

# Релаксационные процессы в параэлектрической фазе керамических оксидов со структурой перовскита

© Г.С. Григорян, А.М. Солодуха

Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

E-mail: asn2@yandex.ru

Методом импедансной спектроскопии исследованы твердые растворы перовскитовой керамики титанатов бария, стронция, свинца. Измерения проводились в диапазоне частот  $10^2 - 10^6$  Hz и температурном интервале от 20 до 450°C. Данные экспериментов были представлены дисперсией электрического модуля и сопоставлялись с результатами расчетов для различных механизмов недебаевской релаксации на основе эмпирических формул Гаврильяка–Негами и „универсального диэлектрического отклика“ Джоншера с целью определения более адекватного подхода. Рассчитаны значения энергии активации релаксационных процессов в параэлектрической фазе исследованных образцов.

PACS: 77.84.Dy, 77.82.Gm

Известно, что в перовскитовой керамике при температурах выше точки Кюри имеет место релаксация диэлектрической проницаемости для частот тестового сигнала до 1 MHz, что приводит к отклонению температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса. Механизм этого явления изучен не полностью. Можно предположить, что имеют место следующие процессы: движение кислородных вакансий; прыжковое перемещение квазисвободных носителей заряда, типичное для неупорядоченных сред; релаксация пространственного заряда, образованного накоплением носителей вблизи межзеренных границ [1,2]. Обобщенная формула для описания релаксационных процессов в комплексном виде для дисперсии диэлектрической проницаемости — формула Гаврильяка–Негами (Г–Н) — имеет вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^\gamma]^\delta}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость при  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $j$  — мнимая единица,  $\gamma$  и  $\delta$  являются параметрами. Формула носит обобщающий характер, так как при условии  $\gamma = \delta = 1$  получаем идеальный дебаевский отклик, при  $\delta = 1$  и  $\gamma < 1$  имеет место случай Коула–Коула (К–К), а при  $\gamma = 1$  и  $\delta < 1$  реализуется случай Дэвидсона–Коула (Д–К).

В то же время диэлектрическая релаксация во многих случаях подчиняется „универсальному диэлектрическому отклику“ Джоншера [3], исследовавшемуся в работах ряда авторов [4]. В этом случае рассматриваются „элементы постоянной фазы“ типа  $(i\omega\tau)^\nu$ , и выражение (1) преобразуется к виду

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + R(j\omega)}, \quad (2)$$

где параметр  $\nu < 1$  замещается показателями  $m < 1$  и  $n < 1$ , а функция  $R(j\omega)$  определяется следующими

выражениями:

а) для эквивалентной схемы с двумя параллельно соединенными элементами

$$R(j\omega) = (j\omega\tau_1)^m + (j\omega\tau_2)^n, \quad (3)$$

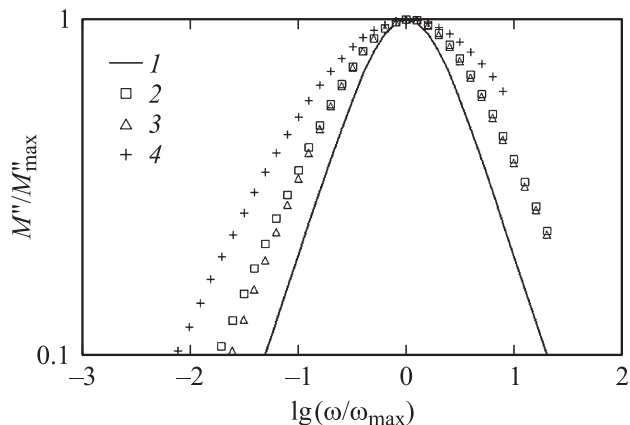
б) для эквивалентной схемы с двумя последовательно соединенными элементами

$$R(j\omega) = [j\omega(\tau_1)^{-m} + (j\omega\tau_2)^{-n}]^{-1}. \quad (4)$$

Характерной особенностью данного подхода является наличие двух времен релаксации, которые приводят к одному асимметричному пику диэлектрических потерь.

