

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 Ю.А.Шацкая

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 03.02.2011

В работе исследовано влияние включений частиц (5-30 мкм) титаната бария и титаната свинца на сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата (TGS) в композитах $(TGS)_{1-x}(BaTiO_3)_x$ и $(TGS)_{1-x}(PbTiO_3)_x$ для $x = 0,1$ и $0,3$. Показано, что в сегнетоэлектрических композитах диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами может приводить к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические композиты, фазовые переходы, нелинейность, гармоники тока.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические взаимодействия между отдельными частицами твердого тела имеют принципиальное значение в физике сегнетоэлектриков. Без учета упорядочения и взаимодействия дипольных частиц невозможно описать ни разбиение кристаллов на домены, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков, ни явления в сегнетоэлектрических твердых растворах. Природа кооперативных явлений в неупорядоченных системах вызывает большой интерес. Например, известно, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [1, 2]. Отдельное внимание уделяется взаимному влиянию частиц в сегнетоэлектрических композитах (см. [3] и ссылки к ней).

Так как сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией, а малые частицы, как правило, являются монодоменными, их можно рассматривать как диполи со значительным дипольным моментом, взаимодействием между которыми пренебрегать нельзя. Так в работе [4] было показано, что для сегнетоэлектрических порошков KNO_3 наблюдаются коллективные эффекты, когда все изолированные частицы порошка одновременно испытывают фазовый переход.

Композиты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру. Это полярные частицы в слабо и сильно поляризуемых матрицах, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Физические свойства малых частиц в таких композитах связаны с размерами и их геометрией. Кроме того, существенную роль играют объемные соотношения компонент и взаимодействие частиц с матрицей и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики полу-

Шацкая Юлия Алексеевна, аспирант кафедры общей физики БГПУ. E-mail: shack4@mail.ru

ченных структур могут значительно отличаться от характеристик исходных материалов.

В данной работе исследуется влияние включений частиц (5-30 мкм) $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ на сегнетоэлектрические свойства поликристаллических образцов триглицинсульфата.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Триглицинсульфат (TGS) представляет собой классический сегнетоэлектрик второго рода и уже в течение долгого времени является объектом активных теоретических и экспериментальных исследований. Выше температуры Кюри ($T_c = 49^\circ C$) кристалл TGS имеет моноклинную симметрию и принадлежит к центросимметричному классу $2/m$. Ниже T_c кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы (зеркальная плоскость исчезает). Полярная ось лежит вдоль моноклинной оси 2-го порядка. Параметры решетки при комнатной температуре: $a = 9,15 \text{ \AA}$, $b = 12,69 \text{ \AA}$, $c = 5,73 \text{ \AA}$. На элементарную ячейку приходится более 100 атомов. Структура TGS сложна и представляет собой сетку молекул глицина CH_2NH_2COOH и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями [5].

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, относящиеся к переходам типа смещения. При температурах выше $120^\circ C$ $BaTiO_3$ имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Ниже температуры $120^\circ C$ (температуры Кюри) происходит фазовый переход, и до температуры $5^\circ C$ $BaTiO_3$ является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При искажении формы ячейки скач-

ком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от 18 мкк/см² вблизи точки Кюри до примерно 26 мкк/см² при комнатной температуре. ВаTiO₃ имеет несколько равноправных направлений поляризации и является многоосным сегнетоэлектриком. При всех переходах имеет место температурный гистерезис, т.е. температура перехода зависит от того, охлаждается или нагревается кристалл [6].

Титанат свинца служит классическим примером сегнетоэлектрического перехода типа смещения. В параэлектрической фазе кристалл относится к пространственной группе *Pm3m*. При температуре 490 °С PbTiO₃ претерпевает переход первого рода из кубической перовскитной фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую, изоморфную тетрагональной фазе ВаTiO₃. Качественно свойства PbTiO₃ в кубической и тетрагональной фазах подобны свойствам ВаTiO₃. Параметры ячейки PbTiO₃ при комнатной температуре: $a = 3,904 \text{ \AA}$, $c = 4,150 \text{ \AA}$, $c/a = 1,063$, что говорит о большем тетрагональном искажении, чем в случае ВаTiO₃, где $c/a = 1,01$. Такое сильное искажение обуславливает существенное изменение кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе. Спонтанная поляризация PbTiO₃ при комнатной температуре составляет примерно 80 мкк/см², что почти в три раза превышает соответствующую величину для ВаTiO₃. Но значение диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль полярной оси, для ВаTiO₃ при комнатной температуре около 5000, что почти в 100 раз превосходит диэлектрическую проницаемость PbTiO₃. У PbTiO₃ также наблюдается температурный гистерезис [7].

