

## Исследование диэлектрического старения в слоистых сегнетоэлектриках

© Ю.В. Кочергин, А.И. Бурханов, К. Борманис\*, А. Калване\*, М. Дамбекалне\*

Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,  
Волгоград, Россия

\* Институт физики твердого тела Латвийского университета,  
Рига, Латвия

E-mail: burkhanov@inbox.ru

Исследованы особенности процесса долговременной релаксации поляризации в керамике  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  при различной предыстории. Установлено, что в  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  в зависимости от режима измерений, включающих в себя нагрев или охлаждение до исследуемой температурной точки  $T_a$ , изменяется тип временной зависимости  $\varepsilon'(t)$ , описывающей диэлектрическое старение материала при  $T_a = \text{const}$ . Результаты обсуждаются в рамках возможности существования дефектных комплексов в неупорядоченных сегнетоэлектриках.

PACS: 77.22.Ch, 77.84.Dy

Образуя непрерывный ряд твердых растворов, представители слоистых сегнетоэлектриков (СЭ) являются эффективными сегнетоматериалами с широко варьируемыми характеристиками [1]. Это делает их актуальными материалами не только с прикладной, но и с фундаментальной точки зрения, так как позволяет более детально исследовать механизмы релаксации поляризации, происходящие в неупорядоченных средах. Известно, что в материалах с размытыми фазовыми переходами большую роль играют процессы, связанные с предысторией материала [2,3]. В то же время исследований по влиянию различных режимов измерений (или предыстории) в слоистых СЭ по сравнению с такими измерениями в релаксорных сегнетоэлектриках явно недостаточно для однозначного понимания процессов релаксации поляризации в такого рода структурах. Целью настоящей работы являлось изучение особенностей диэлектрического старения слоистых СЭ  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ .

Для исследования были выбраны керамические образцы соединений  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ . Образцы были изготовлены из тонкоизмельченных оксидов и карбонатов соответствующих элементов методом твердофазного синтеза при температуре 1120–1220 К с последующим обжигом при 1320–1370 К. Для измерений использовали образцы в виде плоскопараллельных пластин толщиной 1.02 мм и площадью 58 мм<sup>2</sup>. Электроды наносились путем вжигания серебряной пасты.