Нами были исследованы составы  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$ . Синтез образцов проводился по обычной керамической технологии. Исходным материалом служили порошки промышленного производства марки чда. Электроды для электрических измерений получали вжиганием серебряной пасты. Исследования диэлектрических свойств образцов диаметром 10 mm и толщиной 2 mm проводились с помощью прибора WK-4270. Напряженность тестового сигнала не превышала 1.5 V/cm. Исходные экспериментальные данные, выраженные через модуль импеданса образца  $Z$ , угол сдвига фаз между током и напряжением  $\varphi$  и циклическую частоту  $\omega$ , представлялись в комплексных плоскостях импеданса  $Z^*$ , адмиттанса  $Y^* = 1/Z^*$ , диэлектрического модуля  $M^* = Z^*j\omega C_0$  и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^* = 1/M^*$ , где  $C_0$  — геометрическая емкость образца.

Обработка данных на компьютере показала, что наиболее отчетливо релаксационные пики диэлектрических потерь выражены в представлении электрического модуля, что явилось основанием для трактовки данных именно через эту характеристику. На рис. 1 в безразмерных координатах представлены теоретические зависимости мнимой компоненты электрического модуля от частоты, приведенные к их значениям при частоте релаксации  $f_R$ . Расчеты проводились для следующих значений парамет-



**Рис. 1.** Теоретические зависимости приведенного значения мнимой части электрического модуля от приведенной частоты измерительного поля в двойном логарифмическом масштабе для модели Дебая (1) и эмпирических формул Коула–Коула (2), Дэвидсона–Коула (3) и Гаврильяка–Негами (4).

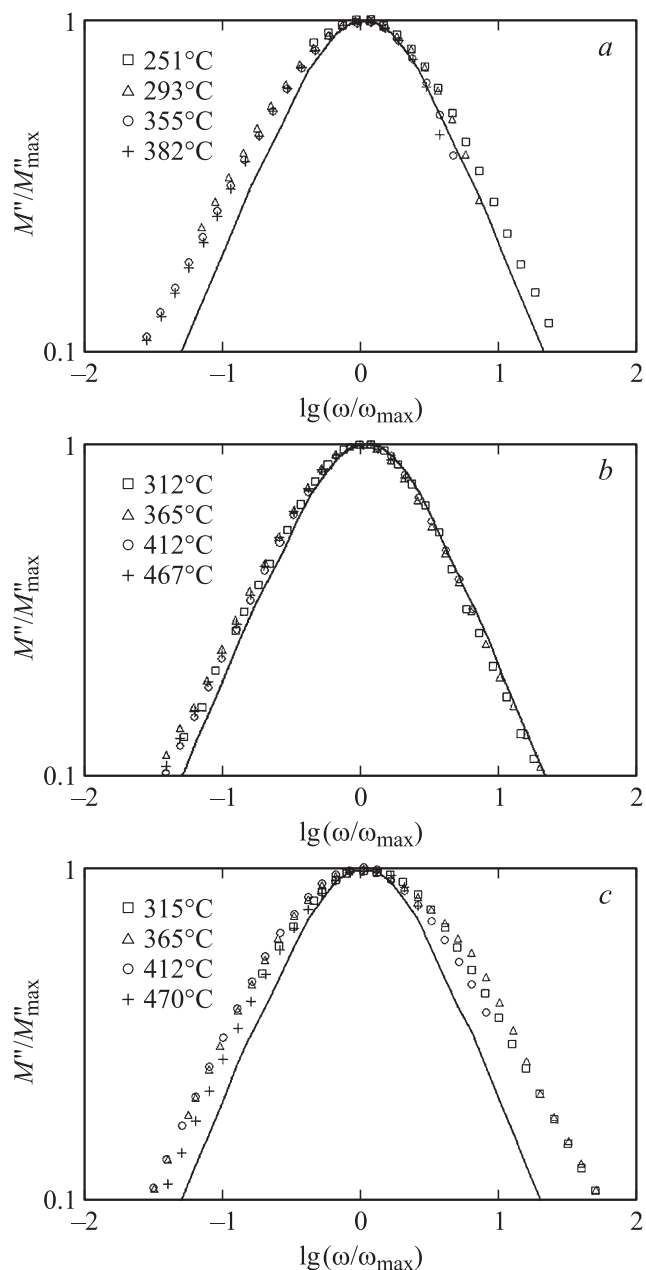
ров:  $\delta = \gamma = 0.8$  (Г–Н);  $\gamma = 1, \delta = 0.8$  (Д–К);  $\gamma = 0.8, \delta = 1$  (К–К) и для модели Дебая. Из рисунка видно, что все недебаевские варианты характеризуются более широким распределением, а высокочастотные крылья для случаев К–К и Д–К совпадают.

