

УДК 537.226.83

РЕВЕРСИВНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ $(1 - x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$

© 2020 г. А. И. Бурханов^{1, *}, Р. В. Диков¹, К. Борманис^{2, *}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный технический университет”, Волгоград, Россия

²Латвийский университет, Институт физики твердого тела, Рига, Латвия

*E-mail: burkhanov@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Исследована реверсивная диэлектрическая проницаемость $\epsilon'(E_-)$ для сегнетокерамики $(1 - x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$. Установлено, что по мере увеличения концентрации Co_2O_3 доменная составляющая, дающая основной вклад в процесс переполяризации, существенно уменьшается.

DOI: 10.31857/S0367676520120108

Интерес к исследованию физических свойств титаната бария и соединений на его основе не ослабевает до настоящего времени [1–3]. Примером такого соединения являются твердые растворы $\text{BaTiO}_3\text{–PbTiO}_3$, интересные тем, что небольшие добавки титаната свинца позволяют заметно повышать температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП). Добавление кобальта (Co^{3+}) в BaTiO_3 вызывает снижение температуры ФП и его размытие [2, 3]. В [4] на основе структурных исследований BaTiO_3 и твердых растворов $\text{BaTiO}_3\text{–PbTiO}_3$ как с примесью кобальта (0.1 вес. %), так и без нее, было установлено существенное расширение температурного интервала сосуществования фаз (кубической и тетрагональной) в области сегнетоэлектрического ФП. Изучение влияния кобальта на диэлектрический отклик твердых растворов $(1 - x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$ (x – вес. %) показало [5], что данная примесь понижает температуру максимума диэлектрической проницаемости (T_m) от 153 ($x = 0$) до 115°C ($x = 2$) и приводит к его существенному размытию. Целью данной работы является исследование реверсивной диэлектрической нелинейности твердого раствора $0.95\text{BaTiO}_3\text{–}0.05\text{PbTiO}_3$ при различном содержании в нем добавки кобальта.

Исследованные образцы твердого раствора $(1 - x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.5, 2$ вес. %) – ВРТС были получены из оксидов высокой чистоты обычным двухступенчатым методом твер-

дофазного синтеза с последующим спеканием в атмосферных условиях. Диэлектрический отклик изучался на плоскопараллельных образцах площадью $S = 15 \text{ мм}^2$ (покрыты серебряными электродами) и толщиной $d = 0.5 \text{ мм}$.

Измерения реверсивных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(E_-)$ при различных температурах проводили следующим образом. Вначале образцы нагревали до температуры T_m , затем их охлаждали до комнатной температуры $T_{\text{ком}}$ и выдерживали в течение суток. Затем образцы нагревали, или охлаждали до заданной температуры, при которой к образцу ступенчато прикладывали постоянное смещающее поле E_- с шагом $0.85 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Сначала до максимальных положительных полей ($+E_{\text{max}}$), потом – до максимальных по абсолютной величине отрицательных ($-E_{\text{max}}$), затем опять до ($+E_{\text{max}}$) полей. Измерение диэлектрической проницаемости ϵ' осуществляли с помощью мостовой установки в измерительном поле $E < 10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ частотой 1 кГц. Полный цикл измерения зависимостей $\epsilon'(E_-)$ составлял около 120 мин. После каждого изменения поля E_- образец выдерживали 30–40 с, в течение которых процесс поляризации стабилизировался, после чего осуществляли измерение ϵ' .

На рис. 1 показаны зависимости $\epsilon'(E_-)$ для составов ВРТС с концентрацией кобальта $x = 0, 0.5, 2$ вес. %. Все кривые $\epsilon'(E_-)$ проходят через макси-

мум, наблюдаемый при условии $E_{\pm} = E_c$ (E_c – напряженность коэрцитивного поля). Видно, что с увеличением содержания Co^{3+} E_c возрастает, при этом происходит размытие максимумов ϵ' , что согласуется с данными работы [5].

Особенностью зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ для состава с концентрацией $x = 0$ в сравнении с другими составами является проявление локального минимума $\epsilon'(E_{\pm})$ при $E_{\pm} > E_c$. Такой вид зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ типичен для сегнетоэлектриков с четкой доменной структурой [6, 7], например, как у монокристалла титаната бария, где минимум ϵ' при $E_{\pm} > E_c$ обусловлен эффектом зажатия антипараллельной доменной структуры – эффект Драугарда–Янга (Д–Я) [8]. В этом случае, вклад доменных границ уменьшается и только при дальнейшем увеличении поля E_{\pm} , когда начинают преобладать домены одного направления поляризации, такое зажатие устраняется и ϵ' начинает возрастать. Последующее повышение поля E_{\pm} приводит к монодоменизации образца и ϵ' вновь уменьшается. В нашем случае уменьшение ϵ' , вызванное монодоменизацией образца, не наблюдается (кривая 5, рис. 1а). Вероятно, это связано с недостаточно высокими значениями полей $|E_{\pm}|$, используемых в эксперименте.

