

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТ В КОМПОЗИТЕ $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$

© 2014 Т.А. Меределина

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 25.12.2014

Исследованы диэлектрические свойства композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$. Показано, что с увеличением доли $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ диэлектрическая проницаемость значительно возрастает и сильно зависит от частоты, фазовый переход ($T_c = 123$ К) размывается и на температурном ходе $\epsilon(T)$ появляется гистерезис. Определен вклад дополнительного механизма поляризации, связанного с накоплением свободных носителей на границах доменных стенок и компонент.

Ключевые слова: композит, фазовый переход, диэлектрическая проницаемость, поляризация.

ВВЕДЕНИЕ

Создание композитных материалов на основе сегнетоэлектриков является одним из приоритетных направлений последнего десятилетия. Целью таких исследований является изучение фундаментальных свойств метаматериалов, которые значительно отличаются от свойств исходных однородных компонент. Структурно-неоднородные сегнетоэлектрические среды обладают большой диэлектрической проницаемостью и нелинейностью в отличие от однородных. Для расширения возможностей модифицировать свойства композитов, целенаправленного формирования заданных свойств необходим учет всевозможных взаимодействий внутри композитного соединения.

Настоящая работа посвящена изучению диэлектрических свойств композита, состоящего из двух химически нейтральных по отношению друг к другу сегнетоэлектриков, имеющих различное строение, отличные физические свойства, но обладающих одинаковой температурой фазового перехода. В состав композита входят дигидрофосфат калия и соединение на основе теллурида свинца-германия легированного галлием.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дигидрофосфат калия KN_2PO_4 (KDP) является классическим сегнетоэлектриком, обладает дипольной кристаллической структурой. Дигидрофосфат калия при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной системе. При понижении температуры в районе 123 К кристалл испытывает фазовый переход второго рода в сегнетоэлектрическую фазу с ромбической сим-

метрией. В интервале 50 К выше температуры перехода диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри-Вейсса: $\epsilon_c = C/(T - T_0)$, где $C = 3250$ К, а $T_0 = 123$ К [1, 2]. Таким образом, температура Кюри-Вейсса совпадает с температурой перехода T_c . Спонтанная поляризация P_s в точке перехода возникает без скачка и при 100 К равна $4.7 \cdot 10^{-6}$ К/см² [3].

Соединение теллурида свинца-германия легированного галлием $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}(\text{Ga})$ (PGT) представляет собой полупроводник с узкой запрещенной зоной, обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Кристаллическая структура $\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}(\text{Ga})$ относится к сильно поляризуемым ионным кристаллам с нецентральными ионами за счет неустойчивого положения атома Ge. Фазовый переход сопровождается перестройкой кубической структуры в ромбоэдрическую, при этом температура перехода возрастает с увеличением содержания германия, в частности для состава $y = 0.5$ составляет ~123 К. В работе [4] было показано, что для PGT отличие температуры Кюри-Вейсса T_0 от температуры фазового перехода T_c является характерным и свидетельствует о переходе первого рода. Константы Кюри-Вейсса имеют значение выше, чем для классических сегнетоэлектриков типа смещения (от $C = 2.2 \cdot 10^5$ К и выше). Легирование $\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$ галлием (~1 ат%) приводит к возникновению глубокого примесного уровня ян-теллеровского типа, расположенного примерно на 70 мэВ ниже дна зоны проводимости, что в свою очередь приводит к значительному падению проводимости в области низких температур. Наличие низкой проводимости и высоких значений диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода позволяет определять диэлектрическую проницаемость непосредственно из емкости образца на частотах порядка 10^3 - 10^6 Гц [5].

Мередилина Татьяна Александровна, аспирантка кафедры физики. E-mail: biofirm@mail.ru

Для исследований были приготовлены следующие образцы: поликристаллического KN_2PO_4 (обр.1), керамики $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ (обр.2), композиты с 30% содержанием $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ (обр.3), с 40% содержанием $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ (обр.4), с 20% содержанием $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ (обр.5). Композиты имели форму таблетки в среднем толщиной 2 мм и диаметром 10 мм, которые готовились путем прессования механических смесей исходных компонент при давлении около 6000 кг/см^2 .

