

УДК 539.12

## Экспериментальные исследования фазовых переходов в сегнетокерамике на основе титаната-бария-стронция

С. Д. БАРСУКОВ, С. А. ХАХОМОВ, И. В. СЕМЧЕНКО

Применение в кристаллоакустике пьезоэлектрических кристаллов требует особого внимания к их нелинейным свойствам. В этих кристаллах, помимо упругой нелинейности, необходимо учитывать пьезоэлектрическую нелинейность и электрострикцию. Чрезвычайно интересными являются нелинейные акустические эффекты в сегнетоэлектрических кристаллах, особенно вблизи температуры фазового перехода. В окрестности фазового перехода кристаллическая решетка лабильна, наблюдается сильный ангармонизм фонон-фононного и фотон-фононного взаимодействий.

**Ключевые слова:** электрическое поле, объемные акустические волны, поляризация, ультразвук, фазовые переходы, температура Кюри.

The application of piezoelectric crystal in acoustics demands special attention to their nonlinear properties. In these crystals besides elastic nonlinearity it is necessary to consider piezoelectric nonlinearity and electrostriction. Nonlinear acoustics effects in piezoelectric crystals are a most interesting, in particular near temperature of phase transition. In a vicinity of phase transition the crystal lattice is labile, strong anharmonicity of a phonon-phonon and a photon-phonon interactions is observed.

**Keywords:** electric field, acoustic waves, polarization, ultrasound, phase transition, Curie temperature.

### Введение

В работах [1–4] показана возможность индуцирования внешним электрическим полем спиральной и вращающейся акустической структуры в изотропных средах с сильной деформационной зависимостью диэлектрической проницаемости на примере centrosymmetric сегнетокерамики, указаны преимущества использования вращающегося электрического поля. Представляет интерес изучение возможности создания вращающейся акустической анизотропии не только в изотропной сегнетокерамике, но и в кристаллах различных классов симметрии, так как большинство устройств акустоэлектроники строится с применением широкого класса монокристаллов.

При помещении кристалла в электрическое поле с амплитудой  $E_0$  и компонентами

$$E_1 = E_0 \cos \Omega t, E_2 = E_0 \sin \Omega t, E_3 = 0, \quad (1)$$

вращающееся с частотой  $\Omega$  вокруг оси  $Z$  (единичного вектора  $\mathbf{c}$ ), может произойти изменение акустических свойств кристалла. Такое поле может быть создано, например, путем подачи электрического потенциала со сдвигом фазы на систему параллельных металлических электродов, расположенных на поверхности кристалла [1; 4]. При этом сдвиг фазы определяется числом электродов и для случая, представленного на рисунке 1, составляет  $\pi/2$ .

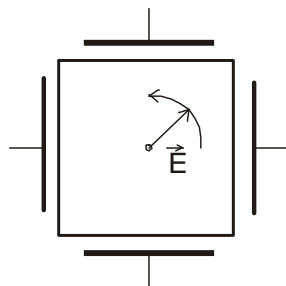


Рисунок 1 – Способ создания вращающегося электрического поля

## 1 Теоретическое обоснование преобразования акустических волн

Акустические свойства кристалла с аномально высокой диэлектрической проницаемостью (например, центросимметричной сегнетокерамики на основе титаната бария) можно описать с помощью обобщенного закона Гука [5], учитывающего вязкость среды:

$$\sigma_{ik} = c_{iklm} \gamma_{lm} + \eta_{iklm} \frac{\partial \gamma_{lm}}{\partial t}. \quad (2)$$

Здесь  $\sigma_{ik}$ ,  $\gamma_{lm}$  и  $c_{iklm}$  – тензоры напряжений, деформаций и упругих постоянных;  $\eta_{iklm}$  – тензор вязкости.

