

УДК 538.956

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$

© 2019 г. Н. А. Толстых^{1, *}, А. И. Бочаров¹, М. В. Хахленков¹, А. А. Камынин²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²“Нововоронежская атомная станция” филиал Акционерного общества “Российский концерн
по производству электрической и тепловой энергии на атомных станциях”, Нововоронеж, Россия

*E-mail: mad_nik@bk.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

По керамической технологии получены образцы нового слоистого перовскита $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0-0.8$). Исследованы их диэлектрические свойства на частотах 25 Гц–1 МГц в широком температурном диапазоне. Установлено, что в области сегнетоэлектрического фазового перехода возникает поляризационный шум типа $1/f^\alpha$. Анализ температурной зависимости параметра α выявил особенность при температуре вблизи температуры Кюри, величина которой зависит от концентрации Та.

DOI: 10.1134/S036767651909028X

Многие сегнетоэлектрики отличаются большой диэлектрической проницаемостью, высоким пьезоэлектрическим модулем, выраженными электрооптическими, фоторефракционными и пироэлектрическими свойствами и поэтому широко используются во многих областях современной техники. В настоящее время особое внимание уделяется слоистым перовскитоподобным соединениям и твердым растворам на их основе. Образую непрерывный ряд твердых растворов, представители слоистых сегнетоэлектриков (СЭ) являются эффективными функциональными материалами с широко варьируемыми характеристиками. Наибольший интерес представляют собой слоистые СЭ со структурой фаз Ауривиллиуса (ФА) [1–3] из-за перспектив их практического использования в качестве элементов устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти, ионных проводников, электролюминесцентных тонких пленок [4]. Такая широкая область потенциального применения ФА связана с набором физических характеристик этих соединений, зачастую уникальных. Поэтому целью данной работы является получение и исследование диэлектрических свойств нового слоистого перовскитоподобного соединения $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0-0.8$) со структурой ФА в широких интервалах температур и частот.

Исследуемые соединения с общей формулой $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$ ($x = 0-0.8$) были получены

по двухстадийной керамической технологии [5]. В качестве исходных компонентов были использованы SrCO_3 (0.98); Bi_2O_3 (0.9999); TiO_2 (0.984); Ta_2O_5 (0.99). Рентгеноструктурный анализ образцов был проведен на дифрактометре Bruker Phaser D2 (CuK_α -излучение) при комнатной температуре. Из результатов анализа следует, что все образцы принадлежат орторомбической пространственной группе симметрии $F2mm$ и являются однофазными. Объем элементарной ячейки $V_0 \sim 1.47 \text{ нм}^3$ для всех полученных образцов.

Для исследования диэлектрических свойств полученных керамик на образцы в форме дисков наносили электроды методом вжигания серебряной пасты. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon - i\epsilon''$ проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частотах $f = 25 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$.

Для всех составов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости (ϵ) при температуре T_m наблюдаются пики, которые уширяются и смещаются в низкотемпературном направлении с увеличением концентрации x (рис. 1). Форма пиков и их величина говорят в пользу того, что они обусловлены СЭ фазовым переходом. Температура T_m линейно понижается с ростом концентрации тантала (вставка на рис. 1) со скоростью $\gamma = dT_m/dx \approx 437.5 \text{ град/моль}$.

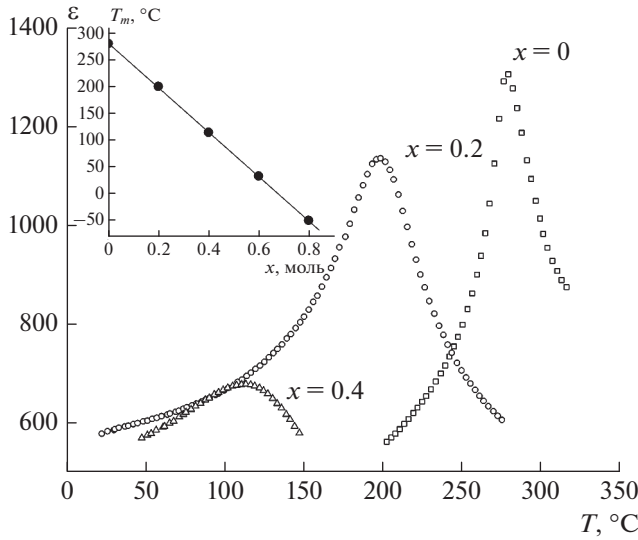


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ^{-1} для образцов $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$ с $x = 0, 0.2, 0.4$. На вставке – концентрационная зависимость T_m .

