

Влияние импульсного лазерного излучения на структуру и электрические свойства сегнетоэлектрической керамики

© Г.С. Григорян, А.М. Солодуха

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия
E-mail: asn2@yandex.ru

Методом импедансной спектроскопии исследованы керамические образцы титаната бария и твердого раствора титаната бария-стронция, подвергнутые воздействию импульсного лазерного излучения. Измерения проводились в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Hz и температурном интервале от 20 до 450°C. Данные экспериментов представлены дисперсией электрического модуля. Рассчитаны значения энергии активации релаксационных процессов в параэлектрической фазе. С помощью сканирующего электронного микроскопа получены снимки поверхности образцов и данные по элементному составу.

Оптические квантовые генераторы широко применяются в технологии и материаловедении. Изучение результатов физико-химических процессов, протекающих при воздействии лазерного излучения на сегнетоэлектрическую керамику, позволяет найти оптимальные режимы излучения и определить выбор материалов для дальнейшего эффективного применения.

В настоящей работе методом импедансной спектроскопии с помощью RLC-метра WK-4270 изучены электрические свойства керамических образцов титаната бария BaTiO_3 и твердых растворов титаната бария-стронция $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ в интервале температур 300–700 K и частотном диапазоне 0.1 kHz–1 MHz. После первичного измерения диэлектрических свойств образцов (таблеток диаметром 10 mm, толщиной 1.5 mm) электроды In–Ga удалялись, а образцы подвергались

импульсному воздействию излучения лазера ГОС-301 с длиной волны $1.06 \mu\text{m}$. При этом плотность мощности определялась по формуле [1]

$$P = \frac{QF^2}{\pi t R^2 (F - L)^2},$$

где Q — энергия импульса, t — время импульса, F — фокусное расстояние линзы, R — радиус линзы, L — расстояние между линзой и мишенью.

В нашем случае $t = 0.8 \text{ ms}$, $F = 1 \text{ m}$, $R = 3 \text{ cm}$, $L = 0.67 \text{ m}$, $Q = 250 \text{ J}$, что приводит к значению $P = 4.1 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$.

После лазерного воздействия на поверхность образцов вновь наносились электроды и проводились повторные измерения. Измерялись модуль импеданса $|Z|$ и угол сдвига фаз между его активными и реактивными