Воздействие вращающегося электрического поля может привести к существенному изменению акустических свойств кристалла, в результате чего распространение упругой волны с вектором смещения  $\mathbf{u}$  будет описываться уравнением движения:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \Lambda(t) \frac{\partial^2 u_i}{\partial z^2} + B(t) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial^2 u_i}{\partial z^2}. \quad (3)$$

Здесь  $\rho$  – плотность среды, тензоры упругих постоянных  $\Lambda(t)$  и вязкости  $B(t)$  учитывают нестационарное воздействие внешнего вращающегося электрического поля и имеют следующий вид:

$$\Lambda(t) = U(t) \begin{pmatrix} \bar{\Lambda} + \delta & 0 \\ 0 & \bar{\Lambda} - \delta \end{pmatrix} \tilde{U}(t), \quad (4)$$

$$B(t) = U(t) \begin{pmatrix} \bar{B} + \chi & 0 \\ 0 & \bar{B} - \chi \end{pmatrix} \tilde{U}(t). \quad (5)$$

$$U(t) = \begin{pmatrix} \cos \Omega t & -\sin \Omega t & 0 \\ \sin \Omega t & \cos \Omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \exp(\Omega t \mathbf{c}^x) - \text{матрица поворота вокруг оси } Z \text{ на угол } \Omega t \text{ [6].}$$

В выражениях (4) и (5) использованы обозначения [2; 3]:

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda} &= c_{44} + (\alpha_{155} + \alpha_{144}) E_0^2 / 2; \\ \bar{B} &= \eta_{44} + (\beta_{155} + \beta_{144}) E_0^2 / 2; \\ \delta &= (\alpha_{155} - \alpha_{144}) E_0^2 / 2; \\ \chi &= (\beta_{155} - \beta_{144}) E_0^2 / 2. \end{aligned} \quad (6)$$

$\alpha$ ,  $\beta$  – тензоры, учитывающие электрострикционное воздействие поля  $E$  на упругие постоянные и вязкость среды:  $\Delta \Lambda_{ijkl} = \alpha_{mijkl} E_m E_n$ ,  $\Delta B_{ijkl} = \beta_{mijkl} E_m E_n$ .

Используя методику, предложенную в [7; 1], решение уравнения движения (3) можно представить в виде связанных между собой плоских монохроматических волн:

$$\mathbf{u} = \{A_+ \mathbf{n}_+ \exp[-i(\omega - \Omega)t] + A_- \mathbf{n}_- \exp[-i(\omega + \Omega)t]\} \exp[ik(\omega)z] \quad (7)$$

с одинаковыми волновыми числами  $k(\omega)$  и различными частотами  $\omega \pm \Omega$ , имеющими противоположные циркулярные поляризации. Упругие волны в кристалле с вращающейся структурой (7) существенно зависят от значения величины  $\omega$ , определяемой частотой и поляриза-

цией падающей акустической волны.

Рассмотрим случай, когда на границе кристалла возбуждается циркулярно поляризованная ультразвуковая волна:

$$\mathbf{u}_e = u_0 \mathbf{n} \cdot \exp[-i\omega_0 t], \quad (8)$$

вектор упругого смещения которой имеет такое же направление вращения с течением времени, как и внешнее электрическое поле. Вследствие непрерывности вектора упругого смещения на границе кристалла падающая волна возбуждает в кристалле, в первую очередь, волну с такими же поляризацией и частотой, описываемую вторым слагаемым формулы (7). Следовательно,  $\omega_0 = \omega + \Omega$ , и собственную акустическую моду кристалла можно записать в виде

$$\mathbf{u} = \{A_- \mathbf{n} \cdot \exp[-i\omega_0 t] + A_+ \mathbf{n}_+ \cdot \exp[-i(\omega_0 - 2\Omega)t]\} \exp[ik(\omega_0 - \Omega)z]. \quad (9)$$