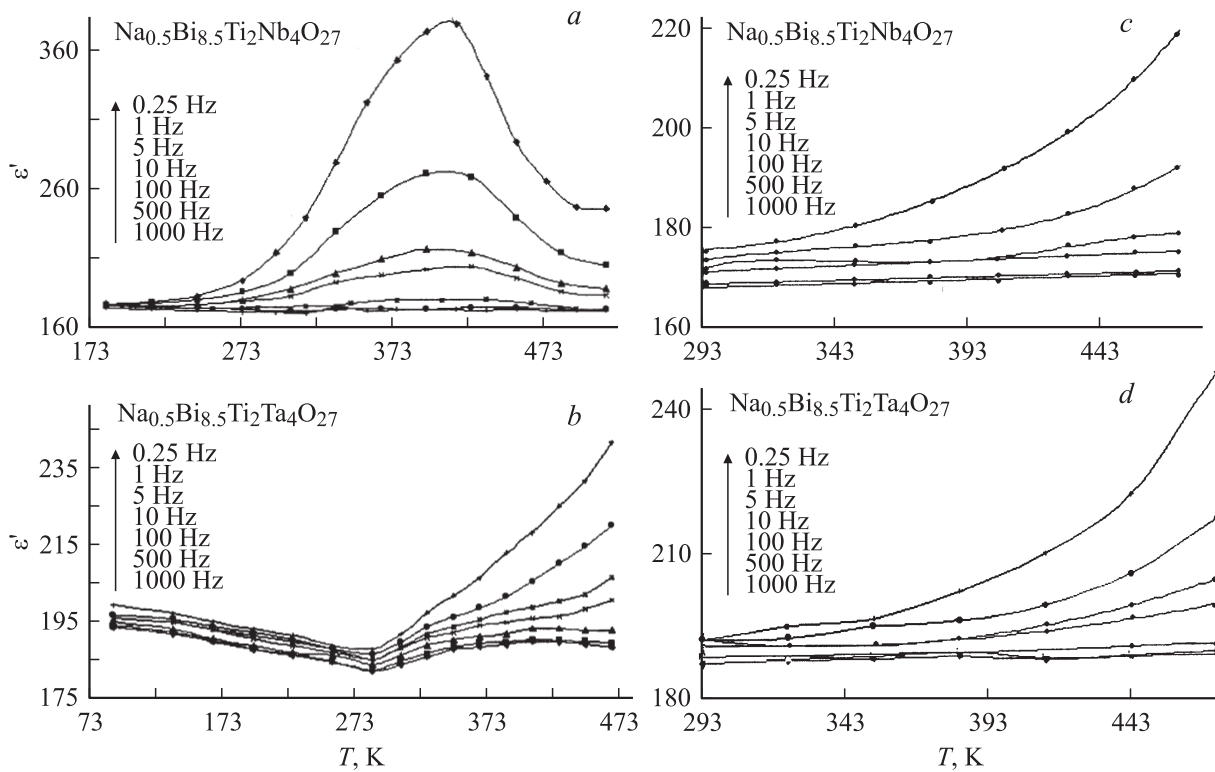
Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ) проводились на установке мостового типа в области частот от 0.25 до 1000 Hz в слабых полях ( $E \leq 1 \text{ V/cm}^{-1}$ ) в диапазоне температур 290–470 К в следующих режимах: а) нагрев до 470 К, затем охлаждение до температур, соответствующих максимумам  $\varepsilon'(T)$ , и длительная выдержка, при которой определялся характер временного изменения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(t)$ ; б) нагрев до температур, со-

ответствующих максимумам  $\varepsilon'(T)$ , длительная выдержка и определение  $\varepsilon'(t)$ .

