благодаря переориентации P_s под действием слабого измерительного поля. (Заметим, что в последнее время имеется ряд попыток интерпретации состояний сегнетоэлектриков с РФП с позиции дипольного стекла; см., например, [6,7]).

¹ Материалы данной статьи докладывались на II Международном семинаре СНГ-США (С.-Петербург, июнь 1992 г.).

Таким образом, можно констатировать, что для описания долговременных процессов, происходящих в Relaxiogeoelectric, пока не существует однозначного подхода. Это, вероятно, связано с тем, что свойства данных материалов в одних случаях могут проявлять достаточно хорошее сходство со свойствами дипольного стекла, а в других случаях — со свойствами сегнетоэлектрика или антисегнетоэлектрика [7-9].

Поскольку в таком материале, как ЦТСЛ, имеется широкая возможность достаточно целенаправленно менять параметр размытия фазового перехода (ФП) и соответственно свойства материала, нами была поставлена цель — попытаться на примере ЦТСЛ-8/65/35 экспериментально выявить вклад возможных различных механизмов в долговременные процессы диэлектрической поляризации. При этом мы использовали метод низкочастотной (НЧ) и инфранизкочастотной (ИНЧ) диэлектрической спектроскопии, полагая, что НЧ-ИНЧ диапазон является более адекватным при исследовании сверхмедленных релаксационных процессов. Так как сравнительная (между концепциями [1-7]) информация может быть получена при изучении системы, где происходят достаточно интенсивные эволюционные процессы (зарождение, рост, тепловая реориентация, стабилизация и т.п. полярных кластеров в неполярной матрице), было решено сосредоточить внимание на области температур РФП, находящейся несколько выше T_m (T_m — температура максимума $\epsilon'(T)$ на низких частотах). В качестве факторов, изменяющих дефектное состояние материала и характер размытия ФП, были выбраны допирование кобальтом и γ -облучение.

1. Образцы и методика измерений

Образцы для диэлектрических измерений изготавливались из сегнетокерамики ЦТСЛ-8/65/35 (La/Ti/Zr) без допирования примесью 3d-металла и с допированием 1% Co, а также подвергшейся γ -облучению в реакторном канале (доза $3 \cdot 10^9$ rad). Электроды на образцы наносились методом вакуумного напыления серебра. Измерения ϵ' и ϵ'' в очень слабых измерительных полях $E_{\sim} \leq 1$ В/см в диапазоне частот 0.1– 10^3 Hz проводились на ИНЧ мосте типа [10] по методике [3], когда образец нагревался до $T \cong T_m + 100$ К, затем охлаждался до $T_{mes} \cong T_m + 10$ К, где и снимались частотно-временные зависимости $\epsilon^*(\nu, t)$ при $T = const$. Чтобы максимально исключить влияние даже такого слабого измерительного поля на процесс старения, оно включалось только при измерении выбранной временной точки, и, таким образом, время воздействия E_{\sim} по сравнению с временем старения образца при $T = const$ было пренебрежимо мало. За все время измерений полное время воздействия измерительного поля на образец составило не более 60 min, а время старения — порядка 4000 min.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ на частотах 1 и 1000 Hz в ЦТСЛ-8/65/35, ЦТСЛ-8/65/35+1% Co и ЦТСЛ-8/65/35 + γ . На этом рисунке хорошо видны различия в характере ФП у исходных (а), допированных Co (б) и γ -облученных образцов (с). Так на рис. 1,а ФП на частоте 1 Hz более размыт, чем на

