

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Мункуева Жибзэма Этигэловна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование сегнетоэлектрического кристалла SBN – 61 с помощью
метода диэлектрической спектроскопии**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18303

Научный руководитель:

Зайцева И.В.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Симонов А.А.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В. Т

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019 г.

Аннотация

Диэлектрическая проницаемость является основной характеристикой диэлектрических материалов. Наибольшее её значение наблюдается в сегнетоэлектрических кристаллах. Данный параметр может зависеть от температуры и частоты внешнего электрического поля.

Целью работы являлось ознакомление с основными принципами диэлектрической спектроскопии и измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла ниобат бария стронция $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN-61) в диапазоне низких частот.

Для измерения диэлектрической проницаемости был использован метод определения ёмкости плоского конденсатора. В качестве конденсатора был взят исследуемый сегнетоэлектрик с серебряными электродами, которые наносились двумя способами: нанесение электропроводящей пасты и метод вакуумного напыления при нагреве. Были получены частотная и температурная зависимости диэлектрической проницаемости исследуемого образца. Было продемонстрировано, что выбор способа нанесения электродов влияет на данные зависимости. Сравнение и анализ полученных и литературных данных показали, что для корректного измерения диэлектрической проницаемости подходит второй способ нанесения электродов. При анализе результатов наблюдались уширенный фазовый переход, дисперсия диэлектрической проницаемости и отклонение от закона Кюри-Вейса, что являются характерными для релаксоров.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрик.

Оглавление

Введение.....	4
Теоретическая часть.....	5
Экспериментальная часть.....	8
а. Экспериментальная установка	8
б. Подготовка образца к измерениям.....	8
в. Методика измерений	9
Результаты.....	11
Погрешность измерений.....	13
Обсуждение результатов	13
Заключение	15
Список литературы	15

Введение

Диэлектриками называют материалы, относительно плохо проводящие электрический ток. Основной характеристикой данных материалов является диэлектрическая проницаемость ϵ , определяющая реакцию среды на электрическое поле. Диэлектрическую проницаемость некоторых веществ в хорошем приближении можно считать постоянной величиной. Наиболее часто значение диэлектрической проницаемости может изменяться в зависимости от температуры, давления и частоты приложенного переменного электрического поля. Наибольшее значение диэлектрической проницаемости наблюдается в сегнетоэлектриках – кристаллических твердых телах, у которых в определённом температурном диапазоне возникает спонтанная поляризация в отсутствие внешнего электрического поля. При приближении к температуре фазового перехода (T_0) диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков возрастает и её температурное поведение описывается законом Кюри – Вейса:

$$\epsilon(T) = \frac{C}{T - T_c},$$

где C – постоянная Кюри, T_c – температура (точка) Кюри. Для фазового перехода второго рода $T_c = T_0$, в случае фазового перехода первого рода $T_c > T_0$ [1].

Существуют разные методы измерения диэлектрической проницаемости в области как высоких частот (волноводные, резонансные методы), так и низких частот (метод измерения ёмкости конденсатора). Измерения ϵ сегнетоэлектриков (в частности, сегнетоэлектриков с уширенным фазовым переходом (релаксоров)) в области низких частот представляют интерес, поскольку на этих частотах может наблюдаться ярко выраженная дисперсия ϵ .

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран сегнетоэлектрический кристалл ниобат бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN-100x), поскольку он является хорошо изученным материалом и широко применяемым в промышленности, в том числе для создания конденсаторов и пьезоэлектрических датчиков [1]. В зависимости от химического состава x свойства данного кристалла изменяются. В работе измерения ϵ проводятся на

примере широко распространенного кристалла SBN-100x с $x = 0,61$, который обладает свойствами, характерными для релаксоров.

Целью работы является ознакомление с основными принципами диэлектрической спектроскопии и измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического кристалла SBN-61 в диапазоне низких частот.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выбор образца;
2. Измерение частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости;
3. Сравнение полученных результатов с литературными данными [2].

