

Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$

С. В. Барышников, Т. А. Меределина, Ю. А. Шацкая, А. А. Антонов

Исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$. Показано, что с увеличением доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ происходит значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Фазовый переход ($T_c = 123$ К) размывается и на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ появляется гистерезис. Нелинейность, характеризуемая коэффициентом третьей гармоники, увеличивается с ростом x .

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, композиты, диэлектрическая проницаемость, фазовые переходы.

Введение

Интенсивное исследование сегнетоэлектриков связано с их широким практическим применением, которое обусловлено их уникальными свойствами, в частности, большой диэлектрической проницаемостью и наличием спонтанной поляризации, а также зависимостью этих параметров от внешних воздействий.

В последнее время значительно вырос интерес к исследованиям физических свойств неоднородных полярных материалов [1–3]. Неоднородности в таких структурах обусловлены присутствием микро- и нановключений различных фаз, слоями объемного заряда и др. Неоднородные сегнетоэлектрические микро- и наноструктуры становятся более перспективными для технических применений, в частности, их используют для производства малогабаритных конденсаторов с большой удельной емкостью и нелинейных элементов для диэлектрических усилителей [4].

В связи с этим возникает проблема исследования и прогнозирования эффективных физических свойств неоднородных систем при различных внешних воздействиях. Особый интерес представляет изучение сегнетоэлектрических композитов в области фазового перехода, при котором сильно меняются свойства сегнетоэлектриков, а кристаллическая структура наиболее подвержена внешним воздействиям.

Композиты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабо и сильно поляризуемых матрицах, полярные частицы в полярной матрице и др. Физические свойства таких композитов зависят от размера и геометрии частиц, а также существенную роль играют объемные соотношения компонент, взаимодействие частиц с матрицей и между собой. В совокупности все эти факторы приводят к тому, что характеристики полученных структур могут значительно отличаться от характеристик исходных материалов. Стоит также отметить, что в проводящих неоднородных структурах существенную роль играет поляризация Максвелл–Вагнера, приводящая к тому, что диэлектрическая проницаемость на низких частотах может возрастать на несколько порядков [5, 6].

Цель данной работы — исследование линейных и нелинейных диэлектрических свойств композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ для установления зависимости этих свойств от взаимного влияния компонент и наличия свободных носителей заряда.

Образцы и методика эксперимента

Дигидрофосфат калия KN_2PO_4 (KDP) 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 симметрией. При этом полярная ось направлена вдоль оси c тетрагональной фазы. При комнатной температуре значения диэлектрической проницаемости вдоль осей a и c близки между собой и составляют примерно 50. При понижении температуры ϵ_c возрастает по гиперболическому закону, достигая при T_c значений порядка 10^5 . Выше температуры перехода в интервале 123 – 170 К диэлектрическая проницаемость изменяется по закону Кюри – Вейсса: $\epsilon_c = C/(T - T_0)$, где константа Кюри $C = 3250$ К, а температура Кюри – Вейсса $T_0 = 123$ К [7, 8]. Таким образом, температура Кюри – Вейсса совпадает с температурой перехода T_c . Ниже температуры перехода ϵ_c спадает без скачка. Компонента ϵ_a обнаруживает незначительную аномалию при температуре перехода. Спонтанная поляризация P_s в точке перехода возникает без скачка и при 100 К равна $4,7 \cdot 10^{-6}$ К/см². Сегнетоэлектрическая активность KDP впервые была обнаружена Г. Бушем и П. Шеррером в 1935 году, и с тех пор свойства этого кристалла достаточно хорошо исследованы [9].

Для получения композита в качестве второй компоненты был выбран твердый раствор $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$. Соединения $\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$ являются сегнетоэлектриками, в которых с изменением состава можно плавно смещать температуру фазового перехода, в то же время они представляют собой полупроводники с узкой запрещенной зоной (ширина запрещенной зоны $E_g \sim 0,2 - 0,4$ эВ). 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 приводит к значительному падению проводимости в области низких температур. Энергетический спектр, основные свойства и теоретические модели, описывающие примесные состояния галлия в PbTe и его твердых растворах, подробно представлены в монографии [10]. 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 [11].