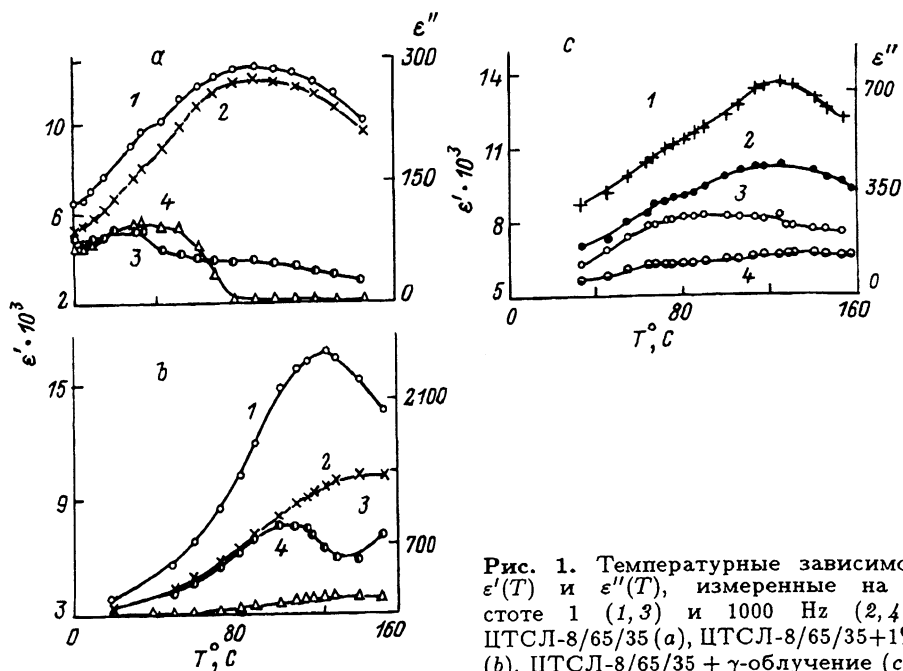


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, измеренные на частоте 1 (1, 3) и 1000 Hz (2, 4) в ПТСЛ-8/65/35 (а), ПТСЛ-8/65/35+1%Со (б), ПТСЛ-8/65/35 + γ -облучение (с).

рис. 1, б, с на этой же частоте, а глубина дисперсии $\Delta\epsilon$, определяемая как разность между ϵ'_1 и ϵ'_{1000} , измеренных соответственно на частотах 1 и 1000 Hz, гораздо меньше. При этом температуры максимумов ϵ' у γ -облученных (рис. 1, с) и допированных Со (рис. 1, б) образцов выше, чем у исходных (рис. 1, а). Кроме того, максимальное значение ϵ'_m , измеренное на частоте 1 Hz у образцов, допированных Со (рис. 1, б), выше, чем у исходных (рис. 1, а) и γ -облученных (рис. 1, с).

Основываясь на общепринятой для РФП точке зрения о зарождении новой фазы при температурах, лежащих гораздо выше температуры максимума ϵ'_m , можно из сравнительного анализа особенностей РФП (рис. 1) сделать следующие предположения.

Частоты релаксации ν_r зародышей полярной фазы-кластеров-у керамики ПТСЛ-8/65/35 (рис. 1, б) имеют широкий спектр и в основном находятся в диапазоне за пределами измерительных частот (1-1000 Hz). Этим, в частности, обусловлены сравнительно малая глубина дисперсии $\Delta\epsilon$ в области максимума ϵ'_m РФП и значительное размытие ФП. Допирование Со и γ -облучение (рис. 1, б, с) приводят к появлению в области максимума ϵ'_m значительного роста числа кластеров с частотами ниже 1 kHz и более узким спектром ν_r в сравнении с исходной керамикой ПТСЛ-8/65/35 (рис. 1, а), что отражается в существенном росте глубины дисперсии $\Delta\epsilon$ и уменьшении размытия ФП на ИНЧ (рис. 1, б, с). Кроме того, у допированных Со и γ -облученных образцов (рис. 1, б, с) полярные кластеры начинают возникать при более высоких температурах, чем у исходных (рис. 1, а), что приводит к сдвигу максимумов ϵ'_m в область более высоких температур. Заметим при этом, что более высокое значение ϵ'_m Со-содержащих образцов на