Теоретическая часть

Электрическое поле в вакууме определяется следующими уравнениями:

$$\begin{cases} \vec{E} = -grad \varphi \\ div \vec{E} = 4\pi\rho \end{cases},$$

где \vec{E} – вектор напряжённости электрического поля, φ – скалярный потенциал, ρ – объёмная плотность зарядов.

Данная система уравнений усложняется при распространении электрического поля в среде (диэлектрике). В отсутствие электрического поля диэлектрик представляет собой материал, в котором свободные заряды отсутствуют. При помещении диэлектрика в электрическое поле происходит смещение электрических зарядов, в результате чего возникает поляризация \vec{P} .

В этом случае, электрическое поле в диэлектрике можно описать с помощью вспомогательного вектора \vec{D} , называемого электрической индукцией.

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P},$$

где \vec{P} – вектор поляризации. Данный вектор пропорционален полю \vec{E} , т.е.

$$\vec{P} = \chi\vec{E},$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, характеризующая способность среды поляризоваться под действием электрического поля. Таким образом,

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\chi\vec{E},$$

$$\vec{D} = \vec{E}(1 + 4\pi\chi),$$

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E},$$

где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$. Следовательно, электрическое поле в диэлектрике определяется следующими уравнениями:

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{D} = 4\pi\rho \\ \vec{E} = -\operatorname{grad} \varphi \\ \vec{D} = \varepsilon\vec{E} \end{cases}$$

В случае приложения переменного электрического поля вектор напряжённости можно представить в комплексном виде $E(t) = E_m e^{i\omega t}$. Тогда поляризация не может возникать мгновенно, поскольку на смещение электрических зарядов необходимо время. Это означает, что значение вектора индукции \vec{D} отстает от электрического поля. Следовательно, диэлектрическую проницаемость ε , связывающую вектора \vec{D} и \vec{E} , также можно представить в виде комплексной величины:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'',$$

где ε' – диэлектрическая проницаемость, ε'' – диэлектрические потери.

Диэлектрическую проницаемость определяется с помощью метода определения ёмкости конденсатора, между обкладками которого размещается исследуемый диэлектрик. Измеряя ёмкость, можно определить значение диэлектрической проницаемости через формулу:

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

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, S -площадь обкладок, d – расстояние между обкладками, ε – диэлектрическая проницаемость исследуемого вещества.

Любой реальный конденсатор характеризуется не только ёмкостью, но и паразитным сопротивлением. Таким образом, конденсатор можно представить, как

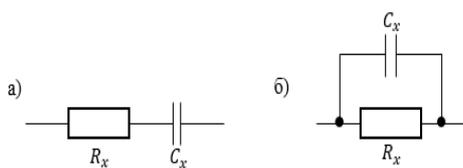


Рис. 1 Схемы замещения: а) последовательная и б) параллельная

комбинацию идеальной ёмкости и сопротивления, используя схемы замещения (Рис.1). Последовательная схема применяется при незначительных потерях в диэлектрике, параллельная – при больших потерях. В данной работе используется параллельная схема

замещения, поскольку основной вклад вносит сам диэлектрик.

Ёмкость конденсатора определяется с помощью измерения импеданса Z , показывающего полное сопротивление электрической цепи переменного тока и представимого в виде комплексного числа:

$$Z = \frac{R}{1+iR\pi fC},$$

где R – сопротивление, f – частота, C – ёмкость. Измерив действительную и мнимую части импеданса, можно вычислить ёмкость (действительную компоненту диэлектрической проницаемости) и тангенс угла диэлектрических потерь (мнимую компоненту диэлектрической проницаемости).

