

05

Методика исследования поляризационных шумов в сегнетоэлектрических материалах и ее применение к титанату бария

© С.В. Барышников,¹ А.Ю. Милинский,¹ Е.В. Стукова²

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, 675000 Благовещенск, Россия

² Амурский государственный университет, 675000 Благовещенск, Россия
e-mail: lenast@bk.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 21 января 2025 г.

Принято к публикации 28 января 2025 г.

Предложена методика исследования поляризационных шумов в сегнетоэлектриках и проведена ее апробация на примере монокристалла и керамики титаната бария. Обнаружен поляризационный шум, спектральная плотность которого обратно пропорциональна частоте измерительного поля. Поляризационный шум наблюдался только в сегнетоэлектрической фазе и коррелировал с величиной пиротока, что говорит о его связи со спонтанной поляризацией.

Ключевые слова: поляризационный шум, сегнетоэлектрик, спонтанная поляризация, фазовый переход, пироток.

DOI: 10.61011/JTF.2025.06.60461.437-24

Введение

В настоящее время существуют разнообразные методы исследования свойств сегнетоэлектрических материалов. При этом остается актуальной проблема совершенствования этих методов с целью повышения их точности и эффективности. Для обнаружения спонтанной поляризации у сегнетоэлектриков используется ряд методов, таких как анализ пирозлектрического отклика, исследование петель гистерезиса [1,2], а также метод нелинейной диэлектрической спектроскопии [3,4]. Применение этих методов исследования предполагает подачу больших электрических полей на образцы. Однако существует ряд сегнетоэлектрических материалов, для которых приложение высоких напряжений недопустимо в связи с их значительной проводимостью или возможностью электрического пробоя. Снять эти ограничения позволяет метод регистрации поляризационных шумов, возникающих в результате флуктуаций спонтанной поляризации. Имеется ряд работ по исследованию сегнетоэлектриков методом тепловых шумов. В части из них генератором шума является резистор, а образец является нагрузкой [5,6], и есть часть работы, где исследуются собственные шумы образца [7–10], которые позволяют получить больше информации о сегнетоэлектрике. Кроме того, результаты исследования собственных тепловых шумов может иметь практическое значение [11].

При существовании в физической системе дальнего порядка тепловые возбуждения стремятся его нарушить. Такая ситуация наблюдается в сегнетоэлектриках, где тепловые флуктуации в полярной фазе приводят к

изменению поляризации $\mathbf{P}(r, t)$ и генерируют шумовой ток поляризации ($j = dP/dt$). Данное явление описывается известной теоремой о флуктуации-диссипации [12], устанавливающей общую связь между реакцией данной системы на внешние поля и спонтанными флуктуациями при отсутствии внешних возмущений. Спектральная плотность мощности теплового шума $S(\omega) = dI^2/d\omega$ для тока короткого замыкания, генерируемого флуктуацией поляризации, имеет вид [13]:

$$S_I(\omega) = 4kT\omega C''(\omega), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, а T — температура, $C = C' - iC''$ — емкость конденсатора, заполненного материалом с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Мощность может рассеиваться только резистивной составляющей тока, которая находится в одинаковой фазе с напряжением. Таким образом, поляризационный шум является шумом Джонсона–Найквиста [14,15].

Как следует из уравнения (1), спектральная плотность мощности тока, генерируемого поляризацией, пропорциональна мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\omega)$. Эта величина обычно достигает пика около характерной релаксационной или резонансной частоты системы, где рассеивание мощности максимально. Если рассматривать частотную зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T, \omega)$ сегнетоэлектрика, то она имеет несколько областей дисперсии:

$$\epsilon^*(T, \omega) = \epsilon_1^*(T\omega) + \epsilon_2^*(T, \omega) + \epsilon_3^*(T, \omega) + \epsilon_4^*(T, \omega) + \dots, \quad (2)$$

