

05

Диэлектрический отклик и механизмы проводимости в сегнетоэлектрической керамике феррониобата свинца

© О.В. Малышкина, Е.В. Барабанова, Н.Д. Гаврилова,
А.М. Лотонов

Тверской государственный университет
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2007 г.

Показано, что в области низких частот керамика феррониобата свинца (PFN) проявляет свойства сегнетоэлектриков-релаксоров. Проведен анализ предположительных механизмов проводимости, существующих в керамике PFN.

PACS: 77.84.Dy

Свинецсодержащие сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом широко применяются в качестве материалов для многослойных конденсаторов, что обусловлено наличием у них высоких значений пробивных полей и диэлектрических постоянных. Керамика феррониобата свинца Pb_2FeNbO_6 (PFN) является представителем этого класса сегнетоэлектриков, но в отличие от большинства подобных керамик у нее не обнаружено релаксорных свойств (т.е. зависимость положения максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости от частоты) [1,3].

В настоящей работе проведено исследование комплексной диэлектрической проницаемости нестехиометрических составов керамик PFN в диапазоне частот от 0.1 до 10^6 Hz. Область Кюри этих материалов лежит в интервале температур 85–115°C. Измерения проводились на многомодульной измерительной системе, предназначенной для спектроскопии диэлектрических свойств (Novocontrol). В процессе измерения образец обдувался потоком азота заданной температуры.

В результате экспериментов установлено, что дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых составов не имеют привычного максимума на частотной зависимости ϵ'' , это

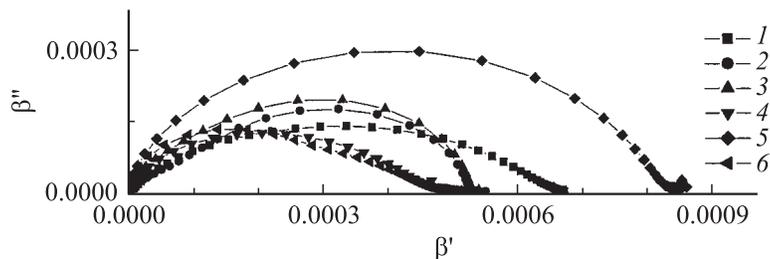


Рис. 1. Диаграммы „электрического модуля“ для неотожженных образцов керамики: 1 — $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$; 2 — $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1.05}\text{Nb}_1\text{O}_6$; 3 — $\text{Pb}_{2.1}\text{Fe}_{1.05}\text{Nb}_1\text{O}_6$; 4 — $\text{Pb}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{1.05}\text{O}_6$; 5 — $\text{Pb}_2\text{Fe}_{1.05}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_6$; 6 — $\text{Pb}_{2.2}\text{Fe}_1\text{Nb}_{1.1}\text{O}_6$.

свидетельствует об особенностях в поведении проводимости этих материалов. Диаграмма дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\epsilon')$ носит частично линейный характер, что не соответствует диаграммам теорий Дебая, Коула–Коула и Гавриляка–Негами. Поэтому нами использован эмпирический расчетный прием [4,5], основанный на введении величин, обратных компонентам комплексной диэлектрической проницаемости, называемых „электрическим модулем“. На рис. 1 представлены диаграммы дисперсии „электрического модуля“ для образцов стехиометрического (кривая 1) и нестехиометрических составов (кривые 2–6) керамики PFN.

Температурные исследования комплексной диэлектрической проницаемости образца PFN показали, что релаксорные свойства отсутствуют только на высоких частотах. Так, при измерениях на частотах ниже 250 Hz максимум снижается в область низких температур, а при частотах ниже 3 Hz после максимума наблюдается только незначительное уменьшение, а затем дальнейшее увеличение диэлектрической проницаемости с ростом температуры (рис. 2).

Значения проводимости, полученные нами в процессе измерений, лежат в интервале 10^{-2} – $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, т.е. между значениями проводимости, характерными для диэлектриков и полупроводников. О большом значении проводимости свидетельствует и тот факт, что при исследовании петель диэлектрического гистерезиса по стандартной методике (схема Сойера–Тауэра) на частоте 50 Hz наблюдался эллипс потерь.