Как было написано выше, наибольшее значение диэлектрической проницаемости встречается у сегнетоэлектрических кристаллов. В данной работе исследуется сегнетоэлектрик SBN-61, который обладает свойствами, типичными для релаксоров. Исследуемый кристалл имеет структуру вольфрам – бронзового типа, то есть структура состоит из октаэдров NbO_6 , образующих пятиугольный, тетрагональный и тригональный каналы [3]. При температуре 75°C происходит переход из centrosymmetric tetragonal phase (paraelectric) с симметрией $4/mmm$ (с пространственной группой $P4b2$) в non-centrosymmetric tetragonal phase (ferroelectric) с симметрией $4mm$ (с пространственной группой $P4bm$) [2].

Экспериментальная часть

а. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка представлена на Рис. 2.

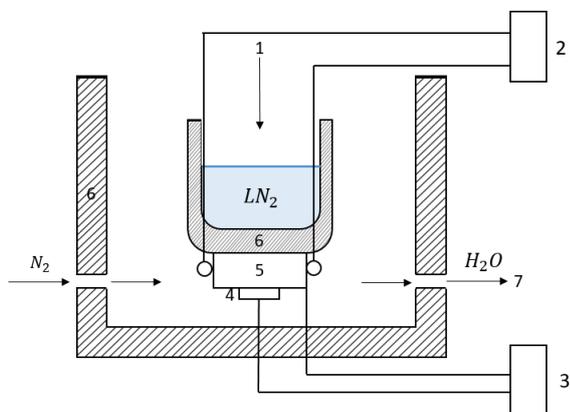


Рис. 2 Схема установки: 1 – ёмкость для жидкого азота; 2 – ПИД регулятор; 3 – E7-20; 4 – исследуемый образец; 5 – печка; 6 – пенопласт для герметичности; 7 – трубки для продувания образца от сконденсированной воды

Измерения диэлектрической проницаемости проводились с помощью измерителя иммитанса E7-20, принцип работы которого основан на методе вольтметра – амперметра. Генератор измерителя подаёт напряжение на определённой частоте на исследуемый образец, в результате чего измеряется отношение напряжения, пропорционального току, протекающему через исследуемый образец, и напряжению на самом образце. Измеряя отношение данных величин, прибор с помощью аппаратно-программного лого-метра вычисляет действительную и мнимую компоненты импеданса Z . Затем используя параллельную схему замещения, вычисляются ёмкость C и тангенс угла диэлектрических потерь. Прибор позволяет измерять ёмкость от 0,001 пФ до 1Ф на частотах от 25 Гц до 1 МГц. Данные с прибора передаются и сохраняются на компьютере.

Для изучения температурной зависимости исследуемый образец был помещён в криостат с регулируемой температурой.

б. Подготовка образца к измерениям

Диэлектрик	S, мм	d, мм
SBN-0.61	36,21	1,5
Стекло	48,24	1,2

Таблица 1 Размеры образцов

В Таблице 1. представлены размеры исследуемого образца и тестового образца (стеклянной пластинки). На поверхности данных веществ были нанесены серебряные электроды. Исследуемый образец можно считать с хорошей точностью плоским конденсатором, заполненным диэлектриком. Стеклянную пластинку с $\epsilon = 7$, практически не зависящей от

частоты, также можно считать плоским конденсатором. В данной работе эта пластинка с нанесенными серебряными электродами использовалась для калибровки полученных значений ёмкости.

Для нанесения серебряных электродов на образцы применялись два способа. Первый способ заключался в нанесении электропроводящей пасты на основе мелких частиц серебра и клея (синтетической смолы) с последующим её вжиганием при температуре 250°C. В данном случае считалось, что электропроводящая паста распределяется равномерным слоем на поверхности исследуемого образца.

Второй способ заключался в нанесении электродов методом вакуумного напыления при нагреве. Результаты сравнения двух способов нанесения электродов представлены в разделе «Результаты».

в. Методика измерений

Контроль (измерение) температур осуществлялся в три этапа:

1. Установление параметров ПИД (пропорционально-интегрально-дифференциального) регулятора;
2. Использование жидкого азота для достижения низких температур;
3. Калибровка термопары.