Сравнение прямого и обратного хода зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ – (рис. 1а) для состава $x = 0$ выявило униполярность образца, обусловленную предысторией измерения. В нашем случае измерение значений $\epsilon'(E_{\pm})$ всегда начиналось в направлении положительных смещающих полей E_{\pm} (кривые 1, рис. 1 и 2).

В составе с $x = 0.5$ коэрцитивное поле заметно больше, а униполярность выражена сильнее. Очевидно, это связано с присутствием примеси Co^{3+} . Можно также предполагать, что область температур сосуществования сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз в составах с $x = 0.5$ и 2.0 значительно шире, чем для состава с $x = 0$ [4]. Поэтому в случае образцов с $x = 0.5$ и 2 в процессе поляризации и переполяризации наряду с макроскопической доменной структурой участвуют микродомены и полярные нанодомены. Это может выражаться в существенном разбросе критических полей переключения, что подтверждается широкими максимумами на кривых $\epsilon'(E_{\pm})$, наблюдаемых для состава с $x = 2$ (рис. 1б). Значительный разброс локальных E_c не позволяет получить относительно однородную доменную структуру, что препятствует проявлению эффекта Д–Я в составах с $x = 0.5$ и 2.

Заметим, что аномалия в виде излома на зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ – (кривая 5, рис. 1б), наблюдаемая в области положительных полей E_{\pm} , при повтор-

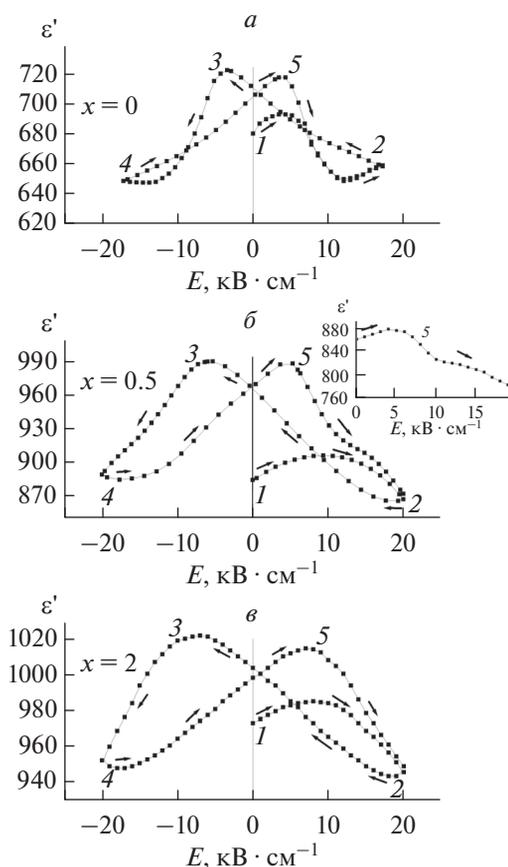


Рис. 1. Реверсивные зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ в составах ВРТх ($x = 0, 0.5$ и 2 вес. %) при $T = 25^{\circ}C$. Вставка на рис. 1б – реверсивная зависимость при $T = 25^{\circ}C$ (кривая 5), полученная спустя 20 сут после старения.

ном измерительном цикле исчезает. Эксперимент показал, что ее величина возрастает с увеличением времени старения образца (вставка на рис. 1б).

На рис. 2 показаны полученные при различных температурах зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ для составов с $x = 0$ и 0.5. При $T = -15^{\circ}C$ заметно влияние предыстории измерений на форму кривых $\epsilon'(E_{\pm})$. Данное влияние, усиливающееся с увеличением E_c при понижении температуры, характерно для сегнетокерамик [6]. Вероятно, оно и является причиной отсутствия минимума на кривой $\epsilon'(E_{\pm})$, вызываемого эффектом Д–Я при данной температуре.

Сопоставляя зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ для составов с $x = 0$ и 0.5, полученные при $T = -15^{\circ}C$ (рис. 2а), можно отметить, что они схожи, однако значение E_c , также как и униполярность состава с $x = 0.5$ заметно выше.

