

УДК 537.266.33

П.В. Бондаренко, А.И. Бурханов, И.П. Раевский**ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
В КЕРАМИКЕ $0,9\text{NaNbO}_3\text{-}0,1\text{Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$**

Исследован характер диэлектрического старения и сопровождающих его эффектов долговременной релаксации поляризации (эффекты диэлектрической температурной памяти) при различной предыстории керамики $0,9\text{NaNbO}_3\text{-}0,1\text{Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$, в которой в широком интервале температур могут сосуществовать сегнето- и антисегнетоэлектрические фазы. Интерпретация установленных особенностей поведения диэлектрического отклика проводилась в рамках предположения о возникновении в области температур $T < T_m$ метастабильного состояния, когда в некоторой части объема образца неполярная фаза «замораживалась» дефектами структуры.

The character of dielectric aging and accompanying effects, of long-term relaxation of polarization (effects of dielectric temperature memory) of ceramics $0.9\text{NaNbO}_3\text{-}0.1\text{Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$, in which in a wide interval of temperatures can coexist ferroelectric and antiferroelectric phases were investigated at various. The interpretation of the established features of dielectric behavior of the response was carried out within the framework of the assumption of metastable state occurrence in the field of temperatures $T < T_m$, where in some part of volume of the sample the nonpolar phase “was frozen” by defects of structure.

Известно [1], что в системе $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$ имеет место размытый фазовый переход, который может быть отнесен к фазовому переходу первого рода. Об этом, в частности, свидетельствует большой ($\Delta T \sim 100^\circ\text{C}$) температурный гистерезис $\varepsilon'(T)$ отмечаемый в [1] при изучении диэлектрического отклика $0,9\text{NaNbO}_3\text{-}0,1\text{Gd}_{1/3}\text{NbO}_3$ (NNG10).

Значительный температурный гистерезис и существенно размытый фазовый переход наблюдается, как правило, в неупорядоченных системах — релаксорах, где проявляются долговременные процессы релаксации поляризации. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование особенностей медленных процессов, связанных с релаксацией поляризации для систем с размытым фазовым переходом NNGx, в которых сосуществуют сегнето- и антисегнетоэлектрическая фазы.

Керамика NNG10 получена твердофазным синтезом с последующим горячим прессованием. Electrodes нанесены на исследуемый образец методом вжигания серебряной пасты.

Измерения действительной $\varepsilon'(T)$ и мнимой $\varepsilon''(T)$ частей диэлектрической проницаемости на частотах 1, 10, 100, 1000 Гц осуществлялись с использованием мостовых схем измерений в слабых полях [2]. В данном случае измерительное поле не превышало 1 В/см.

Рис. 1 иллюстрирует поведение диэлектрического отклика в NNG10 в режиме нагрева с последующим охлаждением. Видно, что ширина температурного гистерезиса ΔT составляет более 100°C на всех частотах, и вследствие этого наблюдается существенная разница в значениях ε' для обратного (охлаждения) и прямого (нагрева) хода. Максимальное значение Δ' приходится на область температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_m \sim 100^\circ\text{C}$, для режима охлаждения. При этом видно, что с понижением частоты при $T > T_m$ проявляется высокотемпературная релаксация поляризации,

выраженная в существенном росте ϵ' на 1 и 10 Гц. Причиной данной релаксации могут являться, например, вакансии кислорода, что характерно для оксидных керамик.

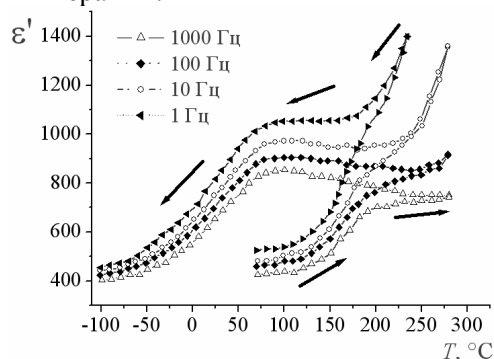


Рис. 1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на различных частотах в NNG10 в режиме нагрева и охлаждения

В области T_m и ниже, основной вклад в диэлектрический отклик в НЧ и ИНЧ диапазоне для данной системы, вероятней всего, обуславливается релаксацией различных фазовых границ между полярной и неполярной фазами, а также полярной и антиполярной фазами, т.к. в NNG10 имеет место и антисегнетоэлектрическая составляющая [1].

На рис. 2 представлено поведение временных зависимостей диэлектрической проницаемости в NNG10 после охлаждения образца от $T > T_m$ к $T_i = 50$ °C. Видно, что начиная с некоторого времени, спад $\epsilon'(t)$ с течением времени хорошо описывается логарифмической зависимостью $\epsilon'(t) = A - B(\nu, T) \lg(t/t_0)$, где $B(\nu, T)$ — аппроксимационный параметр, характеризующий скорость диэлектрического «старения» и зависящий от частоты и температуры T ; A — экстраполяционный параметр, который численно равен значению $\epsilon'(t = 0)$. По пересечению экстраполированных зависимостей $\epsilon'[\lg(t/t_0)]$ проведена оценка времени релаксации τ (ее также можно назвать временем замораживания (выключения) отмеченных выше релаксаторов).