Зависимости $\epsilon(T)$ вблизи T_m следуют закону Кюри–Вейсса [6]:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + C_W / (T - T_{CW}), \quad (1)$$

где C_W и T_{CW} – константа и температура Кюри–Вейсса соответственно, ϵ_∞ – не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости.

Применимость закона (1) для описания температурных зависимостей ϵ проиллюстрирована на рис. 2, из которого видно, что зависимости $\epsilon^{-1}(T)$

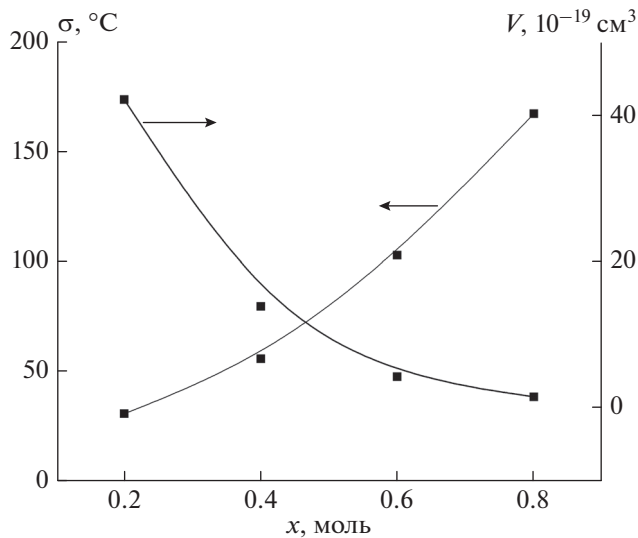


Рис. 2. Температурные зависимости $1/\epsilon$ для образцов с $x = 0, 0.2, 0.4$. На вставке – зависимость ϵ^{-1} от $(T - T_m)^2$.

являются линейными. Вместе с тем в некотором интервале температур вблизи T_m закон Кюри–Вейсса не выполняется. Легко увидеть, что этот интервал расширяется с повышением концентрации x , что уместно связать с увеличением размытия СЭ фазового перехода.

Для объяснения причины размытия фазового перехода и оценки параметров, характеризующих его, рассмотрим модель, предложенную В.А. Исауповым и Г.А. Смоленским [6]. В рамках этой модели для зависимости $\epsilon(T)$ в области размытого СЭ фазового перехода получено выражение, которое можно назвать квадратичным законом Кюри–Вейсса [6]:

$$\epsilon = \epsilon_m [1 + (T - T_m)^2 / 2\sigma]^2, \quad (2)$$

где ϵ_m – значение диэлектрической проницаемости при температуре T_m , σ – параметр размытия, имеющий смысл среднеквадратичного отклонения локальной температуры Кюри в полярной микрообласти (области Кенцига).

Для проверки выполнимости квадратичного закона Кюри–Вейсса построим зависимости ϵ^{-1} от $(T - T_m)^2$. Они имеют вид линий (вставка на рис. 2), что подтверждает справедливость соотношения (2). По углу наклона прямой $\epsilon^{-1}(T - T_m)^2$ нетрудно определить параметр σ для каждого состава. Построив зависимость $\sigma(x)$ (рис. 3), видим, что σ увеличивается с ростом концентрации Та.

Воспользовавшись формулой

$$\sigma = [\gamma^2 x(1 - x) / n]^{1/2}, \quad (3)$$

предложенной в [6], можно определить количество частиц в области Кенцига (n) и ее объем $V = V_0 n$.