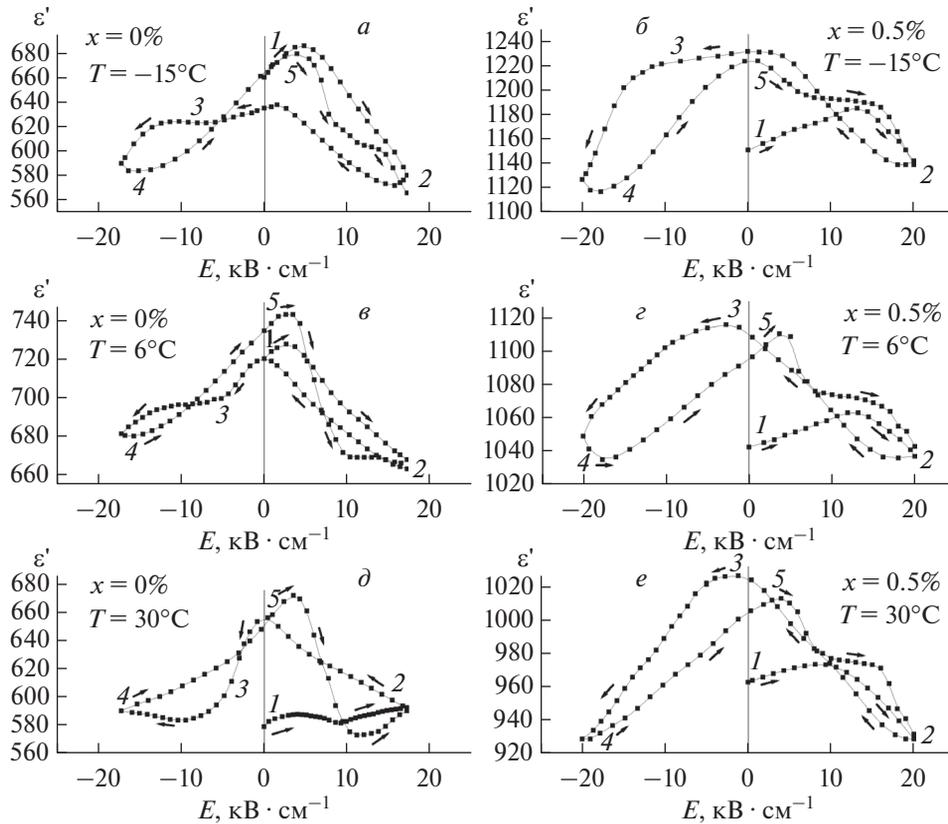


Рис. 2. Реверсивные зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ в составах ВРТ $_x$ ($x = 0$ и 0.5 вес. %) при $T = -15, -6, 30^{\circ}\text{C}$.

Анализ зависимостей $\epsilon'(E_{\pm})$ для состава с $x = 0.5$ (кривые 2–5, рис. 2б), проведенный с учетом результатов исследования петель диэлектрического гистерезиса с аналогичной предысторией [5], показал, что наблюдаемые особенности на зависимостях $\epsilon'(E_{\pm})$ обусловлены отрывом доменных границ от стопоров при превышении полем E_{\pm} некоторого порогового значения (в данном случае $E_i \approx 15 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$). Этому случаю соответствуют так называемые “двойные петли” диэлектрического гистерезиса [5]. Электрический отжиг в переменном поле или нагрев до температур $T \gg T_{\text{ком}}$ обуславливает исчезновение двойных петель поляризации [5]. В нашем случае нагрев образцов с $x = 0$ от -15 до $+30^{\circ}\text{C}$ (рис. 2в и 2д) приводит к тому, что кривые $\epsilon'(E_{\pm})$ приобретают вид близкую к форме кривых на рис. 1а. При этом отчетливо виден минимум на кривой $\epsilon'(E_{\pm})$ при $E_{\pm} > E_c$ свидетельствующий о пьезожатии антипараллельных доменов (кривая 5, рис. 2д).

Для состава с $x = 0.5$ при повышении температуры (рис. 2г, 2е) появляются максимумы на зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ в окрестностях E_c . Однако униполярность этого материала значительно выше, чем

состава с $x = 0$. При этом нагрев до 30°C не приводит к тому, чтобы ход кривых $\epsilon'(E_{\pm})$ качественно стал таким же, что и в первом эксперименте (рис. 1б). Это показывает, что присутствие кобальта усиливает зависимость поляризационных свойств от предыстории материала.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов установлено, что добавка Со приводит к увеличению коэрцитивного поля E_c , которому соответствует максимум зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$. Максимумы $\epsilon'(E_{\pm})$ размываются с увеличением содержания кобальта в керамике ВРТ. Выявлены особенности в поведении нелинейного диэлектрического отклика исследуемого материала. Так в одном случае ($x = 0$) уменьшение доменного вклада в $\epsilon'(E_{\pm})$ при $E_{\pm} > E_c$ связано пьезожатием доменов, а в другом (состав с кобальтом) уменьшение вклада доменной составляющей обусловлено пиннингом доменных границ дефектами кристаллической решетки.

Авторы выражают благодарность А. Калване за синтез образцов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-32-90216).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 940; Lebedev A.I., Sluchinskaya I.A., Erko A. et al. // Phys. Sol. St. 2009. V. 51. P. 991.*
2. *Li W., Qi J., Wang Y. et al. // Mat. Lett. 2002. V. 57. P. 1.*
3. *Li Q., Qi J., Wang Y. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 2217.*
4. *Markiewicz E., Bujakiewicz-Korońska R., Majda D. et al. // J. Electroceram. 2014. V. 32. P. 92.*
5. *Бурханов А.И., Диков Р.В., Борманис К., Калване А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1202; Burkhanov A.I., Dikov R.V., Bormanis K., Kalvane A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 9. P. 1094.*
6. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. 288 с.*
7. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.*
8. *Drougard M.E., Yong D.R. // Phys. Rev. 1954. № 6. P. 1561.*