Электрические характеристики образцов определялись цифровым измерителем иммитанса E7-25. Измерения проводились в частотном диапазоне 1кГц - 1МГц. Исследуемые образцы охлаждались от комнатной температуры до 77 К в жидком азоте, после чего нагревались до исходной температуры, скорость изменения температуры выдерживалась около 1 К/мин. Для измерения температуры использовался медный термометр-сопротивление ($R = 100 \text{ Ом}$), точность определения которого составляла около 0.2 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В ходе исследований было замечено, что для всех исследуемых композитных образцов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ температура фазового перехода не зависит от концентрации компонент. Действительно, вследствие химической нейтральности исходных составляющих, механическое смешивание не приводит к нарушению симметрии кристаллов. О взаимном влиянии компонент в композите можно судить по рис. 1. На рисунке видно, что увеличение процентного содержания $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ приводит к росту диэлектрической проницаемости. Чтобы объяснить

увеличение диэлектрической проницаемости с ростом доли $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, следует учесть, что композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов между компонентами. Образование на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или специфической эмиссии ионов, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил, приводит к появлению электрических поверхностных явлений: накоплению зарядов на границе раздела, поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала и др. Результатом этого влияния является энергетический барьер, определяющий физические процессы на границе фаз [6].

Барьерная поляризация и диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе для $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ определяется площадью контактной поверхности (т.е. размером частиц), концентрацией свободных носителей и соотношением диэлектрических проницаемостей компонент. Вклад свободных носителей в диэлектрическую проницаемость определяется временем релаксации Максвелла ($\tau_m = \epsilon\epsilon_0 / \sigma$) и дает существенный вклад на частотах $f \leq 1/\tau_m$.

Рассматривая диэлектрическую проницаемость при $T < 121 \text{ К}$, когда $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ находится в сегнетоэлектрическом состоянии, необходимо учитывать наличие спонтанной поляризации. В работе [7] при определении величины потенциального барьера на границе сегнетоэлектрик-металл спонтанная поляризация учтена в виде дополнительного слагаемого вида

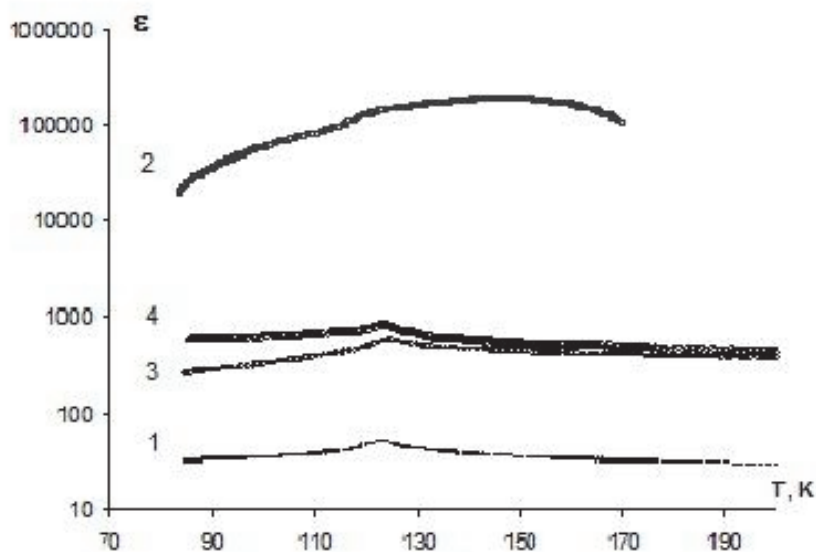


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 100 кГц для образцов 1-4 при нагреве

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{eP_s}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_\infty\epsilon_{st}}}, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, P_s – спонтанная поляризация, ϵ_{st} – статическая диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ – высокочастотная (оптическая) проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная.

При наличии свободных носителей установление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике сопровождается накоплением компенсирующего заряда, который сводит энергию поля внутри и вне образца к минимуму. Если поляризация соседних зерен не параллельна, то неравный нулю скачок поляризации на границе между зернами порождает деполяризующие поля, которые в равновесном состоянии могут компенсироваться свободными зарядами на границе раздела. При этом с изменением спонтанной поляризации вблизи температуры Кюри меняется не только действительная, но и мнимая часть диэлектрической проницаемости [8].

Графики температурной зависимости ϵ (Т) при нагреве и охлаждении обнаруживают некоторый гистерезис. На рис. 2 видно как происходит сдвиг точки Кюри в сторону низких температур для образца с 30% содержанием $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$. Данный эффект наблюдается для всех композитных образцов и с ростом концентрации PGT увеличивается. Наиболее вероятной причиной температурного гистерезиса для композита $(K_2PO_4)_{1-x}/(Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te)$ является появление внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей и экранирование поляризованных областей микрокристаллов,

которые в дальнейшем не участвуют в процессах переполяризации. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости может быть обусловлен и другими причинами. Например, “затягиванием” сегнетоэлектрических доменов в параэлектрическую фазу вследствие закрепления доменных границ дефектами решетки [2].