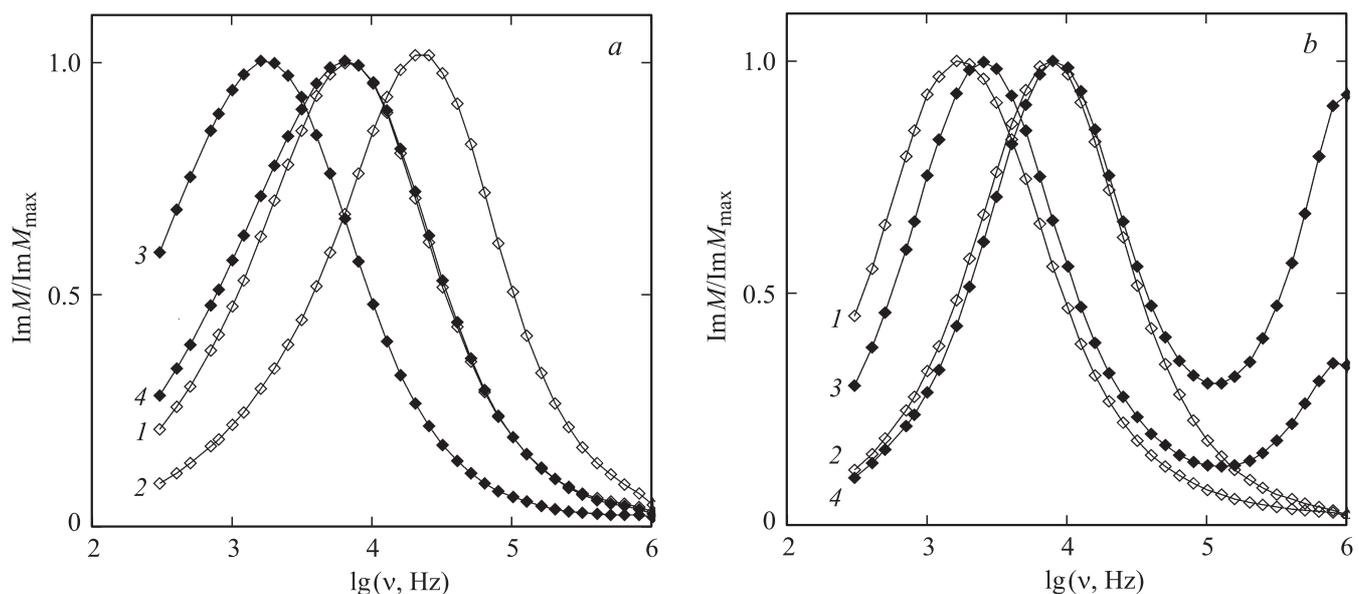


Рис. 1. Изотермы частотных зависимостей приведенных значений мнимой части электрического модуля для керамических образцов титаната бария (a) и твердого раствора титаната бария-стронция $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (b). 1, 3 — 500 K, 2, 4 — 530 K; 1, 2 — исходное состояние образцов, 3, 4 — после облучения.

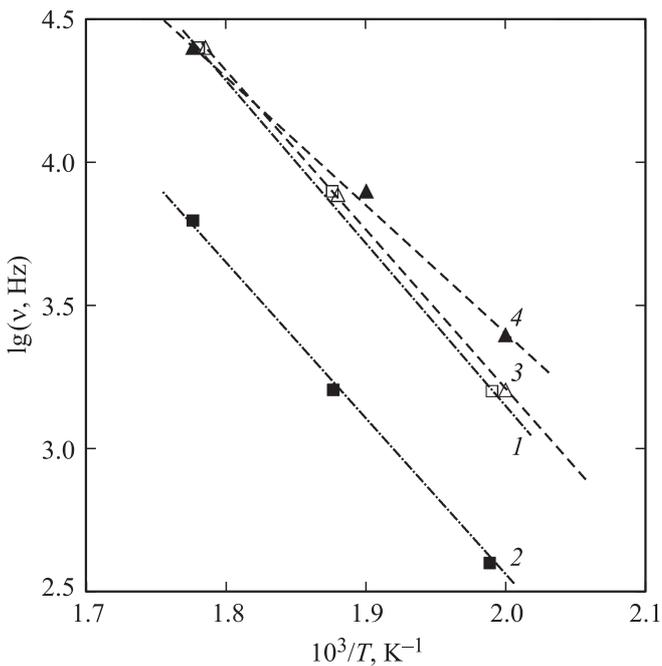


Рис. 2. Зависимости значений частот максимумов мнимой части электрического модуля от температуры в координатах Аррениуса для исследованных керамических образцов. 1, 2 — BaTiO_3 , 3, 4 — $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$; 1, 3 — исходное состояние образцов, 2, 4 — после облучения.

компонентами. В работе приводятся данные для электрического модуля M , который хорошо отражает релаксационные процессы в зернах керамики и выражается через импеданс следующим образом: $M = i\omega C_0 Z$, где i — мнимая единица, C_0 — геометрическая емкость, M, Z — комплексные величины.

Сначала рассмотрим влияние излучения на объемные свойства керамики. На рис. 1 показаны изотермы мнимой части электрического модуля до и после воздействия лазерного импульса на образцы для двух температур.

Анализ формы кривых показал, что для BaTiO_3 максимум расширен по сравнению с дебаевским и симметрия немного нарушена, т.е. форма максимума ближе к кривой Дэвидсона–Коула [2]. После облучения ширина максимумов увеличивается, и они сдвигаются в сторону низких частот.

Для $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ форма зависимости $\text{Im}M$ от частоты близка к дебаевской с небольшим отклонением от симметрии. Облучение не приводит к изменениям формы, но наблюдается появление нового механизма релаксации около 2 МГц. Аналогичное поведение для этих образцов наблюдалось после обычной термической закалки, т.е. когда они выдерживались при температуре 1000°C в течение часа и резко охлаждались до комнатной температуры [3]. Это обстоятельство указывает на то, что переход энергии излучения во внутреннюю энергию образца увеличивает температуру последне-

го на несколько сотен градусов при температурном градиенте от тыльной к лицевой грани, обращенной к источнику излучения [4]. Появление новой группы релаксаторов, по-видимому, связано с образованием дополнительных слоев на границах зерен.

