

Влияние высокотемпературного отжига на диэлектрические свойства кристаллов PbTiO_3

© Е.И. Авакян, А.Ф. Семенчёв, В.Г. Гавриляченко

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: LeMat@yandex.ru

Предполагается, что аномалии диэлектрической проницаемости в интервале 20–300°C в кристаллах PbTiO_3 обусловлены электронно-релаксационной поляризацией диполей ловушка–электрон. В качестве ловушек выступают вакансии по свинцу и по кислороду. Термическое гашение ловушек подавляет аномалии.

PACS: 77.22.Gm, 77.22.Yp, 77.84.Dy

1. Введение

Качественные кристаллы титаната свинца (ТС) были получены методом кристаллизации из раствора $\text{PbO}-\text{TiO}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в расплаве [1,2]. В связи с тем что PbO является летучим компонентом, для компенсации его потерь в состав раствора сверх стехиометрии обычно добавляется некоторое количество PbO [2]. Физические свойства кристаллов очень чувствительны к отклонениям от оптимального состава раствора. Это проявляется в завышенных значениях диэлектрической проницаемости (ϵ), наличии заметной низкочастотной (НЧ) дисперсии ϵ и аномальных максимумов ϵ , связанных с точечными дефектами кристаллов, очевидно, с вакансиями по кислороду V_{O} и по свинцу V_{Pb} . Температурная обработка (ТО) кристаллов может привести как к подавлению аномалий, так и к их усилению. В работе [3] приводятся данные по низкотемпературной обработке; показано, что выдержка кристаллов при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ в течение получаса нивелирует все кристаллы по диэлектрическим свойствам, убирая аномальные выбросы ϵ и подавляя НЧ-дисперсию. ТО при более высокой температуре, например при $T = 450^\circ\text{C}$, ведет к потерям PbO , в результате чего резко возрастает ϵ и НЧ-дисперсия. Авторы [3] предполагают, что это следствие объемно-зарядового эффекта, обусловленного ионной проводимостью, а ТО при $T = 300^\circ\text{C}$ за счет диффузионных процессов гомогенизирует кристалл, что ведет к подавлению релаксации. В работе [4] на примере большого числа оксидов типа перовскита было показано, что для них характерно наличие гигантского аномального максимума ϵ в высокотемпературной области ($400 < T < 700^\circ\text{C}$), обусловленного V_{O} , которые способствуют высокой проводимости и на ее фоне образованию релаксирующих объемных зарядов. Этот максимум не связан с размытыми фазовыми переходами. В титанате свинца он проявляется при $T \approx 560^\circ\text{C}$, т.е. заметно выше точки Кюри ($T_{\text{C}} = 492^\circ\text{C}$).

Рентгеноспектральный и эмиссионный анализ кристаллов ТС, подвергнутых ТО, показал, что на поверхности в результате отжига при 450 и 600°C отношение Ti/Pb становится заметно больше единицы, отжиг при 750°C приводит к тому, что $\text{Ti/Pb} < 1$ [5].

Целью настоящей работы было исследование аномалий ϵ , проявляющихся в температурном интервале 20–300°C в кристаллах ТС.

2. Образцы и методика исследований

Для опытов отбирались пластинчатые кристаллы с простой доменной структурой, выращенные по методике [1], размером 1×1.5 см и толщиной от 0.4 до 0.6 мм. Из каждой пластины вырезались 5–6 образцов меньших размеров, примерно по 4×5 мм, для независимых экспериментов, проходящих в разных условиях. Диэлектрические свойства в интервале частот измерительного поля f от 100 Hz до 40 kHz исследовались с помощью моста Е8-2 и внешних генератора и индикатора при амплитуде измерительного поля не более 10 V/cm. Перед измерениями несколько групп образцов отжигались при температурах 450, 600 и 750°C в течение 5 h в воздушной среде. Некоторые из образцов после ТО шлифовались, а затем полировались алмазной пастой для удаления поверхностных слоев. В качестве электродов использовался аквадаг.

