

Н. П. БОГОРОДИЦКИЙ и Т. Н. ВЕРБИЦКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 27 I 1953)

Сегнетокерамика со сверхвысоким значением диэлектрической проницаемости, как показали наши исследования, характеризуется нестабильностью свойств. Сегнетокерамике присуще так называемое электрическое старение, проявляющееся в непрерывном убывании диэлектрической проницаемости со временем. Диэлектрические потери сегнетокерамики также уменьшаются с течением времени, аналогично изменению емкости. Спротивление изоляции не меняется со временем.



Рис. 1. Изменение емкости и $\operatorname{tg} \delta$ конденсаторов из сегнетокерамики в зависимости от времени выдержки их при $t = 20^\circ$

Электрическое старение сегнетокерамики наблюдается при температурах вблизи точки Кюри и ниже точки Кюри. На рис. 1 представлено изменение диэлектрической проницаемости со временем при температуре 20° для трех групп материалов: I группа — материалы с точкой Кюри $\Theta \sim 120^\circ$, II группа — $\Theta \sim 35^\circ$, III группа $\Theta \sim 150^\circ$.

Изменение диэлектрической проницаемости против первоначального значения достигает 30—35% и происходит, главным образом, в первые 30—40 дней после изготовления образцов. В дальнейшем изменения практически не происходят.

I и III группы не обнаруживают изменения емкости со временем. При температурах, лежащих выше или значительно ниже точки Кюри, свойства сегнетокерамики не изменяются со временем.

При старении сегнетокерамики не наблюдается смещения точки Кюри. Если измерять температурную зависимость диэлектрической проницаемости для свежеприготовленного образца, а затем для того же образца, но подвергнувшегося старению, то основное изменение емкости будет на-

блюждаться вблизи температуры Кюри. При удалении от температуры Кюри на 40—50° диэлектрическая проницаемость для состарившегося и свежего образца имеет одно и то же значение.

Явление электрического старения следует связать с уменьшением электрического момента, вызванного спонтанной поляризацией. Можно допустить, что изменение диэлектрической проницаемости со временем связано с взаимной ориентацией доменов, приводящей к некоторой компенсации значений моментов отдельных доменов. В связи с этим суммарный электрический момент у сегнетоэлектрика, подвергнувшегося старению, оказывается меньше, чем в случае несостарившегося сегнетоэлектрика.

Когда сегнетоэлектрик находится при температуре, близкой к температуре Кюри, домены, взаимодействуя, ориентируются и располагаются

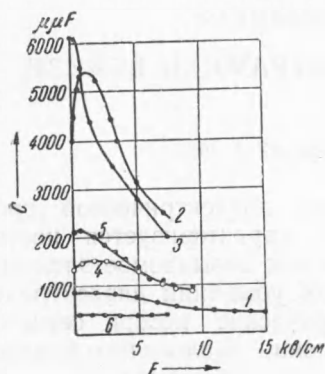


Рис. 2. Зависимость емкости от напряженности постоянного поля для образцов материалов I, II, III групп, подвергнувшихся и не подвергнувшихся старению. 1 — материал I; 2 — материал II, подвергнувшийся старению; 3 — материал II, не подвергнувшийся старению; 4 — материал IIб, подвергнувшийся старению; 5 — материал IIб, неподвергнувшийся старению; 6 — материал IIIб

относительно друг друга так, что обладают минимальной энергией. При этом домены объединяются более крупными областями, возможно, при наличии кольцевой связи, и в сравнительно слабом электрическом поле ориентируются только те домены, которые оказались слабо связанными взаимной ориентацией. В этом случае диэлектрическая проницаемость, измеренная в слабом поле, окажется меньше, чем в этом же образце до его старения.

Воздействие сильного поля или нагрев выше температуры Кюри могут разрушить взаимную связь доменов — состарившийся образец окажется восстановленным.

Действительно, наши опыты подтверждают высказанное предположение. Нами были подвергнуты воздействию сильного электрического поля образцы сегнетокерамики II группы, состарившиеся в нормальных условиях. Оказалось, что достаточно сильное электрическое поле может восстановить диэлектрическую проницаемость состарившихся образцов до первоначального значения. Однако восстановленная диэлектрическая проницаемость сохраняется недолго.

При температурах на 15—20° ниже точки Кюри диэлектрическая проницаемость вновь падает со временем. Кроме того, образцы, состарившиеся при комнатной температуре и подвергнувшиеся затем прогреву при температуре выше точки Кюри, также восстанавливают свои свойства. Диэлектрическая проницаемость снова увеличивается до первоначального значения. С течением времени при нахождении этих образцов в нормальных условиях в них наблюдается вновь электрическое старение — диэлектрическая проницаемость со временем падает.

Далее нами было проведено изучение характера изменения реверсивной диэлектрической проницаемости в зависимости от напряженности постоянного поля для различных групп материалов.

В результате этого исследования было установлено, что I группа, в соответствии с данными Вула титаната бария, показывает уменьшение диэлектрической проницаемости при увеличении постоянного смещающего поля. II группа обнаруживает значительно более сильное изменение диэлектрической проницаемости, чем I группа; здесь отмечается наличие резко выраженного максимума в зависимости $\epsilon = f(E)$ для образца, подвергнувшегося старению, и заметное уменьшение ϵ для несостаривше-

гося образца, начиная с весьма малых полей. III группа не обнаруживает сколько-нибудь заметного изменения ϵ от величины смещающего постоянного поля.

Рис. 2, где представлена зависимость емкости, соответствующей реверсивной диэлектрической проницаемости, иллюстрирует поведение трех групп материалов. Наблюдаемые зависимости, приведенные на рис. 2, еще раз подтверждают высказанную нами гипотезу о механизме электрического старения сегнетокерамики вблизи точки Кюри.

В образцах, не подвергавшихся старению, домены полностью ориентируются в слабом поле и поляризация достигает насыщения, что ведет к уменьшению реверсивной диэлектрической проницаемости (на рис. 2 — емкости) с увеличением поля.

В образцах, подвергнутых старению, диэлектрическая проницаемость в слабом поле вначале растет.

В этом случае должна быть приложена к образцу напряженность поля большей величины, чтобы вызвать полную поляризацию доменов, связанных взаимной ориентацией. Только после достижения насыщения поляризации (при некотором постоянном поле E) диэлектрическая проницаемость (емкость) падает с увеличением напряженности постоянного поля.

Поступило
6 XII 1952