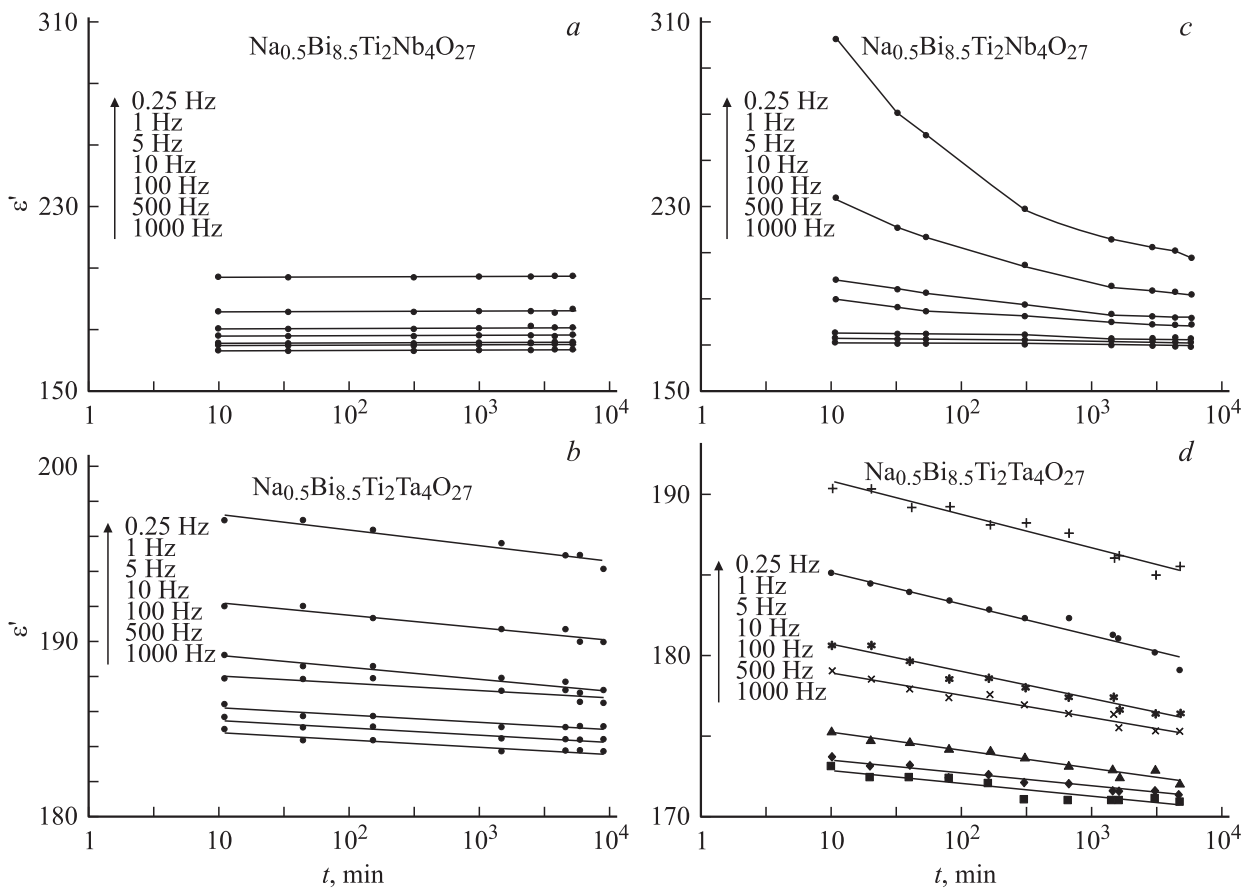
Из рис. 1, а видно, что у состава  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  в частотном интервале от 100 Hz и ниже проявляется размытый максимум  $\varepsilon'(T)$  в области температур 390–410 К. При этом данные температуры расположены существенно ниже  $T_c$  [3]. Такой характер диэлектрического отклика возникает только при режиме нагрева „состаренных“ образцов. При последующем охлаждении от высоких температур максимумы  $\varepsilon'(T)$  исчезают (рис. 1, с). Качественно подобное поведение температурных зависимостей  $\varepsilon'(T)$  проявляется и в составе  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  с такой же предысторией (рис. 1, б, д). В то же время в низкотемпературной области у  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  наблюдается выраженный (по сравнению с  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$ ) рост  $\varepsilon'$  на всех частотах с понижением температуры.

Рис. 2 иллюстрирует поведение временных зависимостей  $\varepsilon'(t)$  при различной предыстории образцов  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  для выбранных температур старения. В первом случае (рис. 2, а) временные зависимости получены после нагрева материала до температуры 450 К, которая на 330 К выше температуры максимума диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  (рис. 1, а), и охлаждения до температуры старения  $T_a$ , соответствующей данному максимуму  $\varepsilon'(T)$  ( $T_a \approx 390 \text{ K}$ ). Видно, что на протяжении всего времени измерения ( $t > 7000 \text{ min}$ ) заметных изменений  $\varepsilon'$  не проявляется, т.е. в данном случае диэлектрического старения нет.

Если же измерение временных зависимостей  $\varepsilon'(t)$  происходит после нагрева до температур, не превышающих температуру максимума  $\varepsilon'(T)$  (рис. 1, а), то картина существенно образом меняется (рис. 2, с). Из рис. 2, с следует, что значения  $\varepsilon'(t)$  в начальный момент времени соответствуют тем значениям  $\varepsilon'(t)$ , которые наблюдаются в максимуме  $\varepsilon'(T)$  (рис. 1, а). При этом наблюдается существенная зависимость процесса



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\varepsilon''(T)$  в режимах нагрева (*a, b*) и охлаждения от высоких температур (*c, d*) „состаренной“ керамики  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  (*a, c*) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  (*b, d*).