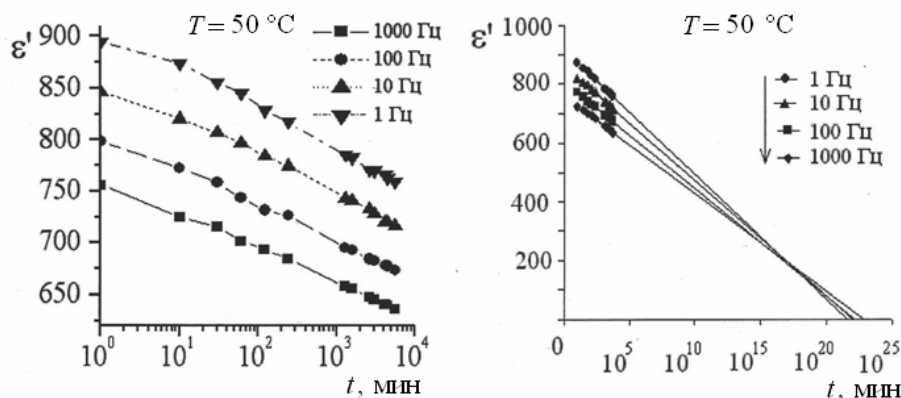


Рис. 2. Временные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на различных частотах для образца NNG10 при $T_i = 50$ °C и их экстраполяция согласно логарифмическому закону (режим: нагрев выше T_m — охлаждение до T_i и стабилизация)

В результате исследования временной зависимости диэлектрической проницаемости в NNG10 мы обнаружили некоторую особенность поведения диэлектрического старения от способа подхода к точке стабилизации (старения) температуры.

На рис. 3 представлены временные зависимости $\epsilon'(t)$ для двух режимов. Рис. 3, а иллюстрирует поведение кривых $\epsilon'(t)$, которые получены при режиме, указанном выше, т.е. исследуемый образец предварительно нагревали до 230 °С от комнатной температуры с последующим охлаждением до $T_i=63$ °С и выдерживали при данной температуре в течение 5510 мин (первый режим).

На рис. 3, б приведены результаты измерений, полученные при подходе к температурной точке «снизу». В данном случае предварительно производился нагрев образца от комнатной

температуры до 230 °С, с последующим охлаждением до -100 °С и затем нагрев его до $T_i = 63$ °С, где эта температура стабилизировалась в течение 11400 мин (второй режим).

Из рис. 3 следует, что в случае второго режима (б) практически не наблюдается характерный спад ϵ' в течение продолжительного времени на частоте 1000 Гц, по сравнению с первым режимом (а). Лишь тот факт, что на частотах 1 и 10 Гц происходят более заметные изменения $\epsilon'(t)$, может указывать на процессы, связанные с релаксацией объемного заряда образца, а не с теми объектами, которые определяют долговременную релаксацию поляризации в области фазового перехода (фазовые и доменные границы).

Вследствие долговременной релаксации в неупорядоченных сегнетоэлектриках (релаксорах) присутствует так называемый эффект памяти (например, эффект термической памяти — ЭТП) [3, 4, 5]. В релаксорных сегнетоэлектриках ЭТП характеризуется появлением аномалии в зависимости $\epsilon'(T)$ в виде локального минимума в области температуры старения T_i . В настоящей работе исследование этих эффектов в системе NNG10, которая содержит не только

Рис. 3. Временные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на различных частотах для образца NNG10 для двух режимов: а — нагрев выше T_m — охлаждение до $T_i = 63$ °С и стабилизация; б — нагрев выше T_m — охлаждение до $T = -100$ °С — нагрев до $T_i = 63$ °С и стабилизация

сегнетоэлектрическую фазу, но антисегнетоэлектрическую, проводились по той же схеме, как и в СЭ релаксорах, т.е. после длительной выдержки образца при заданной температуре диэлектрический отклик измерялся сначала в режиме охлаждения (до $T < T_i$), а затем в нагреве (до $T > T_i$). Рис. 4 иллюстрирует поведение температурной зависимости $\epsilon'(T)$ в области температуры выдерживания $T_i = 63$ °С для двух режимов измерений. При этом первый режим выполнялся как без смещающего поля E_0 на образце, так и при $E_0 = 4$ кВ/см.

Из рис. 4 видно, что температурный гистерезис частных циклов $\varepsilon'(T)$ выражен только в случае первого режима. Вероятнее всего, это связано с тем, что при подходе к температурной точке $T_i = 63^\circ\text{C}$ «сверху» (т.е. через T_m , когда фазовый переход уже начался) образуется гетерофазная структура (в данном случае смесь неполярной и антисегнетоэлектрической фазы). В этом случае наличие большой концентрации фазовых границ обуславливает заметный вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* в исследованном диапазоне частот. Тогда вследствие диффузии дефектов (например, кислородных вакансий) к фазовым границам и накоплении таких дефектов до критической концентрации фазовые границы пиннингуются, т.е. выключаются из процесса диэлектрической релаксации (рис. 3, а). В то же время при фиксации температуры T_i уменьшение ε' может быть вызвано и тем, что при стабилизации температуры в области гистерезиса имеет место кинетический фазовый переход из неполярной в антисегнетоэлектрическую фазу. Это также приводит к уменьшению концентрации фазовых границ, а значит и значений ε' . Однако во втором случае отмеченный выше пиннинг фазовых границ на дефектах может приводить к тому, что кинетический фазовый переход «останавливается» и возникает метастабильное состояние, когда в некоторой части объема образца «замораживается» неполярная фаза.



Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ в NNG10 после выдержки образца при $T_i = 63^\circ\text{C}$ для двух температурных режимов, при наличии и отсутствии смещающего поля $E_ = 4\text{ кВ/см}$ на образце. Частота измерительного поля $\nu = 1\text{ кГц}$

Следствием возникновения подобного метастабильного состояния может являться поведение частных циклов температурной зависимости $\varepsilon'(T)$ при первом типе режима. Так, из рис. 4 видно, что у кривой $\varepsilon'(T)$, полученной в ходе выполнения первого режима, наблюдается излом на зависимости $\varepsilon'(T)$ в области T_i . В то же время для кривой $\varepsilon'(T)$, полученной при выполнении второго режима, имеет место практически монотонное увеличение ε' при нагреве образца во всей температурной области. Образование такого рода аномалии (излома) на зависимости $\varepsilon'(T)$ в области T_i в случае первого режима может характеризовать особенность проявления эффекта термической памяти в NNG10. Эта особенность связана с тем, что в отличие от образования локального минимума $\varepsilon'(T)$ при T_i в сегнетоэлектриках-релаксорах, здесь наблюдается увеличение значений $\varepsilon'(T)$ в режиме нагрева при подходе к температуре старения T_i (рис. 4 — первый режим). Такой характер проявления ЭТП в NNG10 позволяет

связать его с эволюцией фазового состояния материала, когда температурное старение фиксировалось после охлаждения образца. Предполагая, что в некотором объеме образца стабилизируется неполярная фаза, то после циклирования температуры (охлаждение — нагрев), наблюдаемое увеличение $\epsilon'(T)$ в режиме нагрева в области T_i , вероятно, обуславливается активацией (депиннингом) фазовых границ и, следовательно, продолжением того фазового перехода, когда ранее «замороженная» дефектами неполярная фаза превращается в антисегнетоэлектрическую фазу. Таким образом, в некотором объеме образца в ограниченном интервале температур происходит, как бы, «обратный» (для режима нагрева) фазовый переход. Это согласуется и с тем, что при превышении температуры выдержки T_i кривая $\epsilon'(T)$ вначале выходит на плато и лишь затем практически совпадает с ходом кривой для образца, который не выдерживался длительное время при некоторой температуре в области размытого фазового перехода (рис. 1). В пользу предположения о возможности такого фазового перехода из неполярной в антисегнетоэлектрическую фазу служит и поведение диэлектрического отклика при приложении к образцу смещающего поля E_+ . В этом случае излом кривой $\epsilon'(T)$ наблюдается при более низкой температуре, чем при нулевом смещающем поле, т.е. также, как это происходит, например, в классическом антисегнетоэлектрике PbZrO_3 , где T_c понижается с приложением к образцу E_+ [6].

В случае второго режима (подход к T_i «снизу») ни долговременной релаксации, ни сопровождающих ее эффектов памяти не наблюдается, так как при аномально большом температурном гистерезисе фазового перехода в NNG10 данный материал в основном еще находится в одной фазе. Отсюда следует, что концентрация таких релаксаторов, как фазовые границы или нанодомены различных фаз, является достаточно низкой, чтобы заметно выразиться в диэлектрическом отклике материала

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Diffuse first-order phase transition in $\text{NaNbO}_3\text{:Gd}$ / I.P. Raevsky, S.I. Raevskaya, S.A. Prosandeev et al. // *J. Phys. : Condens. Matter*. 2004. 16. L221—L226.
2. ASTM-D 150-70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе // Сборник стандартов США. М., 1979. С. 188—207 / ЦИОНТ ПИК ВИНТИ. № 25.
3. *Jamet J.P.* Memory effect in thiourea: $\text{SC}(\text{ND}_2)_2$ / J.P. Jamet, P.Lederer // *Ferroelec. Lett. Sci.* 1984. V. 1. N 5—6. P. 139—142.
4. *Burkhanov A.L.* Aging and after-effects in PLZT — $x/65/35$ ferroelectric ceramics / A.L. Burkhanov, A.V. Shilnikov, A. Sternberg // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 39—43.
5. *Бурханов А.И.* Влияние внешних воздействий на релаксационные явления в монокристалле $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / А.И. Бурханов, А.В. Шильников, Р.Э. Узаков // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 6. С. 1069—1075.
6. *Лайнс М.* Сегнетоэлектрические и родственные материалы / М. Лайнс, А. Глас // М., 1981. 316 с.

© Бондаренко П.В., Бурханов А.И., Раевский И.П., 2008

Поступила в редакцию
в январе 2007 г.