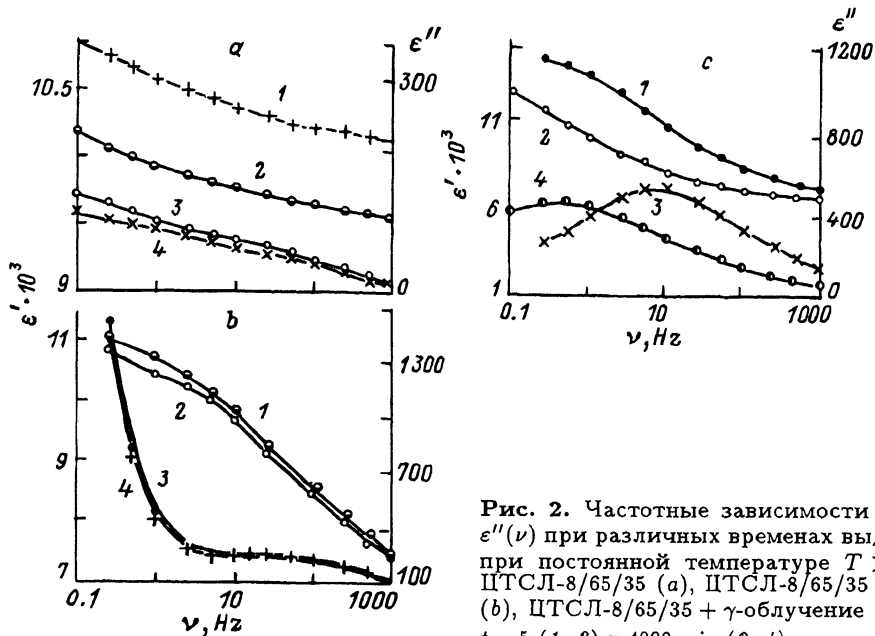


Рис. 2. Частотные зависимости $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ при различных временах выдержки при постоянной температуре $T > T_m$ в ПТСЛ-8/65/35 (а), ПТСЛ-8/65/35 + 1%Со (б), ПТСЛ-8/65/35 + γ -облучение (с). $t = 5$ (1, 3) и 4000 min (2, 4).

ИНЧ (рис. 1, б) может свидетельствовать о большой (в сравнении с исходными и γ -облученными материалами) поляризуемости зародышей полярной фазы, причина которой требует дополнительных исследований. Вполне вероятно связь этих свойств с более высокой температурой ϵ'_m на ИНЧ или с ростом проводимости на ИНЧ (рис. 1, б, кривая 3; рис. 2, б, кривая 3, 4), природа которой нам пока не ясна.

На рис. 2 представлены частотные (0.1 Hz–1 kHz) спектры ϵ^* , соответствующие двум временам старения ($t_1 = 5$, $t_2 = 4000$ min) исследованных материалов ПТСЛ-8/65/35 (а), ПТСЛ-8/65/35+1% (б) и ПТСЛ-8/65/35+ γ (с). Образцы в этом случае измерялись при температурах, превышающих T_m на 10 К. Подобно результатам, приведенным на рис. 1, здесь также хорошо видны различия в свойствах данных материалов. Так, у исходного образца (рис. 2, а) зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты измерительного поля имеют монотонный характер, а глубина дисперсии $\Delta\epsilon = \epsilon'_{0.1} - \epsilon'_{1000}$ сравнительно мала ($\Delta\epsilon \approx 800$). Кроме того, существенно, что старение практически не влияет на вид спектра ϵ^* , хотя и приводит к некоторому уменьшению ϵ' , ϵ'' и $\Delta\epsilon$ (последняя уменьшается до значений $\Delta\epsilon \approx 600$).

Приведенные результаты подтверждают сделанный выше вывод о том, что частоты релаксации поляризации ν_r полярных кластеров имеют сравнительно широкий спектр и лежат в основном за пределами измерительных частот. При этом данное утверждение справедливо как для малых ($t = 5$ min), так и больших ($t = 4000$ min) интервалов времени старения. Заметим, что в результате старения за время $t_2 - t_1$ характер спектра ϵ^* практически не изменился (рис. 2, а). Однако некоторое уменьшение ϵ' во всем исследованном диапазоне частот и глубины дисперсии $\Delta\epsilon = \epsilon'_{0.1} - \epsilon'_{1000}$ говорит о процессах стабилизации

полярной фазы, протекающих со временем в данной температурной точке. Одновременно подчеркнем, что результаты обработки экспериментальных данных изменения ϵ' от времени старения с использованием дробно-экспоненциальной функции Кольрауша [11] свидетельствуют о стеклоподобном поведении системы ЦТСЛ-8/65/35 при данной температуре. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

