

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ–СТРОНЦИЯ

А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 13.01.2012 г.

Аннотация. Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические свойства твердого раствора титаната бария-стронция, полученного по керамической технологии, состава $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ в слабых электрических полях в диапазоне частот 0,3— 10^3 кГц. Образцы подвергались закалке (резкому охлаждению от 1000 °С до комнатной температуры) и последующему отжигу. После закалки на высоких частотах величина действительной части импеданса и электрического модуля значительно увеличиваются. Отжиг при 300 °С приводит к восстановлению значений импеданса и модуля. Такое поведение может отражать обратимое изменение свойств оболочек зерен керамики.

Ключевые слова: керамика, импедансная спектроскопия.

Annotation. The dielectric properties of solid solution of barium-strontium titanate $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ was investigated by the method of impedance spectroscopy in the frequencies range of 0.3— 10^3 kHz. Samples were exposed to quenching (sharp cooling from 1000 °C down to a room temperature) and to the subsequent annealing. After training on high frequencies the size of the valid part of an impedance and the electric module considerably increase. Annealing at 300 °C leads to restoration of values of an impedance and the module. Such behaviour can reflect reversible change of properties in shells of the ceramic grains.

Key words: ceramics, impedance spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические материалы со структурой перовскита продолжают привлекать внимание исследователей в области физики конденсированного состояния в связи с большим числом разнообразных физических явлений, природа которых до сих пор еще не вполне понятна, а также вследствие широких возможностей практического использования этих соединений.

В данной работе методом импедансной спектроскопии исследовались твердые растворы титаната бария-стронция состава $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$, подвергнутые закалке и отжигу.

МЕТОДИКА

Образцы $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ в виде таблеток диаметром около 10 мм и толщиной около 2 мм были получены по стандартной керамической технологии. На поверхность образцов наносили электроды In-Ga и проводили измерения с помощью RLC-метра WK-4270 при амплитуде измерительного напряжения менее 1 В. Затем

электроды удаляли, образцы выдерживали при температуре 1000 °С в течение часа и резко охлаждали до комнатной температуры, после чего снова наносили электроды In-Ga и измерения проводили при тех же условиях. Все полученные данные относятся к параэлектрической фазе, т.к. точка Кюри для данного твердого раствора находится вблизи 0 °С. Частота f тестового сигнала изменялась в пределах 0,3— 10^3 кГц.

Предполагалось, что в процессе выдержки при высокой температуре в керамике произойдет установление равновесной концентраций точечных дефектов, а после закаливания эта концентрация станет неравновесной, и последующие измерения будут происходить при избытке дефектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показана диаграмма Арганда для импеданса Z^* (в двойном логарифмическом масштабе) и для электрического модуля M^* (в линейном масштабе). Такой вариант выбран

для лучшего разделения данных в области высоких частот. Из рисунка 1а видно значительное увеличение действительной части импеданса (Z') и небольшое увеличение его мнимой части (Z'') после закалки. Отжиг, практически, восстанавливает первоначальное значение импеданса.

Из рис. 1б также хорошо видно, что после закалки увеличивается действительная часть электрического модуля M' (что указывает на уменьшение диэлектрической проницаемости) и появляется новая дуга, которая свидетельствует о релаксационном процессе в области высоких частот. После отжига эта дуга исчезает.

Для более детального анализа релаксации рассмотрим рис. 2, где представлены приведенные данные для максимумов мнимой части электрического модуля (M''). Теоретическая кривая 1 соответствует релаксационному максимуму для дебаевского типа релаксации. Этот максимум соответствует формуле

$$M'' = \frac{C_0 \omega \tau}{C(1 + \omega^2 \tau^2)},$$

где C_0 — геометрическая емкость образца, C — эквивалентная емкость RC -цепочки, ω — циклическая частота сигнала ($\omega = 2\pi f$), τ — время релаксации ($\tau = RC$, где R — эквивалентное сопротивление RC -цепочки).

Из рис. 2 видно, что экспериментальные точки для исходного состояния образца хорошо ложатся на дебаевскую кривую. После закалки наблюдается появление второго максимума, который после отжига почти не заметен.

Таким образом, после закалки мы наблюдаем увеличение действительной части импеданса и уменьшение электроемкости образца, т.е. в эквивалентной схеме появляется последовательно соединенное звено, увеличивающее общий импеданс. Тот факт, что общее сопротивление образца после закалки возросло, можно объяснить появлением оболочек, окружающих зерна, с иными электрофизическими свойствами, и импеданс которых «включен» последовательно с импедансом зерна. Отчасти такое предположение подтверждается результатами работы [1], где на основе метода рентгеновской дифрактометрии было показано, что в приповерхностных слоях перовскитов с общей формулой ABO_3 (в частности $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$) при увеличении температуры от 500 до 1000 °С имеет место твердофазная реакция, связанная с сегрегацией в направлении к поверхности АО-комплексов, что приводит к формированию гомологической серии кристаллических смесей с общей формулой $AO \cdot (ABO_3)_n$ ($n = 1, 2, \dots$).