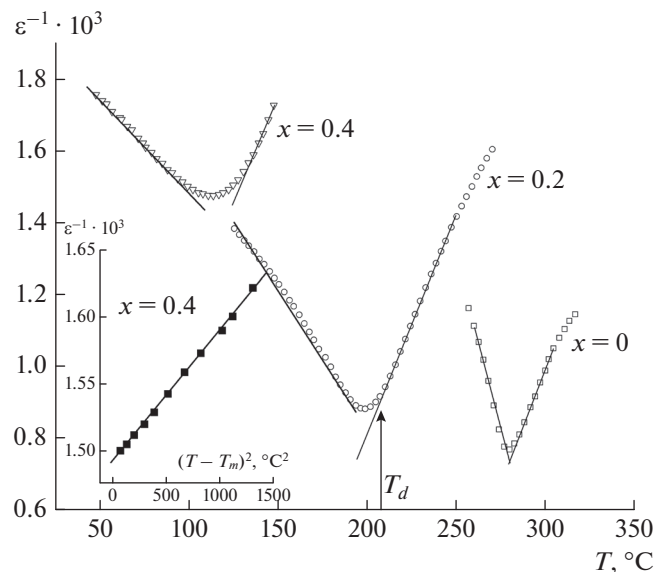


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра размытия и объема локальной области полярной фазы.

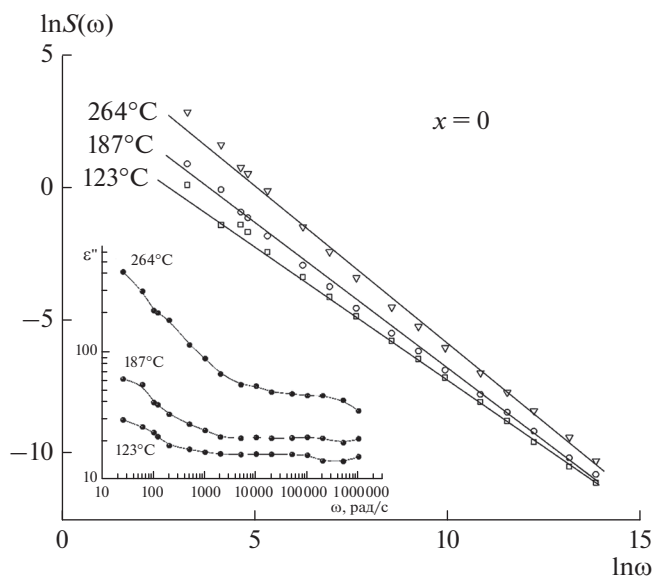


Рис. 4. Зависимость спектральной плотности шума $S(\omega)$ от частоты в двойных логарифмических координатах для $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. На вставке – частотные зависимости мнимой компоненты ϵ'' при различных температурах.

Концентрационная зависимость объема области Кенцига (рис. 3) монотонно убывает с увеличением концентрации Ta. По-видимому, это связано с тем, что при росте x повышается неоднородность структуры за счет увеличения концентрации дефектов, взаимодействие с которыми стабилизирует зародыши полярной фазы, благодаря чему они и имеют меньшие размеры.

Исследуемые материалы являются гетерогенными в области размытого СЭ фазового перехода, поэтому можно ожидать, что наблюдаемая в них диэлектрическая релаксация будет характеризоваться широким спектром времен релаксации. Для описания дисперсии ϵ^* в таких случаях пользуются эмпирическими соотношениями Коула–Коула, Фуосса–Кирквуда, Гаврилиака–Негами и другими [7].

Экспериментально установлено, что диэлектрический отклик в диэлектриках с размытым спектром времен релаксации можно анализировать по поведению шума $1/f$ [8], являющегося универсальным для неупорядоченных диэлектриков [9]. Поэтому вполне естественной представляется идея – связать низкочастотный шум $1/f$ с релаксационными явлениями в исследуемых образцах.