Наибольший интерес представляет случай  $\omega_0 = \Omega$ , когда падающая волна совпадает с внешним электрическим полем не только по направлению вращения, но и по частоте. Тогда

$$\mathbf{u} = \{A_- \mathbf{n} \cdot \exp[-i\Omega t] + A_+ \mathbf{n}_+ \cdot \exp[i\Omega t]\} \exp[ik(0)z], \quad (10)$$

т.е. собственная мода кристалла состоит из двух связанных между собой циркулярно поляризованных волн, распространяющихся в противоположных направлениях и имеющих одинаковые частоты. Поскольку поляризация определяется в зависимости от направления распространения волны, то циркулярные составляющие собственной волны кристалла имеют фактически одинаковые поляризации. Если частота падающей волны  $\omega_0$  незначительно отличается от частоты вращающегося электрического поля  $\Omega$ , то связанные волны (9) имеют противоположные направления распространения, одинаковые поляризации и близкие частоты  $\omega_0$  и  $2\Omega - \omega_0$ .

Если частота ультразвука значительно отличается от частоты вращающегося электрического поля, то резонансного взаимодействия не наблюдается. В этом случае падающая волна (8) возбуждает в кристалле в основном одну циркулярно поляризованную волну, характеризующую вектором поляризации  $\mathbf{n}$  и волновым числом  $k_2(\omega_0 - \Omega)$ . В этом частотном режиме возможен поворот плоскости поляризации ультразвука в кристалле при падении на кристалл линейно поляризованной волны.

Если частота ультразвука удовлетворяет неравенству  $4\Omega^2 \ll \delta^2 \omega_0^2$ , то собственная акустическая мода кристалла (7) также представляет собой две циркулярно поляризованные волны с коэффициентом связи, близким к единице. Однако в этом случае преобразования энергии электрического поля в энергию ультразвука не происходит. Следовательно, не имеют места генерация обращенной и усиление прошедшей волн. При таком нерезонансном взаимодействии выполняется условие  $\omega_0 \gg \Omega$ , и связанные волны распространяются в кристалле в одном направлении, что приводит к одновременному преобразованию частоты и поляризации ультразвука. При определенной толщине кристалла возбуждаемая на границе циркулярно поляризованная волна преобразуется на выходе из кристалла в волну с противоположной поляризацией и частотой  $\omega_0 \pm 2\Omega$  [4].

## 2 Распространение акустических волн в условиях фазовых переходов

Применение в кристаллоакустике пьезоэлектрических кристаллов требует особого внимания к их нелинейным свойствам. В этих кристаллах помимо упругой нелинейности необходимо учитывать пьезоэлектрическую нелинейность и электрострикцию. Чрезвычайно интересными являются нелинейные акустические эффекты в сегнетоэлектрических кристаллах, особенно вблизи температуры фазового перехода. В окрестности фазового перехода кристаллическая решетка лабильна, наблюдается сильный ангармонизм фонон-фононного и фотон-фононного взаимодействий.

В некоторых твердых и жидких веществах при определенных внешних воздействиях

происходят фазовые превращения без изменения агрегатного состояния. Примером фазовых превращений могут быть переходы: сегнетоэлектрик – параэлектрик, диэлектрик – металл, парамагнетик – ферромагнетик. В окрестностях фазовых превращений структура вещества оказывается чрезвычайно податливой к внешним воздействиям: тепловым, электрическим, магнитным или механическим, причем даже малые изменения их величин, вблизи фазового перехода, вызывают значительные изменения электрических, оптических, структурных и других свойств веществ. Фазовые переходы (ФП) в ряде диэлектриков и полупроводников сопровождаются существенной перестройкой их электронной, фононной, дипольной и магнетонной подсистем. В кристаллах такая перестройка связана с изменением их симметрии в окрестностях ФП.