где $\varepsilon_1(T, \omega)$ — вклад в диэлектрическую проницаемость за счет изменения величины P_s (переориентации доменов и движения доменных стенок), $\varepsilon_2(T, \omega)$ — за счет дефектов и примесей, $\varepsilon_3(T, \omega)$ — за счет упругой ионной и $\varepsilon_4(T, \omega)$ — ориентационной поляризации, которые обуславливают закон Кюри–Вейсса. Каждый из вкладов имеет свою температурную и частотную зависимости. Все перечисленные вклады, за исключением упругой ионной поляризации, имеют релаксационный характер и описываются дебаеподобной дисперсией:

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\tau\omega},$$

где τ — время релаксации, а $\Delta\varepsilon$ — диэлектрический вклад соответствующего поляризационного механизма. Прямой расчет показывает, что спектральная плотность электрического тока, вызванного флуктуациями поляризации через короткозамкнутый конденсатор, заполненный сегнетоэлектриком, равна [10]:

$$S(\omega) = \frac{dI^2}{d\nu} = 4kTC_0 \frac{\Delta\varepsilon}{\tau} \frac{(\tau\omega)^2}{1 + (\tau\omega)^2},$$

где C_0 — геометрическая емкость ($C_0 = \varepsilon_0 s/d$), s — площадь, d — толщина образца.

В сегнетоэлектрической фазе низкочастотные шумы, обусловленные флуктуацией спонтанной поляризации, движением доменных стенок и скачками Баркгаузена, имеют большие времена релаксации и распределены в некотором интервале. Шумы, порождаемые этими процессами, проявляются в низкочастотном диапазоне. Анализ температурных зависимостей данных шумов может позволить оценить величину спонтанной поляризации, а также характер ее зависимости от температуры.

В настоящей работе проводится исследование возможности диагностики полярного состояния сегнетоэлектриков на основе анализа их поляризационных шумов. В качестве примера исследуются образцы монокристалла титаната бария и керамики, полученные из нанопорошков с размером частиц 200 нм и спеченные при разных температурах.

1. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Установка для регистрации низкочастотных шумов показана рис. 1. Печь для нагрева образца имела экранирование, и для уменьшения внешних шумов питалась постоянным током. Для предварительного усилителя использовался готовый модуль инструментального усилителя AD620 с некоторыми изменениями (рис. 2). Вместо плавной регулировки усиления сделано дискретное переключение (R_1, R_2, R_3) и добавлена селективная обратная связь (C_1, C_2, C_3), благодаря чему усилитель может выполнять роль фильтра низких частот. Полоса пропускания усилителя без обратной связи лежит в

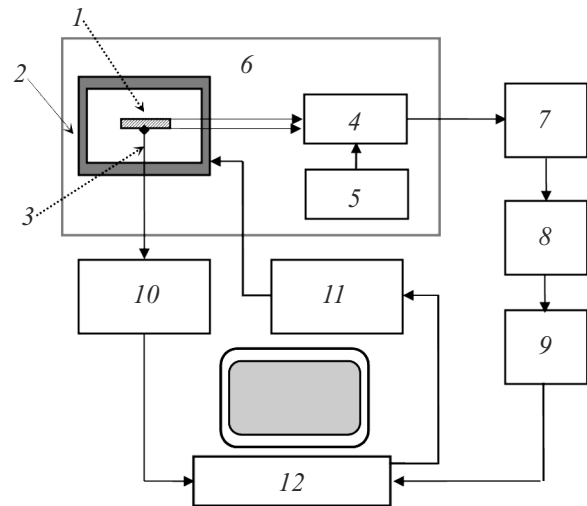


Рис. 1. Схема измерительной установки: 1 — исследуемый образец, 2 экранированная нагревательная ячейка, 3 — термопара, 4 — предварительный усилитель, 5 — аккумуляторная батарея с напряжением 5 В для питания предварительного усилителя, 6 — экран измерительной установки, 7 — регулируемый полосовой фильтр, 8 — электронный вольтметр ВЗ-48, 9 — АЦП ZET 210, 10 — электронный термометр TC-6621, 11 — программируемый источник питания GW Instek GPD-4303S, 12 — персональный компьютер.