Для изученных нами составов можно отметить общую черту — дисперсия диэлектрических характеристик имеет место только в парафазе. Следовательно, в сегнетофазе преобладают свойства зерна, а вклад границ зерен незначителен. Это, однако, не относится к явлению электропроводности.

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости для трех образцов. Видно, что для исходного состава титаната бария максимум более широкий, а наклон низкочастотного крыла меньше, чем для высокочастотного, и не зависит от температуры. Высокочастотный участок практически параллелен дебаевской кривой и с ростом температуры приближается к ней. Для твердого раствора титаната бария–свинца картина противоположна — низкочастотный участок почти параллелен дебаевскому крылу и с ростом температуры к нему приближается. Высокочастотный участок имеет наклон несколько меньше дебаевского и не зависит от температуры. Что касается титаната бария–стронция, то из рисунка видно, что низкочастотное крыло отклоняется от дебаевского, а высокочастотное совпадает с ним. При этом температурный дрейф полностью отсутствует.

Анализируя графики рис. 1 и 2, легко заметить, что все экспериментальные кривые характеризуются нарушением симметрии кривой. Кроме того, для образцов  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$  не реализуется ни один из механизмов по формуле (1), поэтому мы использовали уравнение (3), которое дает лучший результат, чем уравнение (4). Только для  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ , видимо, возможен вариант Д–К.

На основе полученных данных для всех составов была проведена оценка значений энергии активации  $E_a$  процесса релаксации построением зависимостей частот максимумов мнимой части электрического модуля от температуры в координатах Аррениуса. Для составов  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$   $E_a$  составила 1.1, 0.95 и 1.3 eV соответственно, что дает возможность предположить связь процесса релаксации с кислородными



**Рис. 2.** Экспериментально полученные в параэлектрической фазе зависимости приведенного значения мнимой части электрического модуля от приведенной частоты измерительного поля в двойном логарифмическом масштабе для образцов сегнетокерамики составов  $\text{BaTiO}_3$  (a),  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$  (b) и  $\text{Ba}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$  (c). Сплошная кривая соответствует модели Дебая.

вакансиями. Предварительный расчет показателей степени для формулы Джоншера дал следующие результаты: для  $\text{BaTiO}_3$   $m = 0.7$ ,  $n = 1$ ; для  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$   $m = 0.87$ ,  $n = 1$ ; для  $\text{Ba}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{TiO}_3$  выбор возможного механизма требует более детального расчета по формулам (1) и (2).

## Список литературы

- [1] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikeeh, M. Belkaoumi, M. Maglione. *Phys. Rev. B* **49**, 7868 (1994).
- [2] J.-C. M'Peko. *J. Mater. Sci. Lett.* **19**, 1925 (2000).
- [3] A.K. Jonscher. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, R 57 (1999).
- [4] R.R. Nigmatullin, S.I. Osokin, G. Smith. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 3481 (2003).