У состава ЦТСЛ-8/65/35+Со (рис. 2, б) дисперсия ϵ^* в выбранной температурной точке выражена сильнее ($\Delta\epsilon \simeq 3500$), чем у исходного, и, хотя спектр ϵ^* значительно размыт, на кривой $\epsilon''(\nu)$ можно выделить пологий максимум с наиболее вероятной частотой релаксации поляризации ν_r^p , лежащей в области частот $\sim 40 \div 60$ Hz (рис. 2, б, кривые 3, 4). Последнее также согласуется с выводами, сделанными выше, о влиянии примесей Со на ширину спектра ν_r полярных кластеров и смещение наиболее вероятных частот релаксации в область измерительных частот. Существенным является то, что старение не приводит к заметным изменениям ϵ' и ϵ'' (рис. 2, а), что говорит о серьезной стабилизирующей роли Со (по крайней мере для полярных кластеров с частотами релаксации, находящимися в диапазоне измерительных частот). Отметим, кроме того, что резкий рост $\epsilon''(\nu)$ в интервале частот от ~ 1.5 Hz и ниже (рис. 2, б, кривые 3, 4) связан скорее всего с отмеченной выше проводимостью.

Заметное отличие в частотно-временной эволюции $\epsilon'(\nu, t)$ и $\epsilon''(\nu, t)$ от рассмотренных выше проявляется у материала ЦТСЛ-8/65/35 + γ (рис. 2, с). Во-первых, глубина дисперсии $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{0.1} - \epsilon'_{1000}$ при $T_{\text{mes}} = T_m + 10$ K у него гораздо больше, чем у исходного и допированного Со составов как в момент времени t_1 ($\Delta\epsilon \simeq 9000$), так и в момент времени t_2 ($\Delta\epsilon \simeq 6000$). Во-вторых, в этом случае имеются ярко выраженные сравнительно мало размытые) релаксационные максимумы ϵ'' в исследованном диапазоне частот (рис. 2, с). В-третьих, релаксационный максимум ϵ'' , имеющий место при t_1 с наиболее вероятной частотой релаксации $\nu_r^p \simeq 7 \div 8$ Hz, с течением времени смещается в сторону низких частот и при t_2 составляет $\nu_r^p \simeq 0.3 \div 0.5$ Hz (рис. 2, с), причем этот максимум несколько ниже и более размыт в сравнении с исходным. Все это, как уже отмечалось выше, дает возможность считать, что γ -облучение резко сужает спектр частот релаксации ν_r полярных кластеров в сравнении с исходным и перемещает наиболее вероятную частоту релаксации поляризации ν_r^p в диапазон ИЧ. При этом временное старение, по-видимому, сопровождается как стабилизацией исходных кластеров, так и их относительным ростом и частичным слиянием. Все это приводит к снижению ν_r^p , относительному уменьшению ϵ''_m и некоторому его размытию (рис. 2, с).

Более детально характер уменьшения наиболее вероятной частоты релаксации поляризации ν_r^p с течением времени для образца ЦТСЛ-8/65/35 + γ представлен на рис. 3. Здесь приведены зависимости ϵ' и ϵ'' от $\lg t$ для измерительных частот $\nu = 0.25, 1, 100$ Hz. Так из рис. 3, а видно, как с ростом времени старения t значения ϵ' и ϵ'' изменяются в противоположных направлениях, перемещаясь по соответствующим классическим [12] дисперсионным кривым $\epsilon'(\lg \omega)$ и $\epsilon''(\lg \omega)$ в соответствии с представлениями, развитыми в [4]. При этом в конце интервала времени старения t (рис. 3, а) значение ϵ'' на частоте 0.25 Hz достигает