пределах 0–10⁵ Нз. Для уменьшения внешних наводок усилитель питался от отдельной аккумуляторной батареи. Вся измерительная часть имеет второй контур экранирования.

Шумовой сигнал исследуемого образца после предварительного усиления через полосовой фильтр подавался на электронный милливольтметр ВЗ-48. В качестве регулируемого полосового фильтра использовался 15-полосный эквалайзер (EQ215P-20181101) с диапазоном регулируемых частот от 35 Нз до 20 кНз. Частотные характеристики для четырех первых фильтров показаны на рис. 3. С выхода милливольтметра ВЗ-48 сигнал через АЦП ZET 210 поступал на компьютер. Программное обеспечение анализировало температуру образца и при помощи программируемого источника питания GW Instek GPD-4303S поддерживало постоянную скорость нагрева и охлаждения. Пример частотных характеристик измерительного тракта при включении нескольких фильтров и цепи обратной связи показан на рис. 4. Как следует из графика, выбор фильтров и конденсатора обратной связи позволяет менять частотный диапазон и ширину полосы пропускания измерительного тракта.

Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (ε^*) были получены с помощью измерителя иммитанса Е7-25. В эксперименте применялась серебряная паста в качестве материала для изготовления электродов. Для определения температуры с точностью 0.1 °С использовался электронный термометр TC-6621. Эксперименты были осуществлены в режиме циклического нагрева и охлаждения, контроли-