Проводимые нами исследования нелинейного взаимодействия объемных акустических волн и вращающегося электрического поля [8–10] связаны с рядом трудностей, в числе которых – фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Так, например, широко используемый в акустоэлектронике титанат бария находится в centrosymmetric состоянии (класс  $m\bar{3}m$ ) при температуре, выше температуры Кюри. Если же его температура ниже температуры фазового перехода, кристаллическая структура соответствует классу  $4mm$  с тетрагональной симметрией [11].

На практике для сегнетоэлектриков с фазовым переходом температурная зависимость диэлектрической проницаемости описывается законом Кюри – Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_c)}, \quad (11)$$

где  $C$  – постоянная Кюри – Вейсса, зависящая от типа сегнетоэлектрика;  $T_c$  – температура Кюри – Вейсса, при которой происходит фазовый переход.

Наиболее типичным представителем сегнетоэлектриков с ФП первого рода является титанат бария  $BaTiO_3$ . Обычно его получают в виде мелкозернистого поликристалла-керамики спеканием при 1300–1400 °С карбоната бария  $BaCO_3$  и диоксида титана  $TiO_2$ :  $BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2 \uparrow$ .

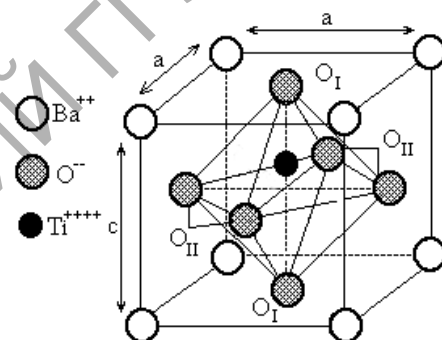


Рисунок 2 – Кристаллическая структура  $BaTiO_3$  при комнатной температуре (структура перовскита)

Титанат бария при комнатной температуре имеет поликристаллическую структуру перовскита, в которой атомы кислорода образуют октаэдр, в центре которого находится атом титана. Смещение ионов  $Ti$ ,  $O_I$  и  $O_{II}$  соответственно на 0,014 с, -0,023 с и -0,04 с (рисунок 2) является причиной возникновения спонтанной поляризации  $P_s \approx 0,25$  Кл/м<sup>2</sup>. Следует обратить внимание, что каждый структурный переход сопровождается фазовым переходом в точке Кюри  $T'_c = 400^\circ K$ . Для чистого  $BaTiO_3$  температура  $T_c$  на 12° ниже. Постоянная Кюри – Вейсса для титаната бария  $C = 1,2 \cdot 10^5$  К, а величина  $\varepsilon_{max} = 10^5$ .

Довольно высокая температура Кюри не позволяет исследовать свойства фазовых превращений в обычных условиях. Существуют проблемы, связанные с расположением датчиков и токоведущих конструкций. Поэтому особый практический интерес представляют сегнетоэлектрики с температурой фазового перехода в области комнатных температур. Это позволяет проводить исследования, не прибегая к сильному перегреву сегнетокерамики и

всех элементов контроля за экспериментом.

Нами были проведены исследования фазового перехода керамики на основе титаната бария (75%) с добавлением титаната стронция (25%)  $BaTiO_3$  (75%) +  $SrTiO_3$  (25%). Керамика получена методом спекания при температуре 1200–1300 °С в Институте физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси группой к.ф.-м.н. А.И. Акимова. Такое соединение позволило значительно снизить температуру фазового перехода вплоть до  $T_c = 43^\circ\text{C}$ .

На рисунке 3 приведен внешний вид образца сегнетокерамики прямоугольной формы и размером (10×10×50) мм. На грани образца нанесены проводящие электроды из меди длиной 40 мм. Измерение параметров сегнетокерамики производилось посредством определения емкости образца, помещенного между попарно-параллельными обкладками.