Измерение температуры осуществлялось с помощью измерителя ТРМ10. Для поддержания температуры использовался ПИД регулятор измерителя, принцип работы которого основывается на отклонении текущего значения температуры от установленной величины, при этом отклонение было не более чем на 1°C.

Для охлаждения образца от комнатной температуры до низких температур (до -50°C) использовался жидкий азот.

Калибровка термопары осуществлялась путем измерения температур фазового перехода известных веществ и сопоставления измеренных данных с литературными. Для этой цели были использованы следующие сегнетоэлектрические кристаллы: SBN-33, SBN-50, DKDP (KD_2PO_4). Все перечисленные кристаллы имеют резкие фазовые переходы, то есть при

приближении к температуре фазового перехода значение диэлектрической проницаемости резко возрастает.

Кристалл	SBN-33	SBN-50	DKDP
$T_{table}, ^\circ\text{C}$	174	124	-54
$T_{measure}, ^\circ\text{C}$	183	135	-64,8

Таблица 2 Литературные данные температур фазового перехода [4].

полученных и литературных данных была построена калибровочная кривая температур (см. Рис.3). Реальная температура, установленная в криостате, вычислялась согласно калибровочной кривой.

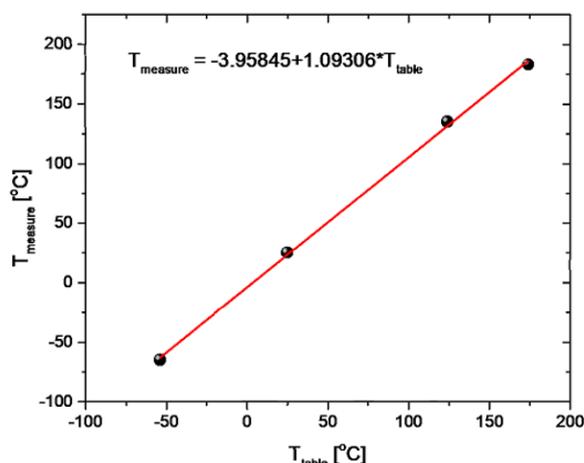


Рис. 3 Калибровочная кривая температур

Литературные данные температур фазового перехода брались из данных дифференциальной сканирующей калориметрии, которые представлены в Таблице 2. С помощью сравнения

полученных и литературных данных была построена калибровочная кривая температур (см. Рис.3). Реальная температура, установленная в криостате, вычислялась согласно калибровочной кривой.

Компьютерная программа, с помощью которой осуществлялась запись и сохранение данных с прибора E7-20, позволяет устанавливать шаг, с которым меняется частота сигнала и количество измерений на каждой частоте. Для достоверности полученных значений на каждой частоте проводилось около 100 измерений.

Температурные измерения проводились с шагом 10°C в диапазоне от -50°C до 200°C . В окрестности температур $60^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$, $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$ шаг изменения температур был 5°C , в окрестности температур $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ шаг был 3°C для подробного изучения фазового перехода.

Для обработки полученных данных была написана программа на языке Python, которая считала среднее значение ёмкости на каждой частоте. В ходе чего была рассчитана диэлектрическая проницаемость через формулу (1).