**Рис. 2.** Временные зависимости  $\varepsilon''(t)$  при постоянной температуре  $T_a$  после охлаждения к  $T_a$  от высоких температур (*a, b*) и нагрева к  $T_a$  (*c, d*) керамики  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  (*a, c*) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  (*b, d*).

диэлектрического старения от частоты измерительного поля. Анализ типа временной зависимости  $\varepsilon'(t)$  для данного случая (рис. 2, *c*) показал, что на инфранизких частотах зависимость  $\varepsilon'(T)$ , описывающая диэлектрическое старение, является растянутой экспонентой, или функцией Кольрауша:  $\varepsilon'(T) = A + B \exp(t/\tau)^\alpha$ , где  $A$  и  $B$  — постоянные эксперимента,  $\tau$  — время релаксации. При этом с повышением частоты от 0.25 до 5 Hz параметр  $\alpha$ , определяющий степень „растянутости“ экспоненциальной функции, существенным образом уменьшается (от 0.21 до 0.12 соответственно), что может указывать на постепенное увеличение размытия спектра времен (частот) релаксаторов, участвующих в процессе старения. При более высоких частотах (10–1000 Hz) временные зависимости  $\varepsilon'(t)$  подчиняются логарифмическому закону:  $\varepsilon'(T) = A_1 + B_1 \ln(t/t_0)$ , где  $A_1$  и  $B_1$  — постоянные эксперимента,  $t_0$  — начальное время. Для состава  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$ , как следует из рис. 2, *b, d*, логарифмическому закону следуют все временные зависимости  $\varepsilon'(t)$ .

Таким образом, из двух приведенных случаев мы видим, что картина старения в керамиках  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{27}$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{27}$  заметным образом различается лишь на инфранизких частотах ( $\nu < 5$  Hz). Учитывая, что имеет место гетеровалентность ионов в позициях  $A$  и  $B$  решетки в составе  $\text{Bi}_{2A_{1/6}}\text{Bi}_{5/6}\text{Ti}_{2/3}\text{V}_{4/3}\text{O}_9$ , где  $A = \text{Na}^+$ ,  $B = \text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , можно предположить, что даже при статистическом распределении в среднем каждый шестой перовскитоподобный слой или каждая шестая позиция между октаэдрами  $\text{BO}_6$  в плоскости слоя содержит ион  $A^+$  вместо иона  $\text{Bi}^{3+}$  [3]. Это приводит к крупномасштабным флуктуациям заряда, или, согласно работе [4], образуется крупномасштабный флуктуационный потенциал. По-видимому, такой потенциал, или случайное поле, может приводить к скоплению различного рода дефектов (появлению кластеров), которые можно рассматривать в качестве отдельных эффективных ионов, определяющих причину существенной диэлектрической релаксации на инфранизких частотах. При относительно высоких частотах  $\nu > 5$ –10 Hz вклад их уменьшается, или они полностью исключаются из процесса релаксации поляризации.

То, что после отжига мы не наблюдаем ни максимума  $\varepsilon'(T)$  на инфранизких частотах, ни существенной релаксации в характере временных зависимостей  $\varepsilon'(t)$ , по-видимому, свидетельствует о том, что нагрев до  $T \approx 470$  K полностью разрушает упомянутую выше структуру комплекса дефектов. Отсюда следует, что после отжига образцов диэлектрическое старение в исследуемом диапазоне частот будет определяться обычным, характерным для СЭ, находящимся в полярной фазе, процессом старения, включающим в себя пиннинг доменных и фазовых границ на дефектах структуры материалов, обуславливающих тем самым выполнение логарифмического закона, описывающего спад  $\varepsilon'$  с течением времени.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 360 с.
- [2] А.И. Бурханов. Автореф. докт. дис. ВГТУ, Воронеж (2004). 32 с.
- [3] А.А. Спрогис, Л.А. Шебанов, В.И. Димза, А.И. Калване. Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках / Отв. ред. Л.А. Шебанов. Латв. гос. ун-т, Рига (1984). 64 с.
- [4] В.Б. Сандомирский. ФТТ **24**, 3318 (1982).