В работе исследовались диэлектрические свойства и амплитуда третьей гармоники прессованных образцов $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{TGS})_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ и $0,3$. Образцы имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной порядка 1 мм, которые прессовались из смеси порошков при давлении 6000 кг/см². На рис. 1 представлен снимок одного из образцов $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,1$), полученный с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (увеличение $\times 100$). По данному снимку можно судить о достаточно равномерном распределении микрочастиц титаната бария в поликристаллическом образце TGS.

Для диэлектрических измерений использовался цифровой измеритель импеданса LCR-819 с частотным диапазоном 20-10⁵ Гц. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Температура измерялась с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. Исследования проводились в температурном интервале от 25 °С до 75 °С.

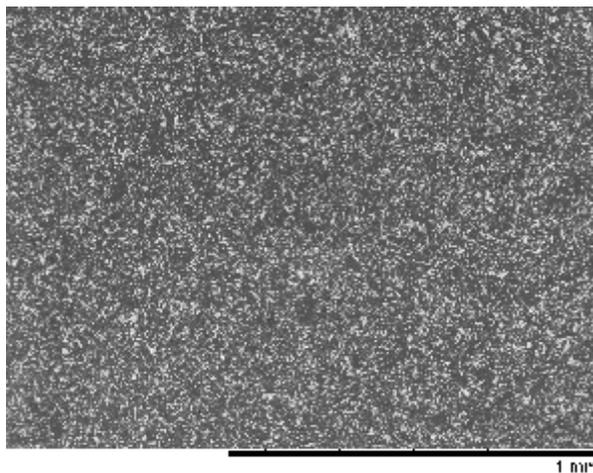


Рис. 1. Электронная фотография образца $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,1$ (светлые включения – частицы ВаTiO₃)

Схема установки для температурных исследований амплитуд высших гармоник показана на рис. 2. Измерительная система содержала генератор ГЗ-112 с максимальным выходным напряжением 8 В. Для измерений использовали рабочую частоту 2 кГц. Для получения нелинейного режима использовался повышающий трансформатор с коэффициентом трансформации 20. Сигнал снимался с резистора R и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого использовался персональный компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET-230 и программным обеспечением ZetLab.

Для электрического поля E много меньшего, чем коэрцитивное E_c , переключение поляризации не имеет места, и электрическое смещение D разлагается как степенной ряд по E

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots$$

$$= P_s + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \dots, \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация, коэффициент ε_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а ε_2 и ε_3 – диэлектрическую проницаемость второго и третьего порядка, соответственно [8]. В сегнетоэлектрических материалах нельзя пренебрегать нелинейными членами даже

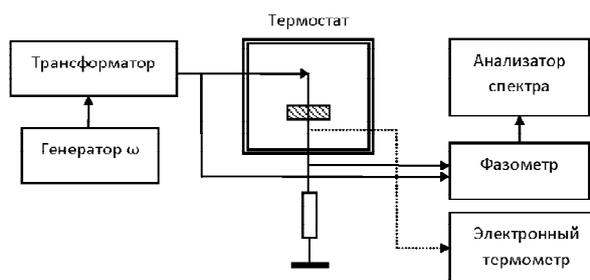


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для регистрации высших гармоник

в относительно низком электрическом поле.

В результате нелинейности $D(E)$, при приложении к образцу синусоидального электрического поля в выходном сигнале появляются гармоники с частотами $n\omega$ ($n = 1, 2, \dots$). Амплитуды высших гармоник будут определяться $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ соответственно. Фурье-анализ выходного сигнала для синусоидального входа $E = E_0 \cos(\omega t)$ дает результат

$$D = P_s + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos(n\omega t - \varphi_n),$$

$$D_n \cos \varphi_n = \varepsilon_n \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1} E_0^n, \quad (2)$$

где ω – угловая частота, φ_n – сдвиг фаз между активной и реактивной компонентами тока.

Таким образом, анализируя поведение амплитуд гармоник, можно получить дополнительную информацию о поведении спонтанной поляризации и характере фазового перехода [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали измерения диэлектрической проницаемости и третьей гармоники, включения малых частиц BaTiO_3 и PbTiO_3 приводят к повышению температуры фазового перехода TGS и к его размытию по сравнению с чистым TGS. Экспериментальные данные указывают на то, что добавка титаната бария приводит к сдвигу максимума диэлектрической проницаемости на 5°C , в то время как добавка такого же количества титаната свинца только на 3°C (рис. 3).