Особенности физических свойств $\text{Pb}_{1-y}\text{Ge}_y\text{Te}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода были исследованы следующими методами: измерения теплоемкости [12], электропроводности [13, 14] и диэлектрической проницаемости [11, 15]. Как было показано в [15], температура сегнетоэлектрического фазового перехода $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ с большой точностью (1 – 2 К) совпадает с T_c для KDP, поэтому ниже 123 К оба компонента находятся в сегнетоэлект-

рическом состоянии, а выше 124 К — в параэлектрической фазе.

В эксперименте использовали образцы $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$, где объемная доля $x = 0,2, 0,3$ и $0,4$. Для приготовления образцов исходные компоненты предварительно измельчали в агатовой ступке и просеивали через сито с ячейками размером 50 мкм, а затем тщательно перемешивали. Прессование проводили при комнатной температуре и давлении $6000 - 7000$ кг/см². Время выдержки под давлением составляло 5 минут. Образцы имели форму таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Пористость образцов не превышала 3 %. Качество образцов контролировали с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-1000. Размеры частиц $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ составляли 5 – 30 мкм. В качестве эталонных образцов использовали поликристаллические образцы KDP и керамические образцы $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$.

Линейные диэлектрические свойства образцов определяли на цифровом измерителе иммитанса E7-25 с частотным диапазоном от 25 Гц до 1 МГц в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в диапазоне от 80 до 300 К со скоростью 1 К/мин. Амплитуда измерительного напряжения составляла 0,7 В. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 5 %. В качестве электродов использовали индий-галлиевую эвтектику. Перед измерением образцы прогревали до 373 К, измерения проводили в вакуумной камере. Для измерения температуры использовали медный термометр-сопротивление ($R = 100$ Ом), при этом точность определения температуры составляла около 0,2 К.

Установка для исследования нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 4 кГц. Напряжение поля составляло 2 В/см. Сигнал снимали с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавали на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента регистрировали амплитуды третьей и первой гармоник. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [16].

Экспериментальные результаты

Измерения линейной диэлектрической проницаемости

На рис. 1 приведен температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для керамики $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$. Как показали

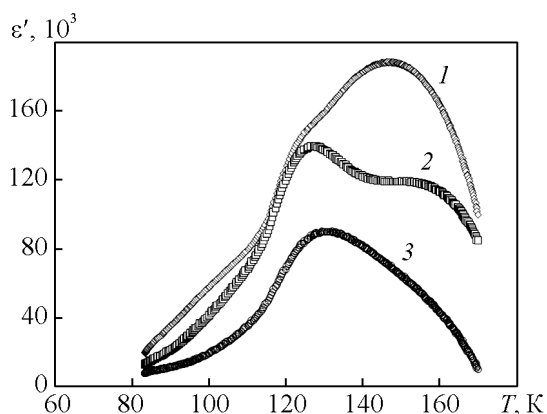


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ на частотах, Гц: 1 — 10^4 , 2 — 10^5 , 3 — 10^6 .

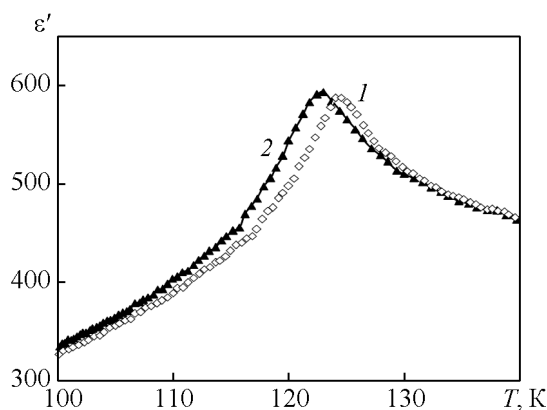


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.3}$ в режиме: 1 — нагрева, 2 — охлаждения.

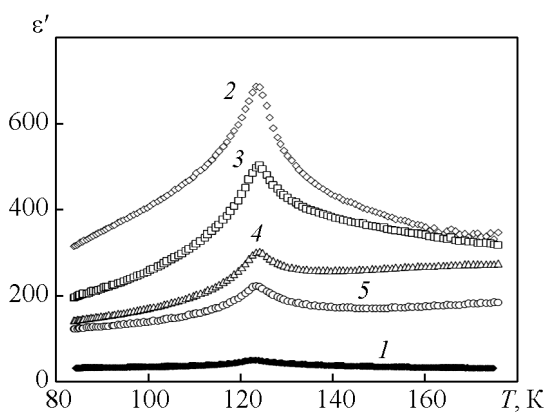


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для поликристаллического образца KDP (1) и для образцов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.3}$ на частотах: 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 100 кГц, 5 — 1 МГц.