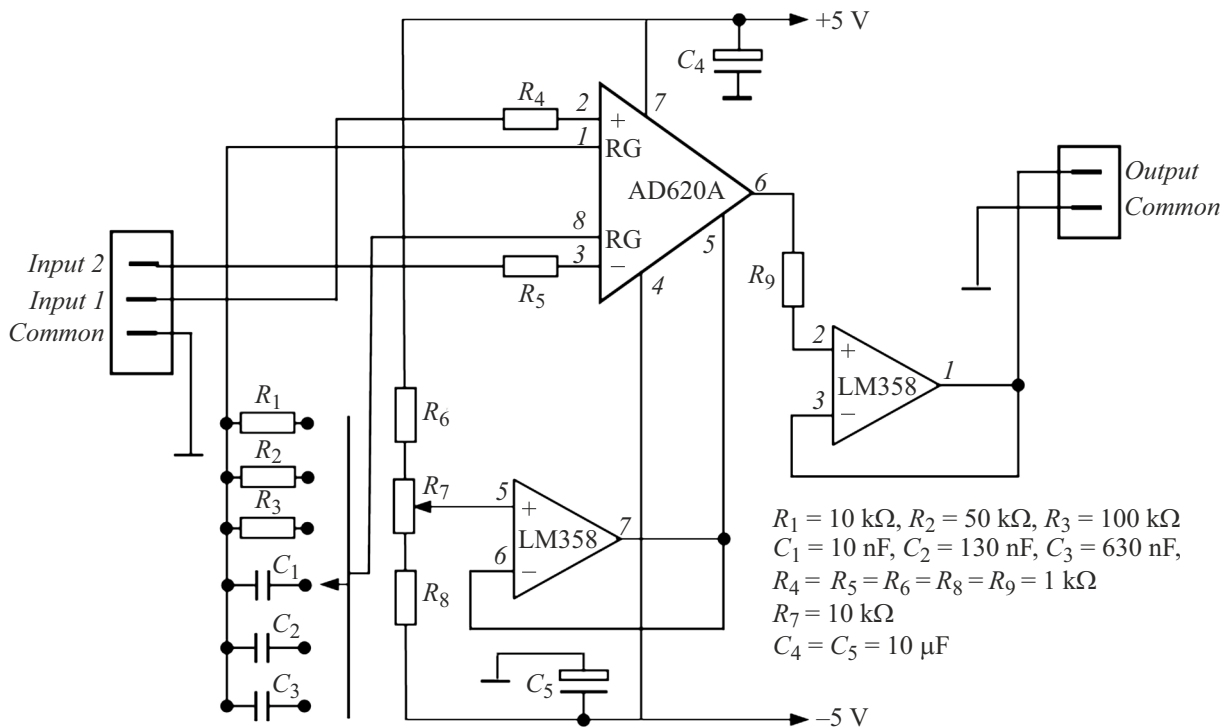


Рис. 2. Принципиальная схема предварительного усилителя.

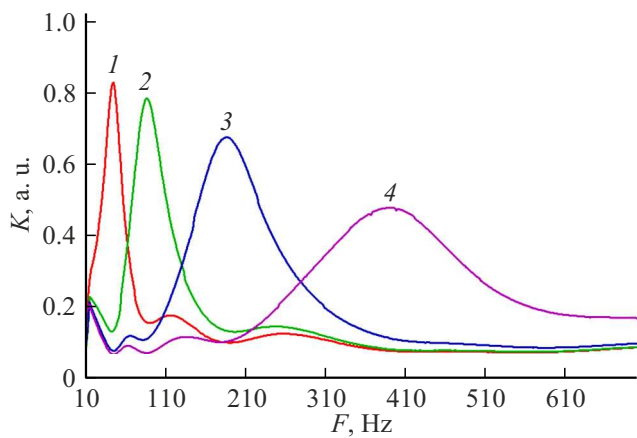


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи K эквалайзера от частоты для фильтров: 1 — 35 Hz, 2 — 75 Hz, 3 — 160 Hz и 4 — 400 Hz.

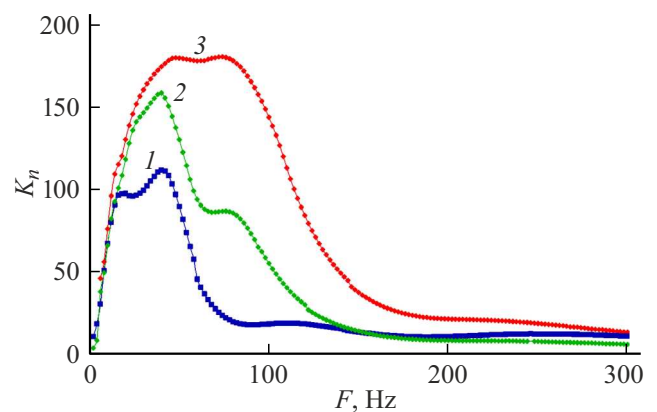


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления измерительного тракта от частоты для разного сочетания фильтров и конденсаторов обратной связи: 1 — фильтр 35 Hz и $C_3 = 630$ nF, 2 — фильтры 35 Hz, 75 Hz и $C_2 = 130$ nF, 3 — фильтры 35 Hz, 75 Hz и $C_1 = 10$ nF.

руемого автоматизированной системой под управлением компьютера со скоростью изменения температуры 2°C в минуту в интервале $30^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}$.

Для оценки спонтанной поляризации образцов исследовался пьезоэлектрический отклик. Если в процессе изменения температуры меняется полное сопротивление образца, наиболее удачным является измерение пьезоэлектрического тока в условиях короткого замыкания (т.е. поддерживается постоянство электрического поля E) [16]. Условие короткого замыкания в нашем случае поддерживалось с помощью операционного усилителя

AD620. Предварительный усилитель использовался в режиме постоянного тока без фильтров и сигнал непосредственно через АЦП ZET 210 подавался на компьютер. Для измерения пьезоэлектрического тока образцы предварительно поляризовались при комнатной температуре и напряженности электрического поля 5000 V/cm , скорость нагрева при измерении поддерживалась постоянной и составляла 5 K/min .