3. Результаты экспериментов

На рис. 1 показана температурная зависимость $\epsilon(T)$ типичного образца, полученная в результате цикла нагрев до 300°C–охлаждение при $f = 1$ kHz. Отметим большие значения ϵ , размытый максимум ϵ в области 150°C при нагреве. При охлаждении кристалла этот максимум не проявляется, а ϵ снижается при комнатной температуре до значений порядка 150 единиц. Первоначально НЧ-дисперсия велика, после прогрева до 300°C ϵ кристалла снизилась по порядку. На рис. 2 показана зависимость $\epsilon(\ln f)$, полученная после одного цикла нагрев–охлаждение, на которой проявился максимум ϵ при значении $f = 850$ Hz, указывающий на центр НЧ-дисперсии, не осложненной процессом, подавленным в результате первого температурного цикла. Гашение аномалий ϵ и выраженной дисперсии ϵ

оказалось довольно устойчивым. Восстановить аномалию ϵ можно прогревом кристалла до температуры 450°C и выдержкой его при этой температуре в течение 15–20 min.

На рис. 3, *a, b* приведены результаты следующего опыта. После отжига кристалла при $T = 600^\circ\text{C}$ он на первом этапе прогревался до 100°C и охлаждался до комнатной температуры (рис. 3, *a*). Видно, что в зависимости $\epsilon(T)$ проявился новый максимум при 40°C . Зависимость $\epsilon(T)$, полученная при втором цикле (нагрев до 300°C —охлаждение), приведена на рис. 3, *b*. В результате первого цикла заметно подавлена аномалия ϵ в области 40°C , а в результате второго цикла все аномалии исчезли. Итак, для гашения аномалий ϵ в кристаллах ТС достаточно прогреть кристалл в диапазоне 250 – 300°C . Шлифовка образца, предварительно отожженного при 600°C и не испытывавшего процедуру гашения, показала, что максимум ϵ при 40°C не проявился, но подчеркнут высокотемпературный максимум ϵ . При удалении слоя в $60\ \mu\text{m}$ с каждой стороны кристалла он сместился к 270°C . Максимум ϵ при 40°C проявляется при всех высокотемпературных отжигах. Очевидно, он связан с формированием

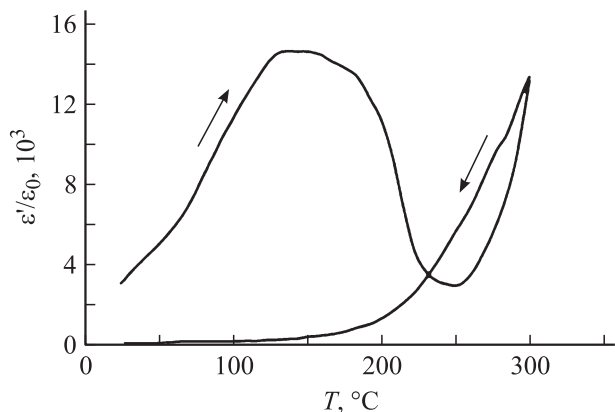


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при первичном цикле измерений ($f = 1\ \text{kHz}$).

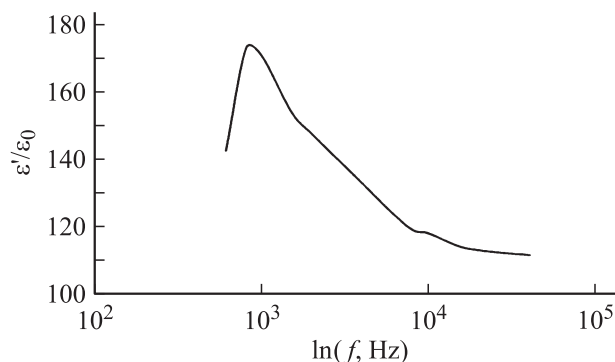


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости при комнатной температуре после первого температурного цикла.