При дальнейшем увеличении x от 0,1 до 0,3 происходит еще большее размытие зависимости $\varepsilon(T)$ как для композита $(\text{TGS})_{0,7}(\text{BaTiO}_3)_{0,3}$, так и $(\text{TGS})_{0,7}(\text{PbTiO}_3)_{0,3}$, но сдвиг максимума уменьшается. Для монокристалла TGS при приложении модулирующего поля вдоль P_s амплитуда третьей гармоники имеет максимум на 47°C (ниже T_c) и

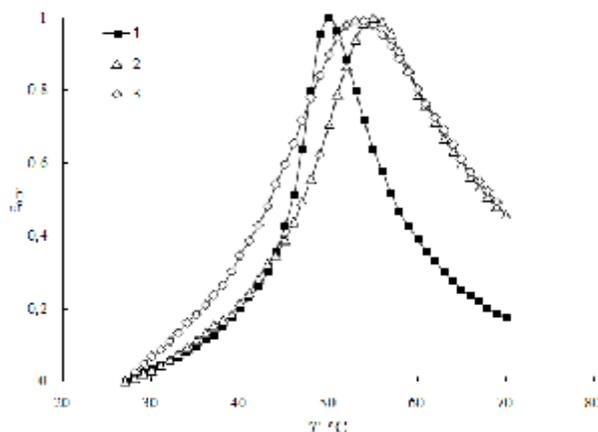


Рис. 3. Температурные зависимости $\varepsilon_{\text{отн}} = (\varepsilon - \varepsilon_{\text{мин}}) / (\varepsilon_{\text{макс}} - \varepsilon_{\text{мин}})$, полученные при нагреве, для поликристалла TGS (1) и для образцов $(\text{TGS})_{0,9}(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ (2) и $(\text{TGS})_{0,9}(\text{PbTiO}_3)_{0,1}$ (3)

ε

обращается в ноль при T_c (49°C). Для образцов TGS с добавками BaTiO_3 и PbTiO_3 положение максимума амплитуды третьей гармоники показывает, что области существования спонтанной поляризации в рассматриваемых композитах сохраняются вплоть до температур, превышающих 70°C (рис. 4, рис. 5). Кривые, приведенные на графиках для режимов нагрев-охлаждение, свидетельствуют о наличии температурного гистерезиса, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на первый.

Полученные результаты можно объяснить в рамках термодинамической теории Ландау-Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия [см. [10] и ссылки к ней].

Электрическое поле внутри малых частиц прямо пропорционально спонтанной поляризации. Учитывая граничные условия, приходим к

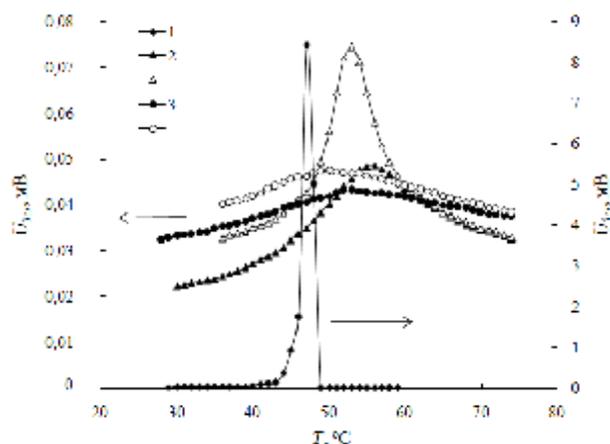


Рис. 4. Температурные зависимости третьей гармоники $U_{3\omega}$ для монокристалла TGS (1) и для образцов $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,1$ (2) и $x = 0,3$ (3) (полые символы соответствуют охлаждению, закрашенные – нагреву)

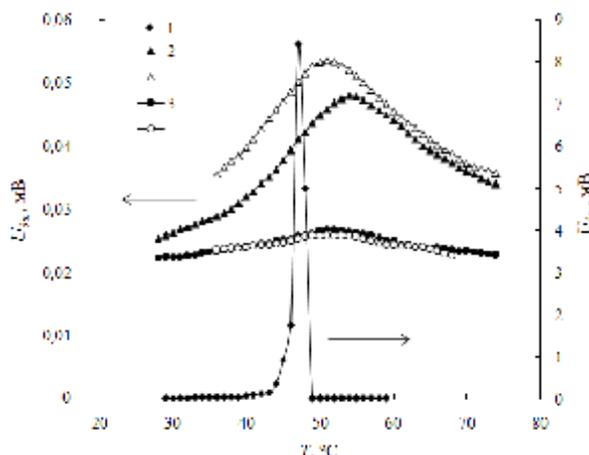


Рис. 5. Температурные зависимости третьей гармоники $U_{3\omega}$ для монокристалла TGS (1) и для образцов $(\text{TGS})_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ при $x = 0,1$ (2) и $x = 0,3$ (3) (закрашенные символы – нагрев, полые – охлаждение)