С другой стороны, как показано в [2], где рассмотрены физические явления на границах зерен в керамических материалах со смешан-

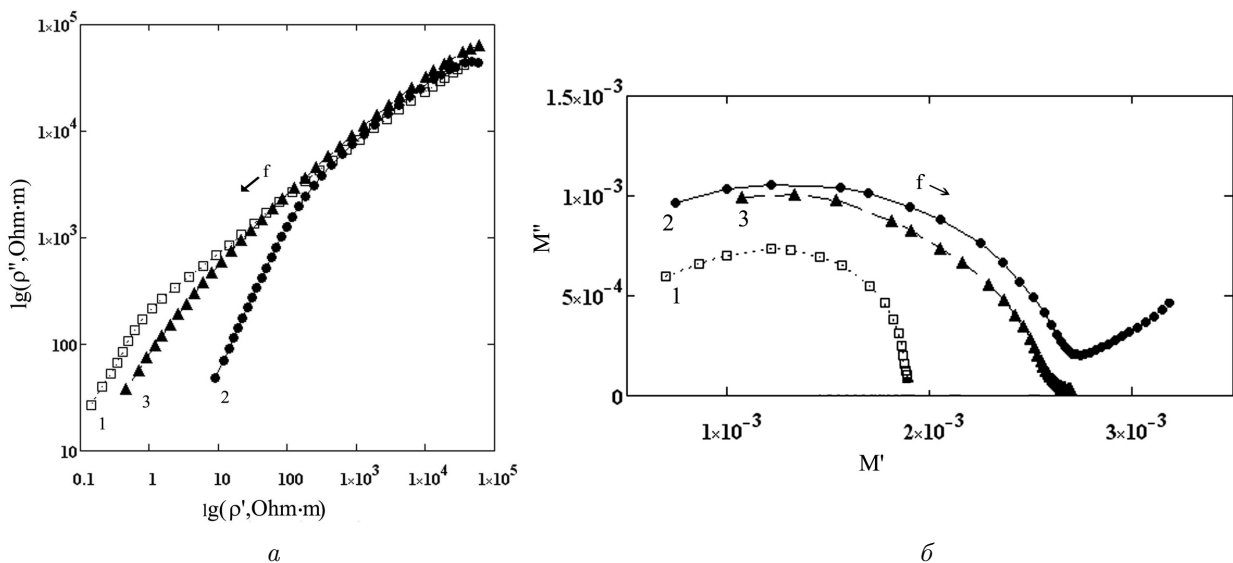


Рис. 1. Диаграммы Арганда для импеданса (а) и электрического модуля (б) при температуре 215 °С; 1 — для исходного состояния образца, 2 — после закалки, 3 — после отжига; а — двойной логарифмический масштаб, б — линейная шкала. Стрелка указывает направление увеличения частоты измерительного сигнала f

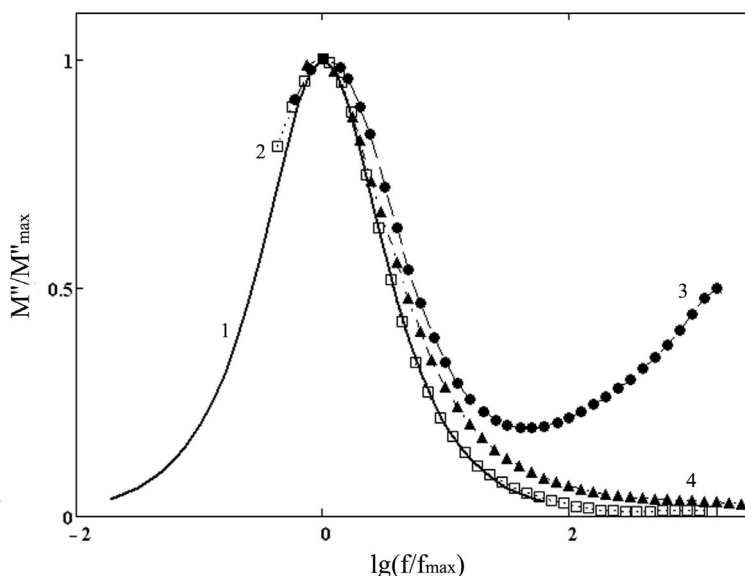


Рис. 2. Приведенные зависимости мнимой части электрического модуля от частоты при температуре 215 °С; 1 — теоретическая кривая для дебаевского максимума, 2 — для исходного состояния образца, 3 — после закалки, 4 — после отжига

ным типом электропроводности, важную роль играют поверхностные энергетические состояния и обедненные носителями слои вблизи межзеренных границ, формирующие области пространственного заряда. Из данной работы следует, что при определенных условиях, когда изгиб энергетических зон у границ зерен достаточно велик, в общей эквивалентной электрической схеме керамического образца при частотах тестового сигнала выше 1 МГц проявляется дополнительный слой (RC—звено), отражающий режим инверсии носителей заряда по отношению к объему зерна. Возможно, что в нашем эксперименте закалка привела к «замораживанию» именно этих слоев.

Солодуха А. М. — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики ВГУ

Тел. (473) 2-208-625

E-mail: asn2@yandex.ru,

Григорян Г. С. — кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры экспериментальной физики ВГУ

Тел. (473) 2-208-625

E-mail gri7287@yandex.ru

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при высоких температурах происходят изменения в объеме зерна, что приводит к формированию оболочечного слоя, связанного либо с избыточной концентрацией кислородных вакансий, либо с сегрегацией АО-комплексов. Вопрос о том, какого типа дефекты играют решающую роль, пока остается открытым и требует дополнительного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Szot K.* Nature of the surface layer in ABO_3 —type perovskites at elevated temperatures / M. J. Pawelczyk, J. Herion // *Appl. Phys.* — 1996. — V. 62. — P. 335.
2. *Waser R.* Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics / R. Hagenbeck // *Acta mater.* — 2000. — V. 48. — P. 797—825.

Solodukha A. M. — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Chair of Experimental Physics, Voronezh State University

Tel. (473) 2-208-625

E-mail: asn2@yandex.ru,

Grigoryan G. S. — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant of the Chair of Experimental Physics, Voronezh State University

Tel. (473) 2-208-625

E-mail gri7287@yandex.ru