исследования, для этого образца наблюдается сильное размытие фазового перехода и существенная зависимость ϵ' от частоты. На частоте 10^4 Гц значение $\epsilon'(T_c)$ составляет примерно $1,5 \cdot 10^5$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 2,4$, на частоте 10^5 Гц — $\epsilon'(T_c) \approx 1,38 \cdot 10^5$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 2,4$, на частоте 10^6 Гц — $\epsilon'(T_c) \approx 8,8 \cdot 10^4$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 1,36$.

Для композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и сильно зависит от частоты. На частоте 10^6 Гц для состава с $x = 0,2$ значение $\epsilon'(T_c)$ составляет примерно 220 при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,21$, для состава с $x = 0,3$ — $\epsilon'(T_c) \approx 280$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,25$, для состава с $x = 0,4$ — $\epsilon'(T_c) \approx 450$ при $\text{tg}\delta(T_c) \approx 0,34$. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава: для $x = 0,2$ — $\Delta T_c \approx 1$ К, для $x = 0,3$ $\Delta T_c \approx 1,5$ К, для $x = 0,4$ — $\Delta T_c \approx 2$ К. На рис. 2 представлены зависимости $\epsilon'(T)$ для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.3}$ в режиме нагрева и охлаждения. На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon'(T)$ для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.3}$ на разных частотах, а также для сравнения приведена зависимость $\epsilon'(T)$ для поликристаллического образца KDP. Фазовый переход для KDP наблюдается при 123 К, а диэлектрическая проницаемость в максимуме достигает порядка 50 и в пределах $10^3 - 10^6$ Гц не зависит от частоты.

На рис. 4 приведена температурная зависимость коэффициента $\phi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$ для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$, ϕ — характеризует степень влияния добавки $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита. Как следует из рис. 4, в сегнетоэлектрической фазе на частоте 10 кГц коэффициент ϕ больше, чем в параэлектрической фазе, а функция $\phi(T)$ напоминает зависимость спонтанной поляризации от температуры. На частоте 1 МГц значения ϕ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах примерно равны, что говорит о присутствии дополнительного механизма поляризации на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе.

Генерация третьей гармоники

На рис. 5 приведены результаты исследования полевой зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$ для образцов $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$, $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.3}$ и $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.6}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0.4}$ в сегнетоэлектрической фазе. Исследования показали, что с увеличением x растет не только диэлектрическая проницаемость, но и её зависимость от поля.

Температурная зависимость коэффициентов третьей гармоники для образцов $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ и

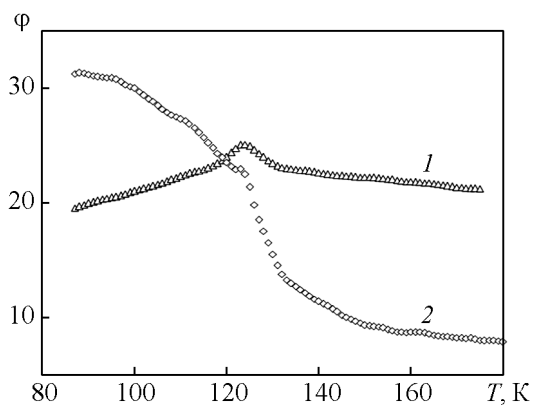


Рис. 4. Температурные зависимости $\varphi(T)$ для композита $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ для $x = 0,3 - 0,4$ на частотах: 1 – 1 МГц, 2 – 10 кГц.