Рисунок 3 – Образец сегнетокерамики с нанесенными проводящими электродами

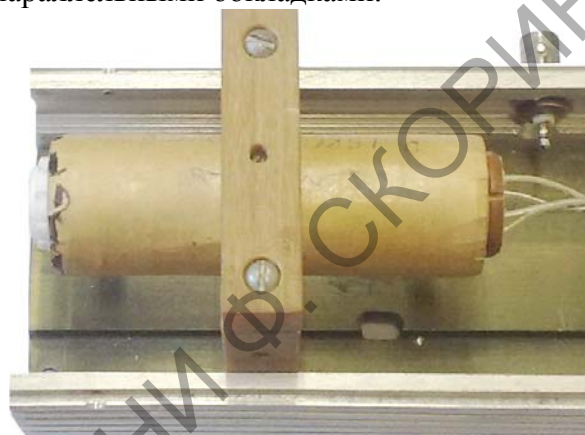


Рисунок 4 – Термостатированный корпус с помещенным в него образцом сегнетокерамики

На рисунке 4 представлен вид термостатированного элемента экспериментальной установки, выполненного из диэлектрической керамики с нагревательным элементом в виде спирали. Термостат позволяет поддерживать необходимую температуру за счет регулирования тока через нагревательный элемент конструкции. Внутри термостата расположен исследуемый образец сегнетокерамики и датчики температуры.

Фазовые переходы в сегнетокерамике изучались посредством измерения диэлектрической проницаемости среды с постоянными геометрическими параметрами. Измерения проводились косвенным методом. На образец подавалось переменное напряжение частотой 1 кГц, и измерялось реактивное сопротивление между обкладками. Измерительный прибор LC-метр отображал измеренную емкость. Используя формулу для расчета емкости плоского конденсатора, можно вычислить диэлектрическую проницаемость исследуемого образца сегнетокерамики:

$$\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{d}{S} C, \quad (12)$$

где  $S$  – площадь проводящих обкладок,  $d$  – расстояние между обкладками.

При постоянных параметрах  $d$  и  $S$  непосредственно измеряемая емкость является функцией только диэлектрической проницаемости среды ( $\varepsilon$ ).

Экспериментальные результаты измерения диэлектрической проницаемости сегнетокерамики в зависимости от температуры приведены на рисунке 5.

Из графика видно, что аномально высокое значение диэлектрической проницаемости достигается при температуре 43°С. Следует отметить, что фазовый переход в исследованной нами сегнетокерамике имеет размытый характер. При нагревании исследуемого образца до температуры Кюри наблюдается рост диэлектрической проницаемости. Выше температуры Кюри диэлектрическая проницаемость плавно убывает. Причиной этого является спонтанная

ориентация отдельных доменов структуры сегнетоэлектрика.

