

05

Аномалии диэлектрических свойств аморфного титаната свинца

© Л.Н. Коротков, С.А. Гриднев, А.А. Ходоров,
С.А. Константинов, С.В. Каширский

Воронежский государственный технический университет
E-mail: korotkov@nsl.vstu.ac.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2001 г.

Изучено влияние термической обработки, проводимой ниже температуры кристаллизации, на диэлектрические свойства аморфного титаната свинца, содержащего примесь кремния и полученного закалкой из расплава. Вблизи 200°C и вблизи температуры, соответствующей сегнетоэлектрическому фазовому переходу кристаллизованного материала (463°C), обнаружены аномалии диэлектрической проницаемости и потерь, форма и величина которых зависят от термической предыстории материала. Наблюдаемые особенности диэлектрических свойств связываются с присутствием реликтовых областей полярной фазы и их взаимодействием с подвижными носителями заряда.

Кристаллический титанат свинца (PbTiO_3) — хорошо известный сегнетоэлектрик со структурой перовскита, который благодаря своим уникальным физическим свойствам уже продолжительное время вызывает широкий научный и практический интерес [1,2]. Физические свойства моно- и поликристаллического титаната свинца весьма тщательно изучены [1,2], чего нельзя сказать об аморфной "модификации" данного вещества. К настоящему времени известно лишь весьма незначительное количество публикаций, касающихся исследований некристаллического PbTiO_3 . В связи с этим целью данной работы явилось изучение диэлектрических свойств аморфного титаната свинца и влияния на них термической предыстории.

Образцы для экспериментов получали в виде пластинок $\sim 3 \times 3 \times 0.2 \text{ mm}$ методом спинингования. Порошок синтезированного титаната свинца расплавляли в кварцевой ампуле при температуре около 1300°C, затем расплав выпрыскивали на быстровращающийся медный диск. Анализ химического состава, проведенный с использованием спектрального рентгеновского микроанализатора JXA-840, показал в полученных образцах присутствие кремния (около 6.85 at.%).

Рентгеноструктурный анализ, проведенный с использованием рентгеновского дифрактометра (CoK_α -излучение; монохроматор — графитовый), подтвердил аморфное состояние материала. Температура кристаллизации $T_{cr} \approx 590^\circ\text{C}$ была определена с помощью дифференциального термического анализа.

Для проведения диэлектрических измерений к поверхностям образцов прикладывали платиновые электроды. Образцы помещали в термостат, где температура изменялась от 20 до 662°C и контролировалась с погрешностью не более $\pm 1^\circ\text{C}$. Температурные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент комплексной диэлектрической проницаемости получены с использованием емкостного моста Е7-12 на частоте 1 МГц при амплитуде измерительного поля $\approx 0.25 \text{ В/см}$. Все измерения осуществляли в режиме нагрева со скоростью $\sim 2 \text{ К/мин}$. Особенностью эксперимента являлось то, что при каждом цикле измерений повышалась максимальная температура нагрева, по достижении которой осуществляли отжиг материала в воздушной среде в течение $\sim 8 \text{ ч}$.

Результаты измерений показаны на рис. 1, 2. На представленных зависимостях $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ можно выделить три области температур, различающиеся особенностями поведения обеих компонент диэлектрической проницаемости.

В пределах области I ($20 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$) происходит относительно слабое возрастание ϵ' и ϵ'' с повышением температуры. Термический отжиг обуславливает незначительное увеличение диэлектрической проницаемости и потерь в этом температурном интервале. В области II ($120 \leq T \leq 460^\circ\text{C}$) для всех кривых, исключая зависимости, полученные при первом нагреве, наблюдается существенное увеличение ϵ' с ростом температуры. Причем "темп" этого возрастания заметно усиливается после каждого цикла термической обработки.

На зависимостях $\epsilon''(T)$ в области II имеют место два максимума (рис. 2, кривые 2–7). Позиция первого ($\sim 200^\circ\text{C}$) слабо зависит от термической предыстории образца. тогда как положение и форма второго, существенно асимметричного максимума, наблюдаемого между 350 – 420°C , значительно изменяются после каждого измерительного цикла. Термообработка при $T < T_{cr}$ приводит к возрастанию обеих аномалий ϵ'' . В результате высокотемпературный максимум смещается влево и частично сливается с низкотемпературным. Вместе с тем его правый склон остается "прикрепленным" к строго определенной температуре (460°C), при которой зависимость $\epsilon''(T)$ проходит через резко