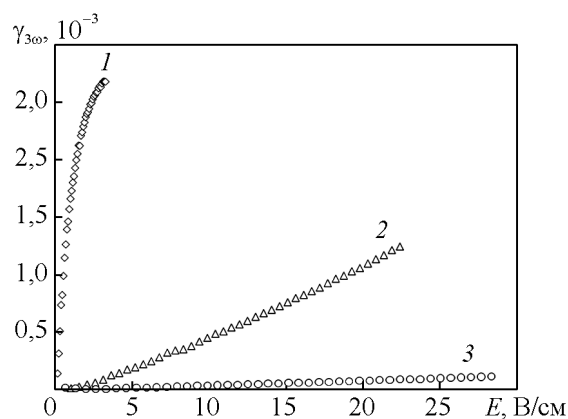


Рис. 5. Зависимость $\gamma_{3\omega}$ от напряженности модулирующего поля при $T = 80$ К для: 1 – $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$, 2 – $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,6}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,4}$, 3 – $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,3}$.

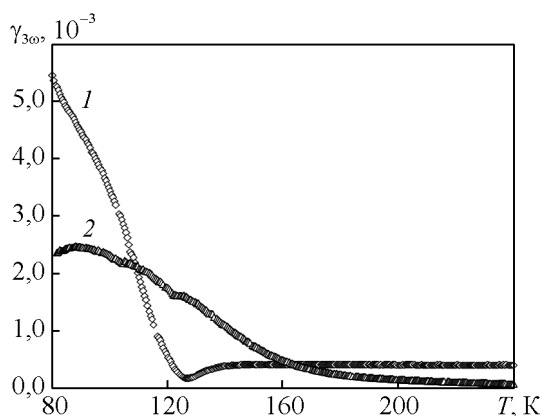


Рис. 6. Температурные зависимости $\gamma_{3\omega}$ при $E = 2$ В/см для: 1 – $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$, 2 – $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,3}$.

$(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,3}$ приведена на рис. 6. Как следует из графиков, для $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ $\gamma_{3\omega}$ достигает минимума при температуре фазового перехода, что соответствует моменту исчезновения спонтанной поляризации. Для состава $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,3}$ при температуре 123 К имеется лишь малая аномалия, соответствующая фазовому переходу в KDP. Далее зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0,7}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_{0,3}$ монотонно убывает, что может свидетельствовать о размытии фазового перехода, а также о том, что полярные группы, как и в релаксорах, существуют выше температуры фазового перехода, характерной для чистого KDP или $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$.

Обсуждение результатов

С увеличением доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$ в композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$, происходит рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости; коэффициент $\varphi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$ на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе больше, чем в параэлектрической; нелинейность, характеризуемая коэффициентом третьей гармоники, увеличивается с ростом x ; фазовый переход размывается и на температурной зависимости $\epsilon'(T)$ появляется гистерезис.

Чтобы объяснить увеличение диэлектрической проницаемости с ростом доли $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle$, следует учесть, что композитные материалы являются термодинамически неравновесными открытыми системами с развитой сетью внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов между компонентами. Эти явления обусловлены существованием ненасыщенного поля межатомных и межмолекулярных сил в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз, а также из-за отличия связей поверхностных атомов и молекул разных фаз [17]. 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 [18].

Барьерная поляризация и диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе для $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ определяется площадью контактной поверхности (то есть 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 $T < 121$ К, когда $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa})_x$ находится в сегнетоэлектрическом состоянии, необходимо учитывать наличие спонтанной поляризации. В работе [19] при определении величины потенциального барьера на границе сегнетоэлектрик – металл спонтанная поляризация учтена в виде дополнительного слагаемого вида

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

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.

Электрические свойства керамики, состоящей из полупроводниковых зерен с сопротивлением ρ_g и диэлектрической проницаемостью ϵ_g , окруженных изолирующими слоями с сопротивлением $\rho_b \gg \rho_g$ и диэлектрической проницаемостью ϵ_b , теоретически рассматривали в [5, 8], где были получены соотношения типа формулы Дебая.

$$\rho = \rho_g + \frac{X\rho_b}{1 + \omega^2\tau_1^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon = \epsilon_g + \frac{\epsilon_b/X}{1 + \omega^2\tau_2^2}, \quad (3)$$

где $\tau_1 = \epsilon_0(\epsilon_b^2\rho_b\rho_g/X)^{1/2}$, $\tau_2 = \epsilon_0\epsilon_b\rho_g/X$ — времена релаксации, X — отношение толщины барьера к толщине зерна, причем полагается, что сопротивление и емкость граничного слоя много больше, чем в объеме зерна.