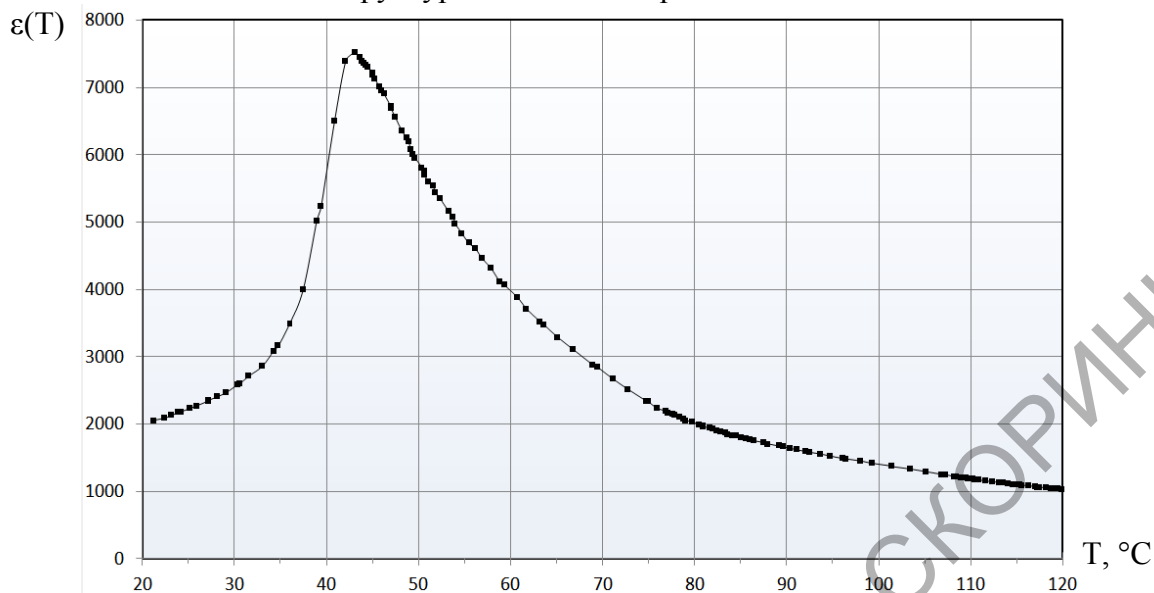


Рисунок 5 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости

### Заключение

Таким образом, на основе описанного выше метода и с различными образцами сегнетоэлектрической керамики можно исследовать акустическую анизотропию, формируемую вращающимся электрическим полем при относительно низких температурах – ниже 50°C.

### Литература

- 1 Белый, В.Н. Параметрические электроакустические эффекты в кристаллах с индуцированной внешним электрическим полем вращающейся акустической анизотропией / В.Н. Белый, Б.Б. Севрук // Журн. техн. физики. – 1987. – Т. 57, № 2. – С. 336–340.
- 2 Белый, В.Н. Параметрическое взаимодействие циркулярно поляризованных электромагнитных и акустических волн в кристаллах с электрострикционной нелинейностью / В.Н. Белый, Б.Б. Севрук // Ковариантные методы в теоретической физике: сб. науч. трудов. – Минск, 1986.
- 3 Белый, В.Н. Управление поляризацией упругих волн электрическим полем, создающим спиральную анизотропию / В.Н. Белый, Б.Б. Севрук // Акустич. журн. – 1983. – Т. 29, № 2.
- 4 Семченко, И.В. Объемные акустические волны в кристаллах во вращающемся электрическом поле / И.В. Семченко, С.А. Хахомов. – Минск: Беларуская навука, 1998. – 150 с.
- 5 Гуревич, В.Л. Кинетика фононных систем / В.Л. Гуревич. – М., 1980. – 400 с.
- 6 Федоров, Ф.И. Теория гиротропии / Ф.И. Федоров. – Минск, 1976. – 456 с.
- 7 Семченко, И.В. Распространение света в среде с вращающейся холестерической структурой анизотропии / И.В. Семченко, А.Н. Сердюков // Журнал прикладной спектроскопии. – 1984. – Т. 41, № 5.
- 8 Семченко, И.В. Акустические волны в сегнетокерамике с электроиндуцированной анизотропией / И.В. Семченко, С.А. Хахомов, С.Д. Барсуков // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2009. – № 5 (56). Ч. 1. – С. 109–113.
- 9 Semchenko, I.V. Acoustic waves in ceramics with the electroinduced anisotropy / I.V. Semchenko, S.A. Khakhomov, S.D. Barsukov // Journal of Automation, Mobile Robotics and Intelligent Systems. – 2009. – Vol. 3, № 4. – P. 199–201.
- 10 Устройство для измерения эллиптичности поперечной акустической волны: пат. 5815 Респ. Беларусь, МПК (2009) G 01H 1/00 / С.А. Хахомов, И.В. Семченко, С.Д. Барсуков; заявитель Гом. гос. ун-т. – № u20090437; заявл. 28.05.2009; опубл. 06.08.2009.
- 11 Блистанов, А.А. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов [и др]; под ред. М.П. Шаскольской. – М., 1982. – 632 с.

Гомельский государственный  
университет им. Ф. Скорины

Поступило 08.11.11

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