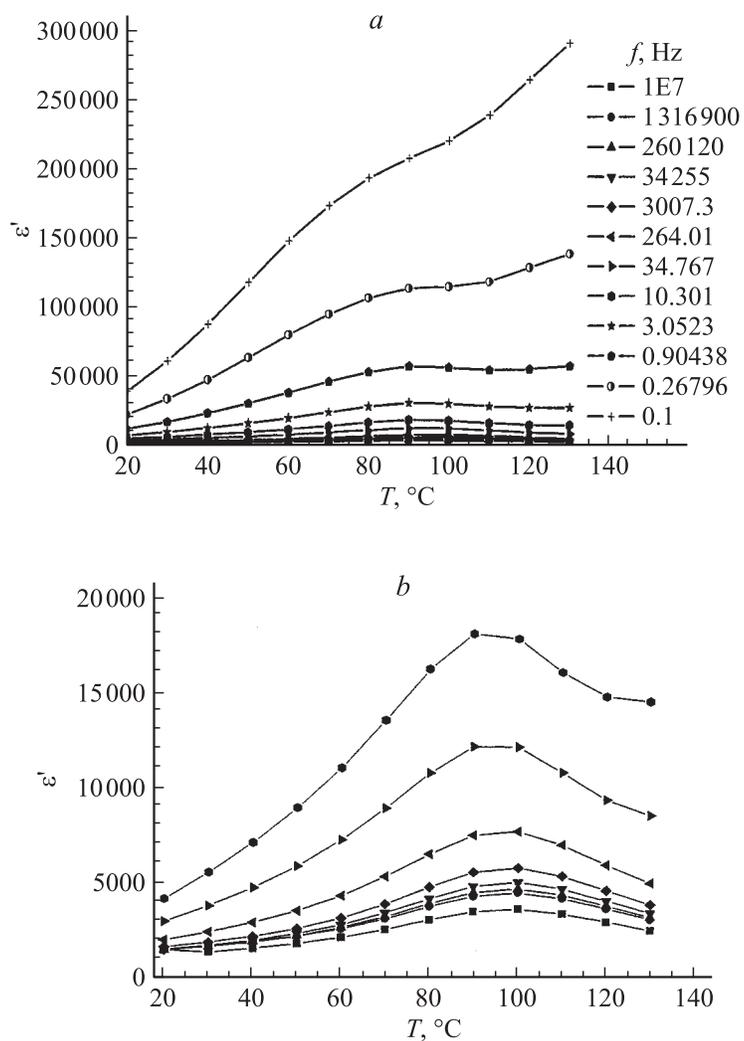


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости неотожженного стехиометрического состава PFN.

Для всех исследуемых образцов имел место рост проводимости с увеличением частоты. Обычно это свидетельствует о ее ионном прыжковом характере [6,7]. В области низких частот преобладает вклад процессов поляризации. Движение носителей заряда в постоянном поле ограничено потенциальными барьерами и дефектами структуры. При повышении частоты заряженные частицы не успевают перейти из одного положения равновесия в другое и начинают вносить свой вклад в диэлектрический отклик системы, который выражается в росте проводимости с увеличением частоты.

Для более детального анализа типа проводимости мы применили методику Йоншира (Jonscher A.K.) [2], согласно которой наблюдаемое нами поведение комплексной диэлектрической проницаемости подчиняется фрактально-степенному закону:

$$\varepsilon'' \sim \omega^{-n}. \quad (1)$$

Мы рассчитывали показатель степени $\omega - n$. Для всех исследованных образцов керамики PFN степенной параметр n принимает разные значения в зависимости от частоты. А значит, и тип проводимости зависит от частоты измерения. Так, на низких частотах ($10^{-1} - 10^3$ Hz) рассчитанное значение $n = 0.6$, т.е. в данной области частот, скорее всего, наблюдается механизм ионного дрейфа. Напротив, в области высоких частот ($10^5 - 10^6$ Hz) $n = 0.35$, что, вероятно, соответствует слабой диффузии ионов.

С ростом температуры степенной параметр в этих частотных диапазонах также ведет себя по-разному (рис. 3).