Результаты

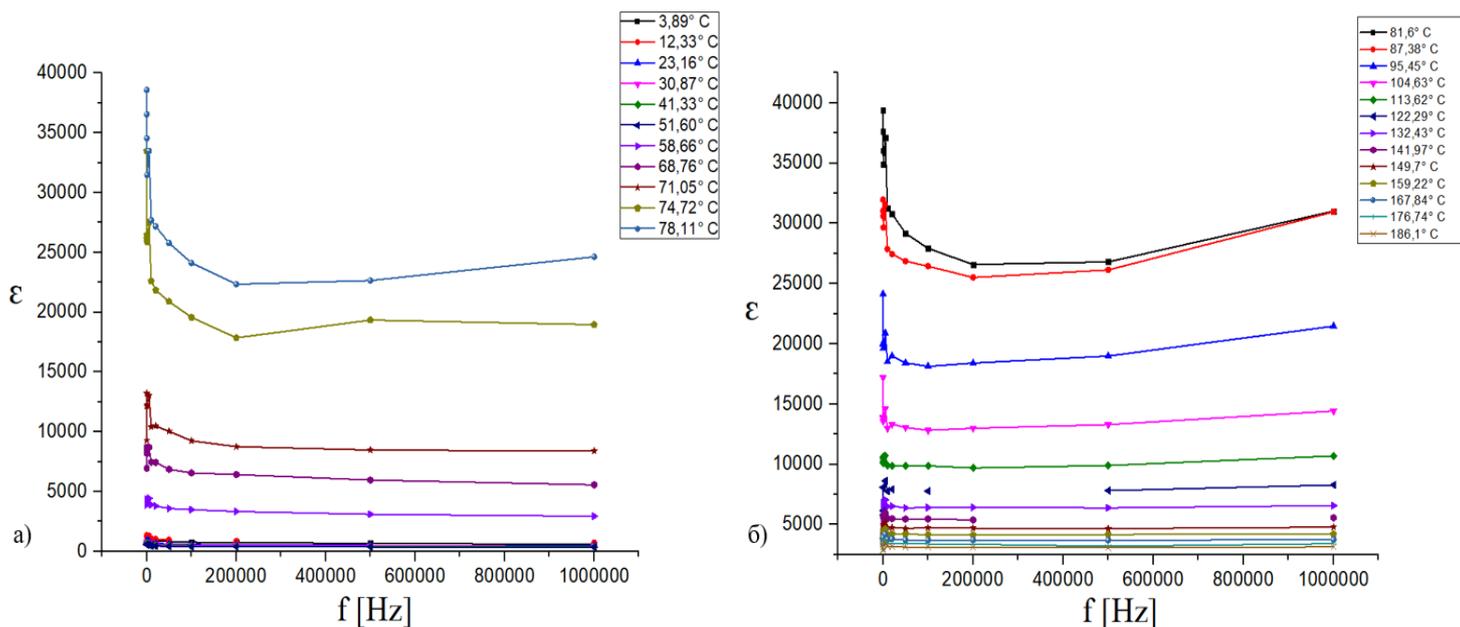


Рис. 4 Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ образца SBN-61 с нанесением электродов методом вакуумного напыления: а) до фазового перехода; б) после фазового перехода

В результате эксперимента были получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для образца SBN-61 с нанесением электродов с помощью серебряной пасты и методом вакуумного напыления при нагреве. Для наглядности на Рис. 4 представлены данные для образца SBN-61 с нанесением электродов методом вакуумного напыления. Как видно на Рис. 4 (а), ϵ возрастает при приближении к фазовому переходу, после фазового перехода – уменьшается. Наблюдается зависимость ϵ от частоты.

Рис. 5 иллюстрирует температурные зависимости ϵ при частоте $f = 100$ kHz для образца с электродами, нанесенными двумя способами. Для сравнения результатов на Рис. 5 также представлена температурная зависимость, взятая из литературного источника [2]. Согласно Рис. 5 (а), значение ϵ для образца с нанесённой электропроводящей пастой и образца с напылёнными электродами, отличается от литературных данных в 2 и 4 раза, соответственно. Для анализа формы пика диэлектрической проницаемости результаты были нормированы на максимальное значение для каждого образца (см. Рис. 5 (б)).