Очевидно, что при высоких частотах электрические свойства определяются свойствами в объеме зерен, тогда как при низких частотах доминирует эффект граничных слоев. Если величина X мала, то эффективная низкочастотная диэлектрическая проницаемость становится исключительно большой. Ситуация для исследованных композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa})_x$ немного отличается, хотя на качественном уровне соотношения (2) и (3) объясняют температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости.

Нелинейность сегнетоэлектриков ниже T_c обусловлена изменением спонтанной поляризации доменов. При этом изменяющаяся поляризация приводит и к изменению диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim dP/dE$. Для электрического поля E много меньшего, чем коэрцитивное поле E_c , переключение поляризации не имеет места, и электрическое смещение D разлагается как степенной ряд по E

$$D = P_s + \epsilon_1\epsilon_0E + \epsilon_2\epsilon_0^2E^2 + \dots, \quad (4)$$

где P_s — спонтанная поляризация, ϵ_1 — линейная диэлектрическая проницаемость, ϵ_2 и ϵ_3 — диэлектрическая проницаемость второго и третьего порядка, соответственно. В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебречь даже в относительно низком электрическом поле.

В работе [16] было показано, что для фазового перехода второго рода при $T < T_c$

$$\epsilon_2 = -3\beta P_s\chi^3, \quad (5)$$

$$\epsilon_3 = (-\beta + 18\beta^2 P_s\chi)\chi^4, \quad (6)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость, β — коэффициент в разложении Ландау – Гизбурга

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2}(T - T_c)P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6 + \dots \quad (7)$$

В правой части соотношения (7) F_0 обозначает свободную энергию при $P = 0$. Знаки коэффициентов α , β и γ определяют род фазового перехода. α и γ всегда положительны, а β положителен для перехода второго рода и отрицателен для первого рода. Таким образом, возрастание ϵ' приводит к возрастанию нелинейных вкладов ϵ_2 и ϵ_3 . При $T > T_c$ $\epsilon_2 = 0$ и $\epsilon_3 = \text{const}$.

Вопрос о температурном гистерезисе $\epsilon'(T)$ для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом второго рода обсуждался в [8]. Наличие неоднородностей в композитах может приводить к температурному гистерезису по нескольким причинам: 1) образование механических напряжений и освобождение от них при последовательных циклах

нагрева и охлаждения образцов; 2) появление внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей; 3) экранирование свободными носителями зарядов поляризованных областей микрокристаллов. Для композита $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa})_x$ наиболее вероятными являются вторая и третья причины: появление внутренних электрических полей дефектов на границах неоднородностей и экранирование поляризованных областей микрокристаллов, которые в дальнейшем не участвуют в процессах переполяризации. О наличии полярных групп выше $T = 124$ К свидетельствуют и результаты наших исследований коэффициента третьей гармоники (рис. 6). Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости может быть обусловлен и другими причинами. Например, “затягиванием” сегнетоэлектрических доменов в параэлектрическую фазу вследствие закрепления доменных границ дефектами решетки.

Заключение

В сегнетоэлектрических композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa})_x$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и сильно зависит от частоты. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава. Для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa})_x$ температурная зависимость коэффициента $\phi(T) = \Delta\epsilon'(x)/\Delta x$, характеризующего степень влияния добавки $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{TeGa}$ на эффективную диэлектрическую проницаемость композита, в сегнетоэлектрической фазе на низких частотах больше, чем в параэлектрической фазе, а функция $\phi(T)$ напоминает зависимость спонтанной поляризации от температуры. На частоте 1 МГц значения ϕ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах примерно равны, что говорит о присутствии дополнительного механизма поляризации (с большими временами релаксации), связанного с накоплением свободных носителей на границах доменных стенок и зёрен, компенсирующих спонтанную поляризацию. Межслоевая поляризация, появляющаяся за счет накопления зарядов на границе раздела, дает вклад не только в линейную, но и в нелинейную часть диэлектрической проницаемости.

Литература

1. Ferroelectrics – Applications. Edited by Mickael Lallart. Publisher: InTech, 2011, 250 p. Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>.
2. Kamenshchikov M.V., Solnyshkin A.V., Bogomolov A.A., Pronin I.P. Electrical conduction mechanisms in PZT thin

films deposited by RF magnetron sputtering method. *Ferroelectrics*, 2013, v. 442, no. 1, p. 101 – 106.

3. Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Koroleva E.V. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNO}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$. *Composites: Part B*, 2014, v. 66, p. 190 – 193.
4. Вендик О.Г. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. М.: Советское радио, 1979, 272 с.
5. Billig E., Plessner K.W. Note on the dielectric dispersion in polycrystalline. *Materials Proc. Phys. Soc.*, 1951, v. 64B, p. 361 – 365.
6. Masuno K., Murakami T., Waku S. Dielectric ceramics with boundary-layer structure for high frequency application. *Ferroelectrics*, 1972, v. 3, p. 315 – 319.
7. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 555 с.
8. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, 736 с.
9. Busch G., Scherrer P. A New seignette-electric substance. *Naturwiss*, 1935, v. 23, p. 737 – 738.
10. Khokhlov D. Lead Chalcogenides: Physics & Applications, Taylor & Francis. New York, 2003, 720 p.
11. Maslov V.V., Baryshnikov S.V., Copelevich Ya.V. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor. *Ferroelectrics*, 1982, v. 45, p. 51 – 56.
12. Yaraneri H., Grassie A.D.C., Loram J.W. Coupled phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. *Lect. Notes in Phys*, 1982, v. 152, p. 270 – 274.
13. Epifanov Yu.N., Levanyuk A.P., Levanyuk G.M. Interaction of carriers with to-phonons and electrical conductivity of ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1981, v. 35, p. 199 – 202.
14. Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца. *УФН*, 2014, т. 184, с. 1033 – 1044.
15. Барышников С.В., Барышников А.С., Баранов А.Ф., Маслов В.В. Особенности диэлектрических аномалий в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода. *ФТТ*, 2008, т. 50, № 7, с. 1270 – 1273.
16. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. *J. Appl. Phys*, 1987, v. 62, no. 8, p. 3339 – 3342.
17. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов. М.: Радиотехника, 2001, 191 с.
18. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УССР, 2001, 208 с.
19. Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., LeRhun G., Alexe M. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films. *Physical Review B*, 2007, v. 75, p. 104103 – 104108.

References

1. Lallart M. Ferroelectrics – Applications. InTech Publ., 2011, 250 p. Access via <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications>.

2. Kamenshchikov M.V., Solnyshkin A.V., Bogomolov A.A., Pronin I.P. Electrical conduction mechanisms in PZT thin films deposited by RF magnetron sputtering method. *Ferroelectrics*, 2013, vol.442, no. 1, pp. 101 – 106.
3. Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Koroleva E.V. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNO}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$. *Composites: Part B*, 2014, vol. 66, pp. 190 – 193.
4. Vendik O.G. *Segnetoelektriki v tekhnike SVCH* [Ferroelectric material in technician microwave frequency]. Moscow, Soviet radio Publ., 1979, 272 p.
5. Billig E., Plessner K.W. Note on the dielectric dispersion in polycrystalline. *Materials Proc. Phys. Soc.*, 1951, vol. 64B, pp. 361 – 365.
6. Masuno K., Murakami T., Waku S. Dielectric ceramics with boundary-layer structure for high frequency application. *Ferroelectrics*, 1972, vol.3, pp. 315 – 319.
7. Jona F., Shirane G. *Ferroelectric crystals*. Oxford, Pergamon Press, 1962, 402 p.
8. Lines M., Glass A. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford, Clarendon Press, 1977, 680 p.
9. Busch G., Scherrer P. A New seignette-electric substance. *Naturwiss.*, 1935, vol. 23, pp. 737 – 738.
10. Khokhlov D. *Lead Chalcogenides: Physics & Applications*, Taylor & Francis. New York, 2003, 720 p.
11. Maslov V.V., Baryshnikov S.V., Copelevich Ya.V. Photostimulated phase transition shift in a narrow gap ferroelectric-semiconductor. *Ferroelectrics*, 1982, vol.45, pp. 51 – 56.
12. Yaraneri H., Grassie A.D.C., Loram J.W. Coupled phase transitions in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. *Lect. Notes in Phys.*, 1982, vol. 152, pp. 270 – 274.
13. Epifanov Yu.N., Levanyuk A.P., Levanyuk G.M. Interaction of carriers with to-phonons and electrical conductivity of ferroelectrics. *Ferro-electrics*, 1981, vol. 35, pp. 199 – 202.
14. Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Teragertsovaya fotoprovozodimost i netrivialnye lokalnye elektronnye sostoyaniya v legirovannykh poluprovodnikakh na osnove tellurida svintsya [Terahertz photoconductivity and nontrivial local electronic states in doped lead telluride-based semiconductors]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2014, vol. 184, no. 10, pp. 1033 – 1044.
15. Baryshnikov S.V., Baryshnikov A.S., Baranov A.F., Maslov V.V. Specific features of dielectric anomalies in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ near a ferroelectric phase transition. *Physics of the Solid State*, 2008, vol.50, no. 7, pp. 1322 – 1325.
16. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, no. 8, pp. 3339 – 3342.
17. Andreeva A.V. *Osnovi fizikokhimii i tekhnologii kompozitov* [Bases physical chemistry and technologies of composites]. Moscow, Radio engineering Publ., 2001, 191 p.
18. Vinogradov A.P. *Elektrodinamika kompozitnykh materialov* [Electrodynamics of composit materials]. Moscow, Editorial USSR Publ., 2001, 208 p.
19. Pintilie L., Vrejoiu I., Hesse D., LeRhun G., Alexe M. Ferroelectric polarization-leakage current relation in high quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films. *Physical Review B*, 2007, vol. 75, pp. 104103 – 104108.