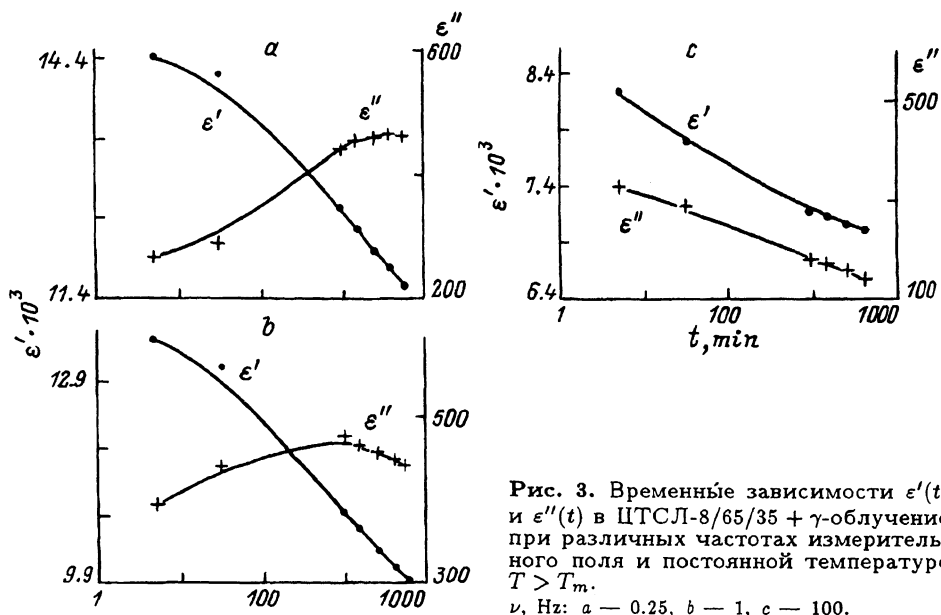


Рис. 3. Временные зависимости $\epsilon'(t)$ и $\epsilon''(t)$ в ЦТСЛ-8/65/35 + γ -облучение при различных частотах измерительного поля и постоянной температуре $T > T_m$.

ν , Hz: a — 0.25, b — 1, c — 100.

максимума (наиболее вероятная частота релаксации поляризации ν_r^p достигает значения 0.25 Hz). На частоте 1 Hz (рис. 3, b) максимум ϵ'' ($\nu_r^p = 1$ Hz) достигается за меньшее время в сравнении с $\nu = 0.25$ Hz (рис. 3, a). Поэтому ϵ'' , проходя через максимум, начинает снижаться с ростом t , перемещаясь вниз по классической релаксационной кривой $\epsilon''(\lg \omega)$ [4, 12]. Если же частота измерительного поля лежит заведомо выше возможных ν_r^p , то старение приводит только к спаду значений ϵ'' (рис. 3, c). В этом случае ϵ' и ϵ'' , как правило, подчиняются уравнению (1). Таким образом, можно предполагать, что по крайней мере для Relaxogiergoelectrics логарифмический закон (1) отражает уменьшение частот релаксации поляризации ν_r зародышей полярной фазы с течением времени. Можно ли на основе последних выводов предпочесть какую-либо из моделей старения [2-5]? Думаем, что нет. На наш взгляд, при старении имеют место процессы стабилизации, рассматриваемые как в [2, 3, 5], так и в [4]. Ясно одно: авторы [4] были совершенно правы, предположив уменьшение ν_r^p в процессе временного старения ϵ^* .

Анализ зависимостей $\epsilon_t''(\epsilon_t')$ типа Коула-Коула [13] показал, что экспериментальные точки для значений $\epsilon'(t)$ и $\epsilon''(t)$ при соответствующих t хорошо ложатся на дугу полуокружности в отличие от результатов [4]. Экстраполируя диаграммы $\epsilon_t''(\epsilon_t')$ к значениям $\epsilon'' = 0$, мы провели оценки величин ϵ_∞' при $t \rightarrow \infty$ и ϵ_0' при $t \rightarrow 0$. При этом экстраполяционные данные для $\epsilon_{t \rightarrow \infty}'$ хорошо согласуются со значениями ϵ' , определяемыми в СВЧ диапазоне [14], где вклад медленных релаксационных процессов практически исключен.