Для проверки методики был выбран хорошо исследованный титанат бария, который является классическим

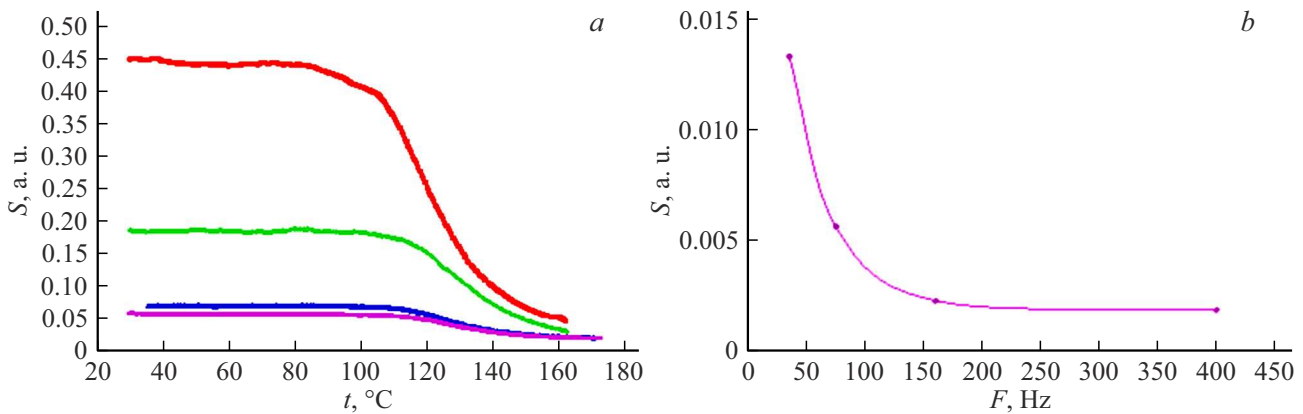


Рис. 5. Зависимости интенсивности шумов: от температуры для центральных частот полосового фильтра 35 Hz (1), 75 Hz (2), 160 Hz (3) и 400 Hz (4), полученные для керамики титаната бария, спеченной при температуре 1250 °C (a); от частоты при температуре 40 °C, полученная для керамики титаната бария, спеченной при температуре 1250 °C (b).

многоосным сегнетоэлектриком, спонтанная поляризация которого имеет несколько возможных направлений. При температурах выше $T_0 = 120$ °C кристаллическая структура BaTiO_3 — кубическая с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. При охлаждении BaTiO_3 до 120 °C происходит структурный фазовый переход в тетрагональную полярную симметрию класса $P4mm$, стабильную до температуры 5 °C. Ниже фазового перехода при 120 °C скачкообразно возникает спонтанная поляризация P_s величиной $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, и при охлаждении до комнатной температуры растет до примерно $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. При температурах ниже 5 °C кристалл переходит в ромбическую фазу [1].

Для получения керамики BaTiO_3 использовались нанопорошки от компании Mann Grain Nano Technology Co., Ltd. (КНР) с чистотой 99.9%. Средний размер частиц используемых порошков составлял 200 nm. Прессование заготовок производилось при давлении $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$. В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт. После прессования образцы имели диаметр 10 mm и толщину 1.5 mm. Спекание производилось с выдержкой при температурах 1100 °C, 1250 °C и 1350 °C в течение 2 h [17].