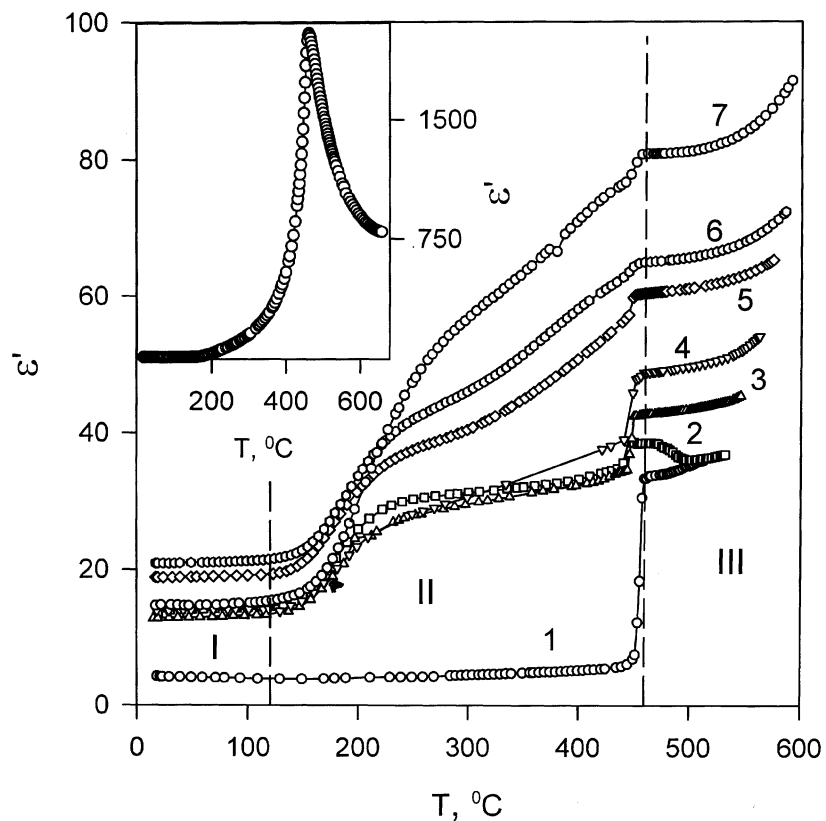


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' для аморфного титаната свинца: в исходном состоянии (1) и после термического отжига в течение ~ 8 h при температурах 513 (2), 532 (3), 544 (4), 563 (5), 575 (5), 587 (6) и 592 °C (7). На вставке — температурная зависимость ϵ' для кристаллизованного титаната свинца.

выраженный минимум. Отметим, что вблизи этой же температуры наблюдаются и аномалии на зависимостях $\epsilon'(T)$.

В области III ($T > 460$ °C) темп возрастания ϵ' с повышением температуры изменяется (рис. 1) и становится приблизительно одинако-

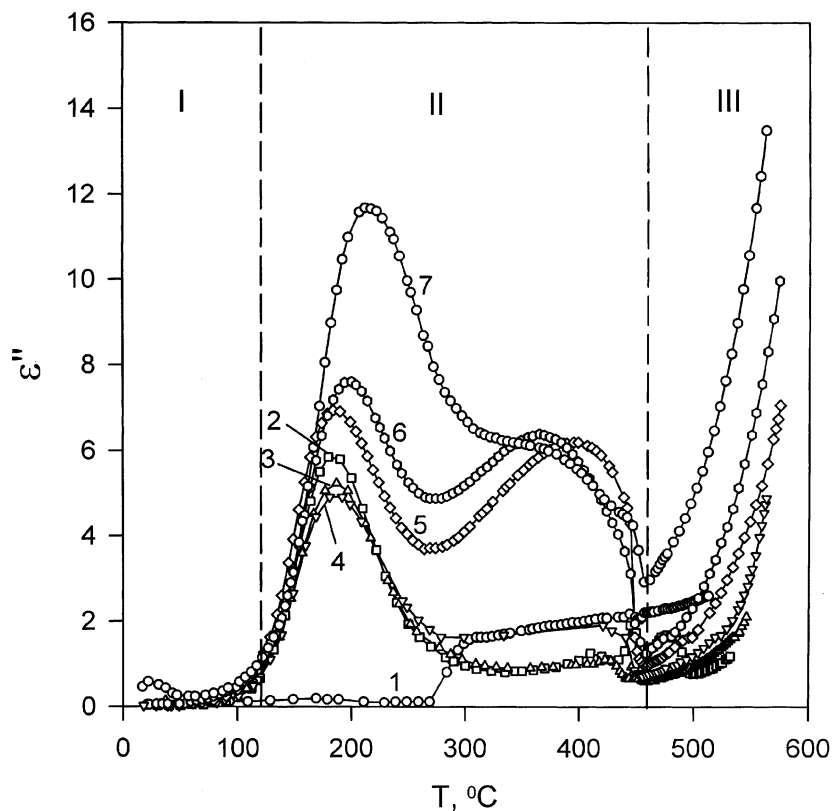


Рис. 2. Температурные зависимости ε'' для аморфного титаната свинца: в исходном состоянии (1) и после термического отжига в течение ~ 5 h при температурах 513 (2), 532 (3), 544 (4), 563 (5), 575 (5), 587 (6) и 592°C (7).