Статья поступила в редакцию 28.11.2014 г.

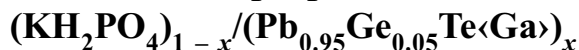
Барышников Сергей Васильевич — ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет» (675000, Россия, Амурская обл., г. Благовещенск, ул. Ленина, 104), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области сегнетоэлектричества. E-mail: svbar2003@list.ru.

Мередилина Татьяна Александровна — ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет» (675000, Россия, Амурская обл., г. Благовещенск, ул. Ленина, 104), аспирант третьего года обучения, специализируется в области физики конденсированных сред. E-mail: biofirm@mail.ru

Шацкая Юлия Алексеевна — ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет» (675000, Россия, Амурская обл., г. Благовещенск, ул. Ленина, 104), кандидат физико-математических наук, специалист в области сегнетоэлектричества. E-mail: shack4@mail.ru

Антонов Антон Анатольевич — ФГБОУ ВПО «Благовещенский государственный педагогический университет» (675000, Россия, Амурская обл., г. Благовещенск, ул. Ленина, 104), аспирант второго года обучения, специализируется в области физики конденсированных сред. E-mail: pilgrim.a3@gmail.com

Linear and nonlinear dielectric properties of ferroelectric composites



S. V. Baryshnikov, T. A. Meredelina, Y. A. Shatskaya, A. A. Antonov

The linear and nonlinear dielectric properties of the composites $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te(Ga)})_x$ are studied. It is shown that a significant growth of both real and imaginary parts of the dielectric permittivity occurs with the increase of the $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te(Ga)}$ share. The phase transition ($T_c = 123$ K) diffuses, the hysteresis appears on the temperature dependence of the ϵ' (T). Nonlinearity, characterized by the coefficient of the third harmonic, increases with increasing x .

Keywords: ferroelectrics, composites, dielectric permeability, phase transitions.

Sergey Baryshnikov — Blagoveshchensk State Pedagogical University (675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia, Lenin st, 104), DrSci (Phys-Math), professor, specialist in ferroelectricity. E-mail: svbar2003@list.ru.

Tatiana Meredelina — Blagoveshchensk State Pedagogical University (675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia, Lenin st, 104), post-graduate student, specialises in physics of condensed materials. E-mail: biofirm@mail.ru.

Yulia Shatskaya — Blagoveshchensk State Pedagogical University (675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia, Lenin st, 104), PhD (Phys-Math), specialist in ferroelectricity. E-mail: shack4@mail.ru.

Anton Antonov — Blagoveshchensk State Pedagogical University (675000 Blagoveshchensk, Amur region, Russia, Lenin st, 104), post-graduate student, in physics of condensed materials. E-mail: pilgrim.a3@gmail.com.