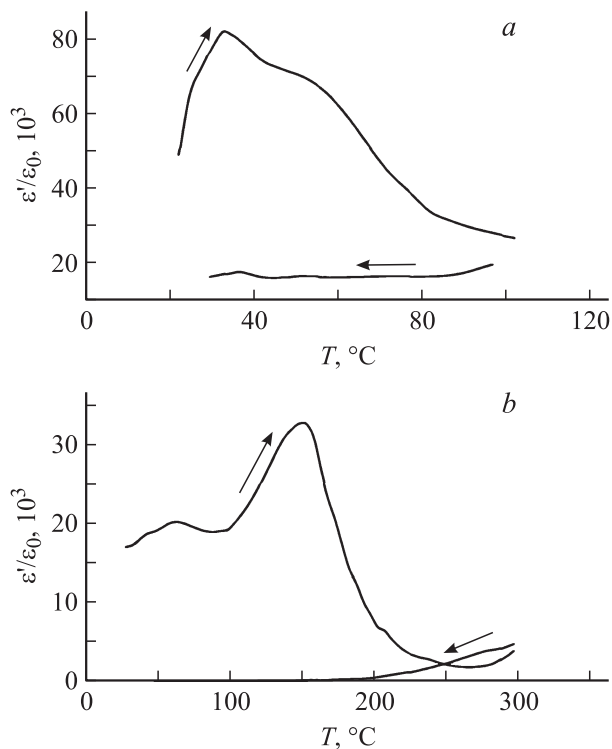


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла, предварительно отожженного при 600°C . *a* — первый цикл (нагрев до 100°C —охлаждение), *b* — второй цикл (нагрев до 300°C —охлаждение).

дефектной поверхности, а высокотемпературный максимум (при 150 – 200°C) характерен для объема образца.

4. Обсуждение результатов

Наши опыты указывают на то, что аномалии ϵ и НЧ-дисперсия, обусловленные вакансиями V_{O} и V_{Pb} в кристаллах ТС, могут быть погашены прогревом кристалла до $T = 300^\circ\text{C}$; выдержка при этой температуре не нужна. Нагрев и охлаждение можно провести со скоростью порядка 5 – $10\ \text{K/min}$. Мы полагаем, что за аномалии диэлектрических свойств кристаллов ТС ответственна электронно-релаксационная поляризация, создаваемая ловушками электронов. Этими ловушками могут быть как V_{O} , так и V_{Pb} . Удерживая слабосвязанные электроны, находящиеся в поляронном состоянии (в связи с чем они имеют высокую эффективную массу [6]), ловушки вносят большой вклад как в ϵ , так и в НЧ-дисперсию. При нагревании происходит термическое опустошение ловушек, и релаксирующие диполи исчезают. Объемные заряды, созданные за счет ионной проводимости, по-видимому, не успели бы разветаться за время температурных циклов, использованных нами, не говоря уже о диффузионных процессах, так как

температура гашения низкая и процесс гашения идет довольно быстро.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1) В низкотемпературной области ($20-300^\circ\text{C}$) для кристаллов ТС характерно проявление в $\varepsilon(T)$ размытого аномального максимума в интервале $150-270^\circ$. Отжиг кристаллов на воздухе при температуре 450 , 600 и 750°C приводит к образованию дополнительной аномалии ε при 40°C , обусловленной дефектной поверхностью.

2) Повышенная плотность вакансий V_O и V_{Pb} , способных захватить электрон, в кристаллах ТС является причиной электронно-релаксационной поляризации, для которой характерны высокие значения ε и НЧ-дисперсия.

3) Термическое опустошение (гашение) ловушек захвата приводит к подавлению релаксационных процессов, следствием чего является резкое снижение ε и силы НЧ-дисперсии.

Список литературы

- [1] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. Атомиздат, М. (1972). 128 с.
- [2] K. Wojcik. *Ferroelectrics* **82**, 25 (1988).
- [3] X.H. Dai, Z. Li, X.Z. Xu, S.-K. Chan, D.I. Lam. *Ferroelectrics* **135**, 39 (1992).
- [4] O. Bidanlt, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaonmi, M. Maglion. *Phys. Rev. B* **49**, 7868 (1994).
- [5] Ю.Я. Томашпольский, Н.В. Садовская, О.Г. Горшков. Завод. лаб. Диагностика материалов **65**, 23 (1999).
- [6] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища шк., Киев (1980). 400 с.