Значения частот ν , при которых $\text{Im}M$ достигает максимума, позволяют провести оценку величины энергии активации E , если имеет место аррениусовский характер зависимости времени релаксации τ от температуры T ($\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, $\nu = 1/2\pi\tau$). Эти данные представлены на рис. 2. Было установлено, что до и после облучения для образцов BaTiO_3 величина E не изменяется в пределах погрешности измерений (± 0.02 eV) и равна 1.12 eV, а для $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ E уменьшается от 1.32 до 0.98 eV.

Исследование поверхности образцов, проведенное с помощью электронного сканирующего микроскопа

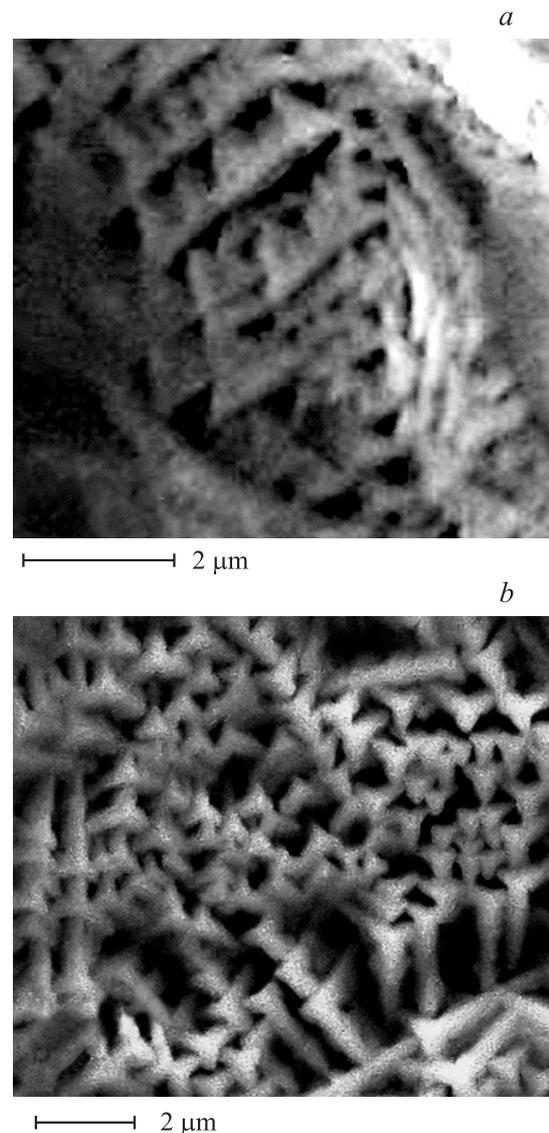


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов после облучения. а — BaTiO_3 , б — $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$.

JSM-6380 LV, показало наличие большого числа капле-видных образований размером около $100\ \mu\text{m}$ с кратерами диаметром около $8\ \mu\text{m}$. Вблизи последних проявляется характерная текстура (рис. 3), заметно различающаяся для исследуемых составов. Для BaTiO_3 на таких участках отношения концентрации N атомов отклоняются от исходных. Так, $N_{\text{Ba}}/N_{\text{Ti}} = 0.83$, в то время как для необлученных участков это отношение близко к единице. Для $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ также имеют место изменения: $N_{\text{Ba}}/N_{\text{Sr}} = 1.06$, что почти в 2 раза меньше, чем для необлученных участков, а $(N_{\text{Ba}} + N_{\text{Sr}})/N_{\text{Ti}} = 0.93$, тогда как изначально это отношение было равно 1.

По-видимому, неоднородность плотности энергии излучения вызывает локальный нагрев, приводящий к перекристаллизации материала в неравновесных условиях. Такие изменения структуры могут играть решающую роль для модификации свойств тонкопленочных объектов с кристаллической решеткой типа перовскита.

Список литературы

- [1] Лазеры в технологии / Под ред. М.Ф. Стельмаха. Энергия, М. (1975). 216 с.
- [2] В.А. Стефанович, М.Д. Глинчук, Б. Хилчер, Е.В. Кириченко. ФТТ **44**, 906 (2002).
- [3] Г.С. Григорян, А.М. Солодуха. Тез. докл. XXII Междунар. научн. конф. „Релаксационные явления в твердых телах“. Воронеж (2010). С. 89.
- [4] M. Musella, H.R. Tschudi. Int. J. Thermophys. **26**, 981 (2005).