2. Исследуемые образцы и результаты эксперимента

На рис. 5 приведена частотная зависимость интенсивности шумов для керамики титаната бария, спеченной при температуре 1250 °C. Как следует из графиков, интенсивность теплового шума в сегнетоэлектрической фазе существенно зависит от частоты и падает не в точке фазового перехода (123 °C), а в некоторой температурной области выше фазового перехода. При выборе частотного диапазона регистрации шумов 10–100 Hz (кривая 2 на рис. 4) на кривых $S(T)$ появляется аномалия в точке фазового перехода, обусловленная скачком спонтанной поляризации (рис. 6). Наибольшее значение

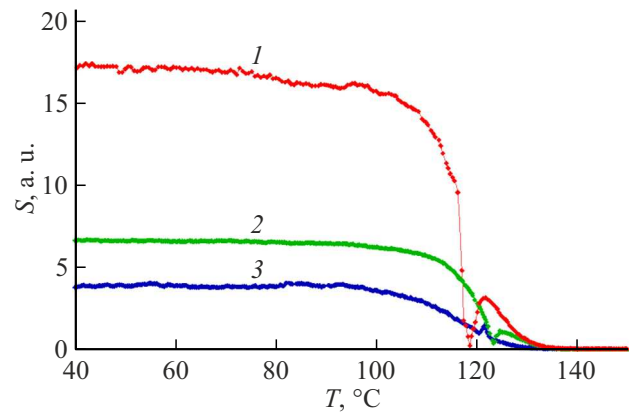


Рис. 6. Зависимости $S(T)$ для образцов титаната бария, полученные при охлаждении монокристалла BaTiO_3 , выращенного по методу Ремейки (1), керамики, спеченной при температуре 1350 °C (2), и керамики, спеченной при температуре 1100 °C (3).

плотности шума принадлежит монокристаллу титаната бария (кривая 1), меньшее — керамике, спеченной при температуре 1350 °C (кривая 2), и еще меньшее — керамике, спеченной при температуре 1100 °C (кривая 3).

На рис. 7. приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на частоте 10 kHz для монокристалла BaTiO_3 и керамики, спеченной при разных температурах. Для монокристалла максимальное значение диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода составляет 10 000, а для керамик, спеченных при 1350 °C и 1100 °C — 9000 и 7000 соответственно. Тангенс диэлектрических потерь исследуемых образцов имеет одинаковый порядок, и для монокристалла меняется от 0.01 при комнатной температуре до 0.025 при фазовом переходе, а для керамических образцов меняется от 0.015 до 0.03.

Если проанализировать пирозлектрический ток вблизи фазового перехода для этих же образцов, то для

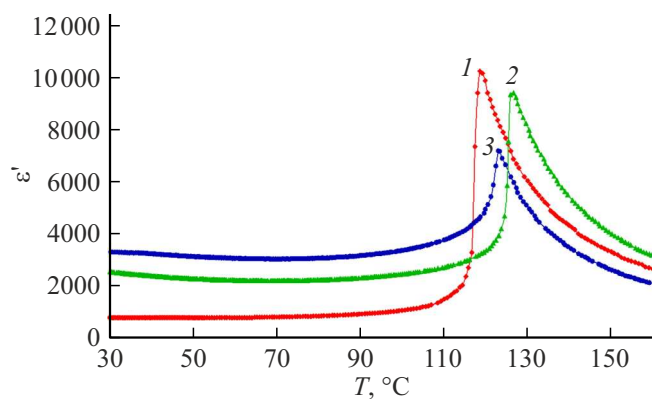


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для монокристалла BaTiO_3 (1), керамики, спеченной при температуре 1350°C (2), и керамики, спеченной при температуре 1100°C (3).

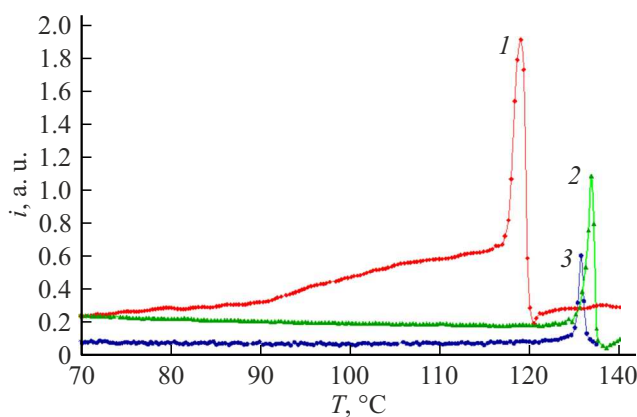


Рис. 8. Температурные зависимости пиротока $i(T)$ для монокристалла BaTiO_3 (1), керамики, спеченной при температуре 1350°C (2), и керамики, спеченной при температуре 1100°C (3).