Кроме температурных измерений был проведен частотный анализ свойств композита. На рис. 3 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости на примере образца с 30% содержанием $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$, из которой видно падение ϵ при росте частоты внешнего поля. Аналогичная зависимость прослеживается для всех исследуемых композитных образцов. При температуре фазового перехода на частоте 1 кГц диэлектрическая проницаемость PGT примерно в 3.5 тыс. раз превышает проницаемость KDP. С увеличением частоты ϵ для PGT существенно падает, падение ϵ KDP незначительно, так на частоте 1 МГц проницаемость $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$ превышает проницаемость KH_2PO_4 только в 1 тыс. раз. Таким образом, частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости обусловлена присутствием в композите $Pb_{0.95}Ge_{0.05}Te$ (Ga).

Для объяснения частотной зависимости необходимо учесть все поляризационные процессы, происходящие в композите. Учитывая, что каждый процесс имеет свою величину, а также температурную и частотную зависимости, запишем формулу:

$$\epsilon(T, \omega) = \epsilon_1(T, \omega) + \epsilon_2(T, \omega) + \epsilon_3(T, \omega) + \epsilon_4(T, \omega) + \dots,$$

где $\epsilon_1(T, \omega)$ – вклад спонтанной поляризации,

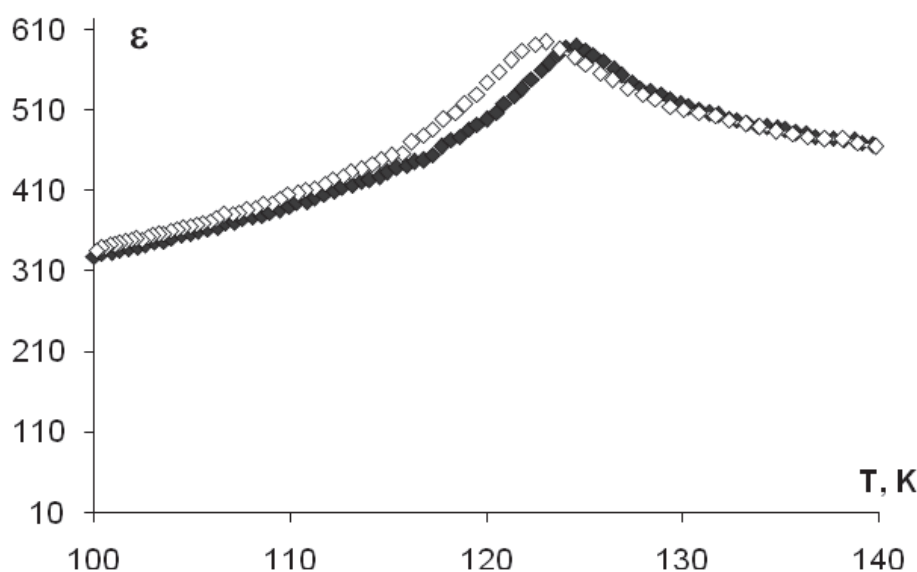


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 10 кГц для образца 3 при охлаждении (светлый ромб) и нагреве (черный ромб)

$\varepsilon_2(T, \omega)$ – вклад поляризации Максвелл-Вагнера, $\varepsilon_3(T, \omega)$ – доменный вклад, $\varepsilon_4(T, \omega)$ – ионный вклад и т.д. С повышением частоты поляризационные процессы замедляются, свободные носители следуют за изменением поля и дают вклад в проводимость, что в совокупности приводит к уменьшению действительной части диэлектрической проницаемости [4].

Подобная частотная зависимость прослеживается и для $\text{tg } \delta$ диэлектрических потерь (рис. 4), с ростом частоты он значительно уменьшается для всех образцов, в которых имеется примесь $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты указывают на то, что в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и сильно зависит от частоты. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава. Межслоевая поляризация, появляющаяся за счет накопления зарядов на границах раздела компонент, дает вклад в мнимую и действительную части диэлектрической проницаемости.