вым при всех измерениях вне зависимости от температуры отжига, при условии, что последняя не превышает T_{cr} .

Таким образом, можно констатировать, что для аморфного PbTiO_3 имеет место заметное различие в поведении зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ при температурах выше и ниже некоторой температуры T^* , совпадающей с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода (T_C)

в кристаллизованном материале (вставка к рис. 1). Очевидно, это различие связано с некоторыми внутренними перестройками в объекте исследования. Поэтому обсуждаемые аномалии на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в окрестностях T^* уместно связать с локальными структурными переходами в областях, в которых сохранилась реликтовая структура кристаллического PbTiO_3 . Согласно результатам исследований малогоугольного рассеивания рентгеновских лучей (SAXS) и исследования растянутой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) [3], такие области ($\sim 15 \text{ nm}$) действительно присутствуют в аморфном титанате свинца, полученном закалкой из расплава. Согласно [4], указанный размер приблизительно соответствует минимальной величине кристаллита PbTiO_3 ($\sim 10 \text{ nm}$), при которой ниже T_C еще имеет место переход в полярную фазу.

Вместе с тем вклад полярных областей в диэлектрическую проницаемость весьма невелик. Об этом свидетельствует невысокое в сравнении с кристаллическим образцом значение ε' , а также заметное различие формы диэлектрической аномалии в окрестностях T^* для образца в аморфном и кристаллическом состояниях (сравните, например, кривую 1 на рис. 1 и зависимость $\varepsilon'(T)$ на вставке к этому рисунку). Для аморфного образца имеет место скачкообразное возрастание ε' в окрестностях T^* , особенно отчетливо проявляющееся при первом цикле измерений. Для кристаллизованного — регистрируется характерный для собственного сегнетоэлектрического фазового перехода пик ε' .

Наблюдаемая в случае аморфного образца форма диэлектрической аномалии, по-видимому, обусловлена эффектом "выключения" внутреннего электрического поля вследствие исчезновения спонтанной поляризации в кристаллоподобных областях выше T^* . После каждого цикла измерений "скачок" ε' уменьшается, что естественно связать с усилением эффекта экранирования полярных областей подвижными носителями, концентрация которых, по-видимому, повышается вследствие термического отжига. На это указывает значительное возрастание электропроводности исследуемого материала после термической обработки [5]. Очевидно, что рост концентрации подвижных зарядов должен приводить к "общему" увеличению диэлектрической проницаемости и потере [6], что и в самом деле имеет место (смотрите рис. 1 и 2).

Вместе с тем, как упоминалось выше, темп возрастания ε' приобретает наибольшее значение в области II. Примечательно, что возрастание ε' здесь совпадает с максимумом ε'' вблизи 200°C . Аналогичный максимум

наблюдали ранее для монокристаллического титаната свинца [7]. Было показано, что его появление вызвано наличием слабо связанных электронов, локализованных на двухзарядовых центрах, которые опустошаются при нагреве выше $\sim 200^\circ\text{C}$.

Очевидно, подобная ситуация имеет место и в аморфном материала. В этом случае значительное возрастание концентрации носителей должно приводить к их накоплению вблизи полярных областей и экранированию последних. Причем возрастание диэлектрических потерь и смещение их максимума влево по оси температур после каждого цикла измерений объясняется уменьшением взаимодействия между полярными областями и подвижными носителями по мере достижения более сильного эффекта экранирования.

Таким образом, эксперимент выявил существенное влияние термической предыстории на диэлектрические свойства аморфного титаната свинца. Проведенный анализ показывает, что обнаруженные аномалии на температурных зависимостях действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости связаны с присутствием полярных областей и их взаимодействием с подвижными носителями заряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 99-02-17230.

Список литературы

- [1] *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
- [2] *Венецьев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 255 с.
- [3] *Nakamura T., Takashige M., Terauchi H.* et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 10. P1265–1273.
- [4] *Chattopadhyay S., Ayyub P., Palker V.R.* et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. N 18. P. 13 177–13 183.
- [5] *Korotkov L.N., Gridnev S.A., Konstantinov S.A.* et al. Dielectric permittivity and conductivity of the amorphous PbTiO_3 . Abstract Book of Third Seminar on Relaxor Ferroelectrics. Dubna, 2000. P. 44.
- [6] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [7] *Барабанова Л.А., Гавриляченко В.Г., Цихоцкий Е.С.* и др. // Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 190. С. 1612–1614.