него наблюдается подобная зависимость — наибольшее значение для монокристалла и уменьшение его для керамик (рис. 8).

Полученные результаты исследования поляризационных шумов в сегнетоэлектрических материалах позволяют оценить величину и температурный ход спонтанной поляризации. Этот метод применим в случаях, когда на исследуемый образец нельзя подавать большие электрические поля. Однако метод имеет качественный характер, так как на результат могут влиять другие параметры образцов, например, такие как неоднородность материала, наличие примесей или проводимость образцов.

Заключение

Таким образом, в монокристаллах и керамике титаната бария в интервале температур 30°C – 140°C обнаружен поляризационный шум, спектральная плотность

которого обратно пропорциональна частоте измерительного поля f , т.е. шум типа $1/f$. Поляризационный шум наблюдается только в сегнетоэлектрической фазе и коррелирует с величиной пиротока при температуре фазового перехода, что говорит о том, что он связан со спонтанной поляризацией и качественно повторяет ее зависимость от температуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, Oxford, 1977)
- [2] K.M. Rabe, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective* (Springer, Berlin, 2007)
- [3] S.P. Yudin, L.M. Blinov, N.N. Petukhova, S.P. Palto. *Jetp. Lett.*, **70** (9), 633 (1999) DOI: 10.1134/1.568227
- [4] A. Milinskii, S. Baryshnikov, V. Parfenov, S. Kozlova, N.H. Thuong. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **19** (3), 201 (2018). DOI: 10.1007/s42341-018-0032-x
- [5] L. Godefroy. *J. Phys. Colloques.*, **33**, C2-44 (1972). DOI: 10.1051/jphyscol:1972210
- [6] P.S. Bednyakov, I.V. Shnaidshtein, B.A. Strukov. *Phys. Solid State*, **53**, 350 (2011). DOI: 10.1134/S106378341102003X
- [7] C.D. Tan, C. Flannigan, J. Gardner, F.D. Morrison, E.K.H. Salje, J.F. Scott. *Phys. Rev. Mater.*, **3** (3), 034402 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.034402
- [8] X. Zhang, C. Mellinger, E.V. Colla, M.B. Weissman, D.D. Viehland. *Phys. Rev. B*, **95** (14), 144203 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.144203
- [9] S.A. Gridnev, A.N. Tsotsorin, A.V. Kalgin. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245** (1), 224 (2008).
- [10] I. Mušević, A. Kityk, M. Škarabot, R. Blinc. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (6), 1062 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1062
- [11] S. Luo, Y. He, B. Cai, X. Gong, G. Liang. 2023 7th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM), Seoul, Republic of Korea, 1 (2023). DOI: 10.1109/EDTM55494.2023.10103119
- [12] R. Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn*, **12**, 570 (1957). DOI: 10.1143/JPSJ.12.570
- [13] N.E. Israeloff. *Phys. Rev. B*, **53**, R11913(R) (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R11913
- [14] J.B. Johnson. *Phys. Rev.*, **32**, 97 (1928). DOI: 10.1103/PhysRev.32.97
- [15] H. Nyquist. *Phys. Rev.*, **32**, 110 (1928). DOI: 10.1103/PhysRev.32.110
- [16] A.M. Glass. *J. Appl. Phys.*, **40**, 4699 (1969). DOI: 10.1063/1.1657277
- [17] S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinsky, E.V. Stukova. *Glass and Ceramics*, **81** (3), 152 (2024). DOI: 10.1007/s10717-024-00674-1