Установлено также, что спад ϵ' , связанный со смещением ν_r в область более низких частот, подчиняется дробно-экспоненциальной

зависимости типа универсальной функции Кольрауша [11]

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon'_\infty + (\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty) \exp [-(t/\tau)^k], \quad (2)$$

где $k \approx 0.15 \div 0.25$ (в зависимости от частоты измерительного поля), τ — время релаксации. Как отмечено выше, данной зависимости следуют и временные изменения ε' в исходном, необлученном и недопированном ЦТСЛ в исследованной области температур. Однако значение k для этого случая остается частотно-независимым ($k = 0.18$), что, вероятно, является следствием значительного размытия спектров $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ (рис. 2, б). Функция такого типа (2), как правило, описывает временные зависимости физических величин в стекольных системах, где имеют место коррелированные релаксационные процессы [15]. В то же время следует заметить, что при значениях t , близких к τ , эта зависимость близка к (1). Учитывая выполнение зависимости (2), где значения τ составили $\approx 10^3 \div 10^4$ min для облученного и $10^5 - 10^6$ min для необлученного состава ЦТСЛ-8/65/35, а также уменьшение частот релаксации с течением времени, можно предположить, что система ЦТСЛ-8/65/35 как до, так и после γ -облучения в области температур $T > T_m$ находится в качественно одинаковом состоянии, близком к дипольному стеклу. Количественное отличие заключается скорее всего в том, что в необлученном ЦТСЛ наиболее вероятные частоты релаксации групп кластеров лежат как ниже, так и выше используемых в эксперименте частот измерительных полей.

Итак, в настоящей работе исследовано влияние допирования Со и γ -облучения на характер размытого фазового перехода и частотно-временной зависимости ε^* керамики ЦТСЛ-8/65/35 на низких и инфранизких частотах измерительного поля. Установлено изменение параметров РФП и диэлектрических спектров ε^* при допировании Со и γ -облучении.

Впервые обнаружено снижение наиболее вероятной частоты релаксации диэлектрической поляризации с увеличением времени старения в составах с размытым фазовым переходом.

Показано, что временной спад действительной составляющей ε' комплексной диэлектрической проницаемости керамик ЦТСЛ-8/65/35 и ЦТСЛ-8/65/35 + γ подчиняется дробно-экспоненциальной зависимости типа универсальной функции Кольрауша в области температур несколько выше температуры максимума ε'_m . Сделан вывод о стеклоподобном поведении этих сегнетокерамик при данных температурах.

Авторы настоящей работы выражают благодарность М.А.Шуваеву за помощь в проведении работы по усовершенствованию методики эксперимента.

Список литературы

- [1] Шильников А.В., Бурханов А.И., Бирко Е. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 899–901.
- [2] Шильников А.В., Бурханов А.И. // ЖТФ. 1988. Т. 48. № 5. С. 792–795.
- [3] Burkhanov A.I., Silnikov A.V., Sternberg A. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 111–115.
- [4] Pan W.I., Shrout T.R., Cross L.E. // J. Mater. Science Lett. 1989. V. 17. P. 771–779.
- [5] Diderichs H., Arlt G. // Ferroelectrics. 1986. V. 68. P. 281–290.
- [6] Dorogovtsev S.N., Yushin N.K. // Ferroelectrics. 1990. V. 112. P. 18–24.
- [7] Vakhrushev S.B., Kvytkovsky B.E., Nabereznov A.A., Okuneva N.M., Toperverg B.P. // Ferroelectrics. 1990. V. 90. P. 173–178.

- [8] Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1131-1137.
- [9] Ищук В.М., Завадский Е.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2254-2256.
- [10] AS TM-D 150-70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе. Сборник стандартов США. М., 1979. С. 188-207.
- [11] Kohlrausch R. // Ann. Phys. Leipzig. 1847. V. 12. P. 393-401.
- [12] Hippel A.R. Dielectrics and Waves. New York, John Wiley and Sons, 1984. С. 285.
- [13] Cole K.S., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 341-346.
- [14] Kersten O., Rost A., Shmidt G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 75. P. 495-501.
- [15] Гусаров А.И., Дмитрук А.В., Кононов А.Н., Машков В.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 525-534.

Волгоградский инженерно-строительный
институт

Поступило в Редакцию
24 января 1994 г.