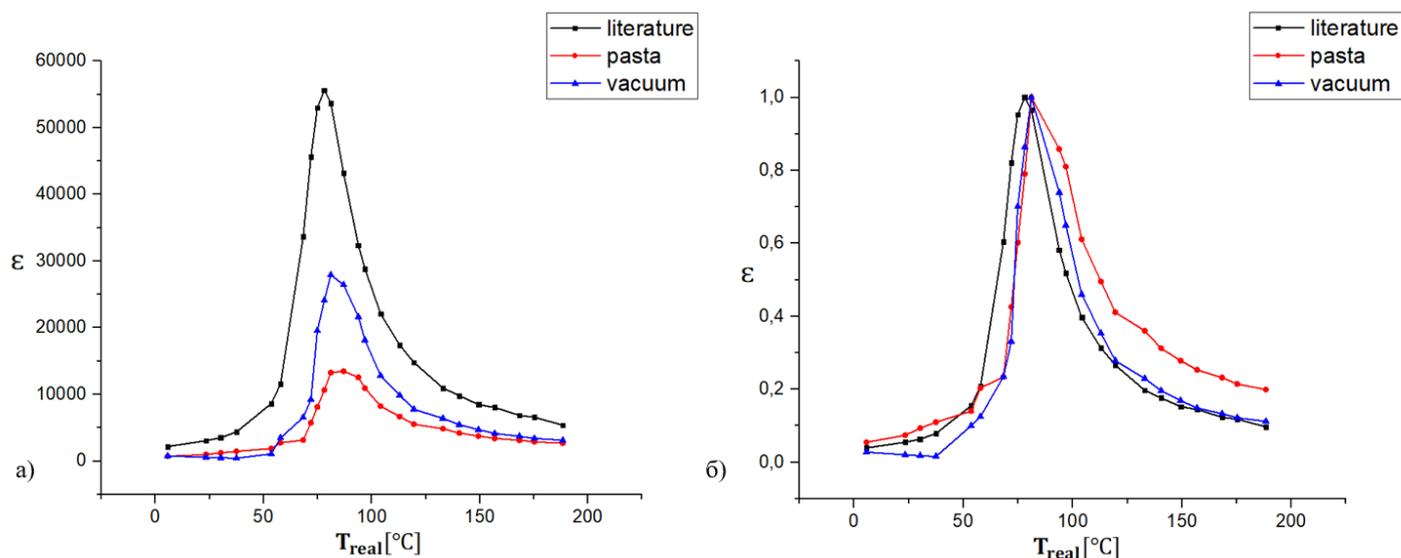


Рис. 5 Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ образца SBN-61: а) литературные и полученные данные с нанесением электродов электропроводящей пасты и методом вакуумного напыления; б) нормированные эти же данные

Сравнение формы пика ϵ показывает, что температурное поведение образца с электропроводящей пастой в параэлектрической фазе не совпадает по форме с зависимостью, полученной из литературных данных, и зависимостью для образца с напылёнными электродами. В дальнейшем используется образец с нанесением электродов методом вакуумного напыления.