Получив экспериментально частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' для разных температур (вставка на рис. 4), можно связать их со спектральной

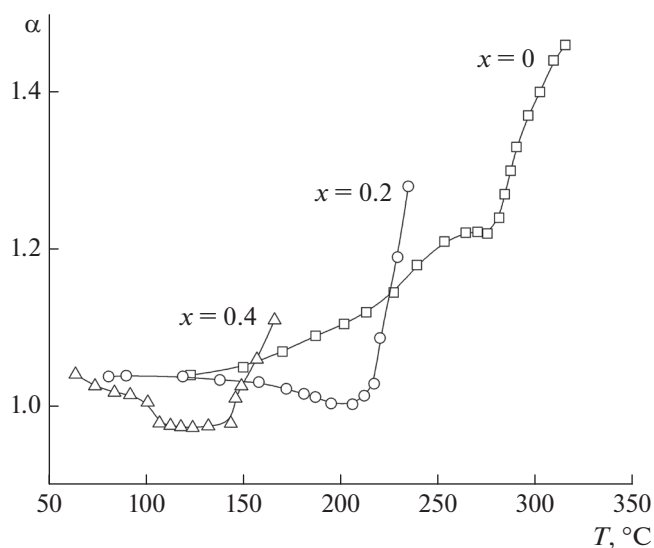


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента α .

плотностью шума $S(\omega)$ в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой [8]

$$S(\omega) = \epsilon''/\omega \sim f^\alpha, \tag{4}$$

где α – коэффициент, характеризующий спонтанно-флуктуирующий дипольный момент, $\omega = 2\pi f$.

Зависимости спектральной плотности $S(\omega)$ при разных температурах представлены на рис. 4. С понижением частоты плотность $S(\omega)$ возрастает, свидетельствуя об $1/f^\alpha$ -поведении системы [8].

Полученные зависимости $\alpha(T)$ для составов $x = 0, 0.2$ и 0.4 приведены на рис. 5. Видно, что спектр низкочастотного шума зависит от температуры, при этом показатель степени α возрастает с температурой от 1.05 до 1.5. Согласно [10, 11], такое увеличение α означает, что исследуемая система становится динамически менее гетерогенной в параэлектрической фазе.

Для всех составов вблизи соответствующих T_m на зависимостях $\alpha(T)$ наблюдается излом. Это говорит о том, что при температуре фазового перехода происходит смена механизма, дающего доминирующий вклад в S .

Подводя итог, отметим, что в результате проведенных работ была получена новый ряд бесвинцовых керамик $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$. Установлено, что в полученных материалах реализуется структурный фазовый переход, который претерпевает размытие и смещение в область низких температур с увеличением содержания тантала. Показано, что с увеличением концентрации x объем зародышей полярной фазы монотонно убывает.

Анализ дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости в керамиках $\text{Sr}_{2+x}\text{Bi}_{4-x}\text{Ti}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{18}$ на основе флуктуационно-диссипативной теоремы,

выявил наличие $1/f^\alpha$ -шума. Определена зависимость $\alpha(T)$ в области температур сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз для составов с разной концентрацией Ta.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-52-00039-Бел_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurrivillius B.* // Ark. Kemi. 1949. V. 1. P. 463.
2. *Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusev V.V.* // J. Therm. Analysis Calorimetry. 2017. V. 131. P.473.
3. *Vansutre S., Mukherjee S., Kaushik S.D. et al.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. Art. № 084101.
4. *Фесенко Е.Г.* Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону: изд-во РГУ, 1990.
5. *Okazaki K.* Ceramic engineering for dielectrics. Токуо: Gakkensha, 1969.
6. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
7. *Усманов С.М.* Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен диэлектрической релаксации. М.: Наука, 1996.
8. *Коган Ш.М.* Электронный шум и флуктуации в твердых телах. М.: Физматлит, 2009.
9. *Jonscher A.K.* Universal Relaxation Law. London: Chelsea Dielectrics, 1996.
10. *Гриднев С.А., Ефимов Е.С., Цоцорин А.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2001. Т. 65. № 8. С. 1122.
11. *Careri G., Consolini G., Kutnjak Z. et al.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. Art. № 052901.