выводу, что вблизи поверхности частиц напряженность электрического поля $E \sim P_s (\epsilon_1 / \epsilon_2)$, где ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость частиц включений, ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость триглицинсульфата. Как было отмечено ранее, значение спонтанной поляризации для титаната свинца более чем в два раза превышает P_s для титаната бария, но значение диэлектрической проницаемости для BaTiO_3 в исследуемом температурном интервале почти в 100 раз превосходит соответствующее значение для PbTiO_3 , что вызывает большие внутренние поля и приводит к большему сдвигу фазового перехода.

Учет диполь-дипольного взаимодействия в разложении Ландау-Гинзбурга указывает на то, что температура фазового перехода системы связанных частиц \tilde{T}_o по сравнению с температурой фазового перехода в изотропных образцах T_o будет определяться соотношением [10]

$$\tilde{T}_o = T_o + \frac{1}{\alpha_o} W_{dd}, \quad (3)$$

где α_o определяется через первый коэффициент разложения $\alpha = \alpha_o (T - T_o)$.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия W_{dd} в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить, что дипольные моменты частиц TGS ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц BaTiO_3 или PbTiO_3 , тогда $W_{dd} > 0$ и температура фазового перехода возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольным моментом поляризованных частиц.

Для понимания температурного гистерезиса следует отметить, что гамма-линии диполь-дипольного взаимодействия выше и ниже фазового перехода имеют разную величину, так как в сегнетофазе взаимодействуют две системы с готовыми дипольными моментами. Энергия взаимодействия (энергия Кеезома) двух противоположно направленных диполей будет определяться соотношением

$$W_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{2p_1 p_2}{r_{12}^3}. \quad (4)$$

В то время как в парафазе готовые дипольные моменты микрочастиц BaTiO_3 или PbTiO_3 взаимодействуют с индуцированными, в TGS дипольные моменты взаимодействуют с энергией (энергия Дебая)

$$W_2 = \frac{\chi}{4\pi^2\epsilon_o^2} \frac{2p_1^2}{r_{12}^6}, \quad (5)$$

где χ – поляризуемость. Эта энергия имеет меньшую величину и убывает пропорционально шестой степени расстояния. Разница потенциала Гиббса при подходе снизу и сверху по температуре к фазовому переходу приводит к появлению скачка энергии, а, следовательно, и смене рода фазового перехода со второго на первый.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах // ЖЭТФ. 1980. Т. 79, Вып. 3. С. 947-952.
2. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами – дипольное стекло и сегнетоэлектричество // УФН. 1985. Т. 146, Вып. 3. С. 459-491.
3. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with NaNO_2 / S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Bohlmann, E.V. Stukova // Ferroelectrics. 2008. V. 363. P. 177-186.
4. Westphal M.J. Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder // J. Appl. Phys. 1993. V. 74, Iss. 5. P. 3131-3136.
5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы [пер. на русский под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского]. М.: Мир, 1981. 736 с.
6. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. М.: Наука, 1971. 476 с.
7. Иона Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы [пер. на русский под ред. Л.А. Шувалова]. М.: Мир, 1965. 555 с.
8. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. 1987. V. 62, Iss. 8. P. 3339-3342.
9. Сегнетоэлектрический фазовый переход в пленках Ленгмюра-Блоджетт фталоцианина меди / С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70, Вып. 9. С. 625-631.
10. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Ю.А. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2010. Т. 1, Вып. 94. С. 36-42.

RESEARCH OF FERROELECTRIC COMPOSITES BY METHOD OF NONLINEAR DIELECTRIC SPECTROSCOPY

© 2011 Yu.A.Shatskaya

Blagoveschensk State Pedagogical University

In work influence of inclusions of particles (5-30 microns) BaTiO_3 and PbTiO_3 on ferroelectric properties TGS in composites $(\text{TGS})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ and $(\text{TGS})_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ for $x = 0,1$ and $0,3$ is investigated. It is shown, that in ferroelectric composites a dipole-dipole interaction between separate components can lead to change of properties of an initial ferroelectric material.

Key words: ferroelectric composites, phase transitions, nonlinearity, current harmonics.

Yuliya Shatskaya, Post-Graduate Student at the General Physics Department. E-mail: shack4@mail.ru