Как видно из графиков, на низких частотах значение n растет во всей области температур и особенно интенсивно после прохождения точки Кюри (стремится к 1). Ростом n после прохождения области Кюри можно объяснить возрастание значения действительной части диэлектрической проницаемости после прохождения ею максимума, который соответствует температуре Кюри.

Противоположная картина наблюдается на высоких частотах. Здесь температурная зависимость значения степенного параметра n имеет локальный максимум при 40°C и минимум в точке фазового перехода, после чего начинается его рост. Наличие максимума, сдвинутого в область полярной фазы, неоднократно наблюдалось у сегнетоэлектриков различного типа и связывалось с присутствием в структуре неупорядоченных элементов.

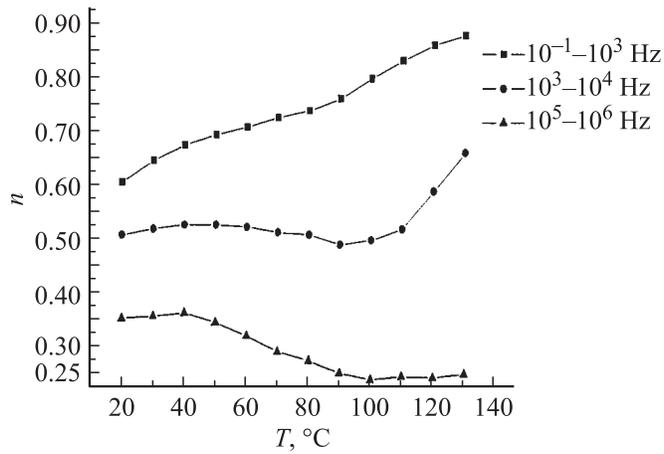


Рис. 3. Температурная зависимость степенного параметра n на разных частотах.

Для всех частот на графиках зависимости $n(T)$ область Кюри четко прослеживается: наблюдается либо минимум, либо точка перегиба кривой. Это связано с перестройкой структуры в данной температурной области.

В области средних частот вид зависимости $n(T)$ такой же, как на высоких частотах, т.е. кривая имеет максимум и минимум (рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод: для данных образцов происходит плавное перекрытие одного механизма диэлектрического отклика другим при изменении частот и температур. Это указывает на отсутствие одиночных механизмов, доминирующих в отклике реальных материалов, и неизбежность перехода к фрактально-степенным критериям (метод Йоншера (Jonscher A.K.)), которые позволяют очертить группу преобладающих физических механизмов. В нашем случае численные параметры, характеризующие собственные колебательные свойства среды, можно устанавливать посредством эмпирического расчетного приема, а определять механизмы диэлектрического отклика — по модели Йоншера (Jonscher A.K.). Использование этих двух подходов не несет в себе противоречия. Анализ частотных свойств по Йоншеру (Jonscher A.K.) слишком усложнен, хотя результат определения характеристических параметров практически тот же самый, что и посредством эмпириче-

ского расчетного приема. В целом эти методы можно рассматривать как взаимодополняющие.

Работа выполнена при поддержке программы Минобразования РНП 2.1.1.3674.

Список литературы

- [1] *Исупов В.А., Агроновская А.И., Хучуа Н.П.* // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1960. Т. 24. С. 1271.
- [2] *Jonscher A.K.* Universal relaxation law. London: Chelsea Dielectrics Press, 1996.
- [3] *Raymond O., Font R., Suarz-Almodovar N., Siqueiros J.M.* // Journal of Applied Physics. 2005. V. 97. P. 084107-1.
- [4] *Галиярова Н.М.* // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь, 1991. С. 98.
- [5] *Гаврилова Н.Д., Железняк А.А., Лотонов А.М., Новик В.К.* // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь, 2002. С. 15–26.
- [6] *Брадулина Л.Г., Гаврилова Н.Д., Выгодский Я.С., Матиева А.М.* // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь, 2002. С. 45–52.
- [7] *Лотонов А.М., Кирпичникова Л.Ф., Гаврилова Н.Д.* // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Тверь, 2002. С. 26–33.