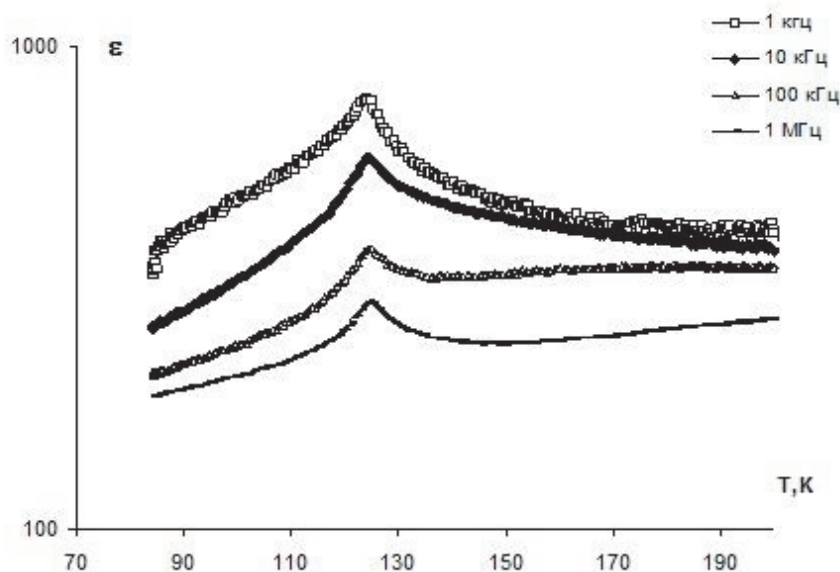


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца 3 при нагревании на разных частотах

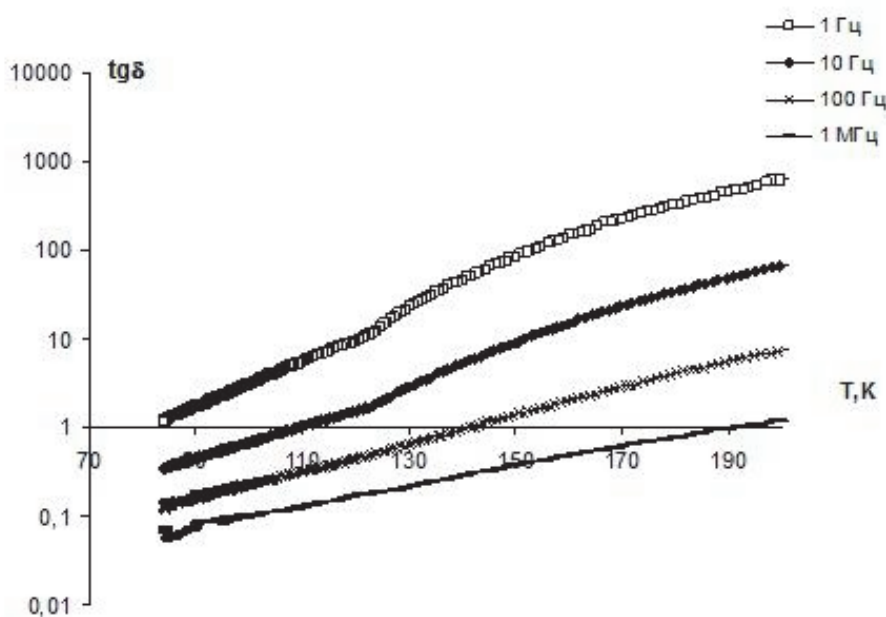


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ диэлектрических потерь для образца-3 при нагревании на разных частотах

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы [перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова]. М.: Мир, 1965. 555 с.
2. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
3. *Busch G., Scherrer P.* A New Seignette-electric Substance // *Naturwiss.* 1935. V.23. P. 737 – 738.
4. Особенности диэлектрических аномалии в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода / *С.В. Барышников, А.С. Барышников, А.Ф. Баранов, В.В. Маслов* // ФТТ. 2008. Т.50. №7, С. 1270-1273.
5. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor / *V.V. Maslov, S.V. Baryshnikov, Ya.V. Copelevich* // *Ferroelectrics*. 1982. V.45. P. 51-56.
6. *Виноградов А.П.* Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УССР, 2001. 208 с.
7. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films / *L. Pintelie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, M. Alexe* // *Physical Review B*. 2007. V.75. P. 104103 – 104108.
8. *Мерделелина Т.А., Барышников С.В.* Влияние свободных носителей на электрические свойства кристаллов KNbO_3 // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15. № 4. С. 72-74.

**MUTUAL INFLUENCE OF COMPONENTS
IN THE COMPOSITE $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$**

© 2014 T.A. Meredelina

Blagoveshchensk State Pedagogical University

The dielectric properties of composites $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$. It is shown that an increase in the proportion of $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ dielectric permittivity increases significantly and strongly depends on the frequency, phase transition ($T_c = 123 \text{ K}$) and smeared on the temperature during $\epsilon'(T)$ hysteresis appears. The contribution of an additional mechanism of polarization associated with the accumulation of free carriers at the borders of the domain walls and grains, compensating the spontaneous polarization.

Keywords: composite, phase transition, dielectric constant, polarization.