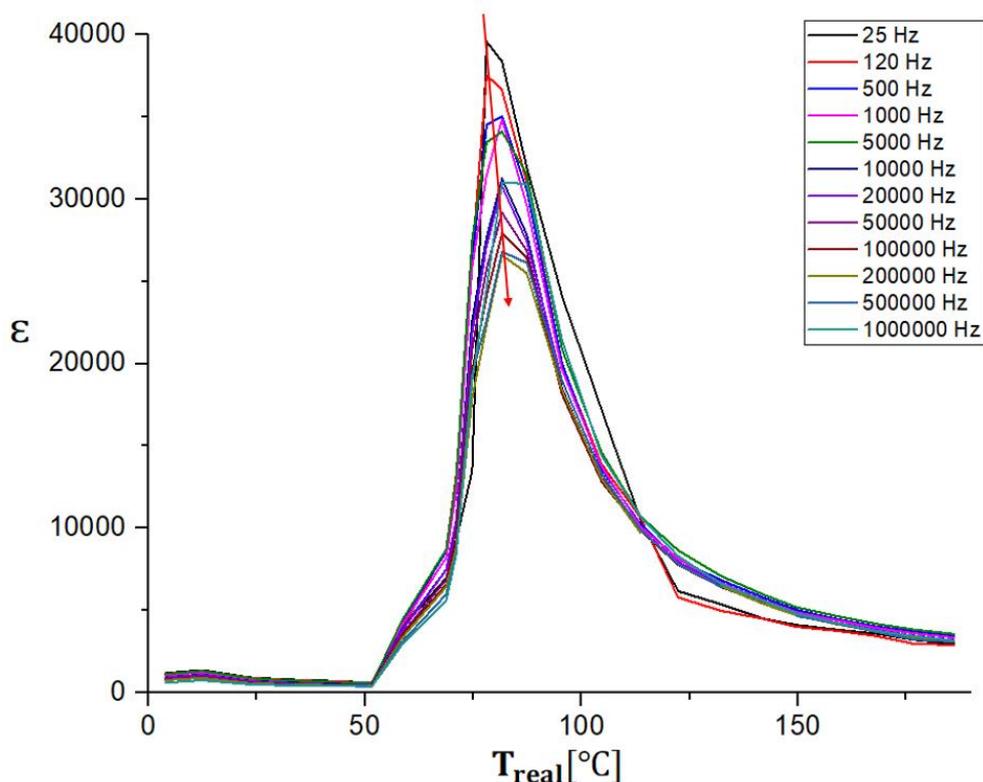


Рис. 6 Дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ образца SBN-61

На рис. 6 красной стрелкой продемонстрировано уменьшение значения ϵ и смещение его максимума при изменении частоты.

Погрешность измерений

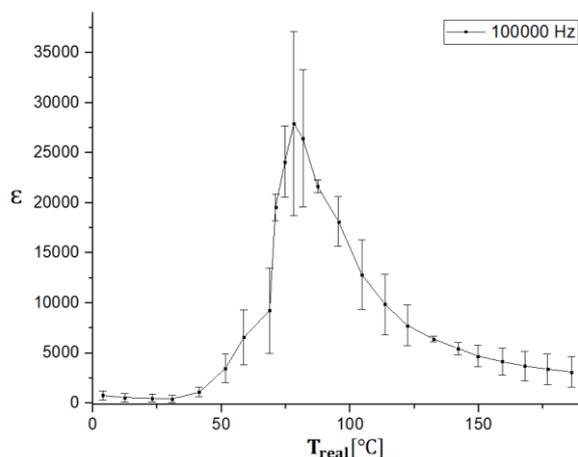


Рис. 7 Погрешность результатов диэлектрической проницаемости ϵ образца SBN-61

В данной работе основной вклад в ошибки измерений вносит статистическая погрешность, которая оценивалась путём расчёта коэффициента вариации $V = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100\%$, где σ – среднеквадратичное отклонение, \bar{x} – среднее значение. У измеренных значений $V \leq 33\%$, что означает о достаточно однородной статистической

совокупности.

На Рис. 7 представлена погрешность результатов ϵ при частоте $f = 100$ kHz. Заметим, что при приближении к фазовому переходу погрешность увеличивается в связи с увеличением чувствительности ϵ к флуктуациям его значений вблизи фазового перехода.

Погрешности, вносимые термопарой и измерителем иммитанса, были исключены с помощью калибровок термопары и полученных значений ёмкости, соответственно.

Обсуждение результатов

Изменение значения ϵ в зависимости от частоты f , продемонстрированное на Рис. 4, связано со вкладом различных механизмов поляризации. В диапазоне низких частот проявляется наибольшее количество механизмов поляризации, чем в диапазоне высоких частот. Так как с увеличением f количество механизмов уменьшается, следовательно, значение ϵ также становится меньше.

На Рис. 5 наблюдается различие формы пика ϵ , полученного для образца с нанесённой электропроводящей пастой, и данных, также представленных на Рис.

5. Такое несоответствие можно объяснить наличием клея (синтетической смолы) в составе электропроводящей пасты, который вносит дополнительное значение ёмкости C_2 , и который можно представить в виде второго конденсатора, подключенного последовательно к исходному конденсатору C_1 . Тогда общая ёмкость $\frac{1}{C_{\text{общ}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$, и если $C_1 \gg C_2$, то $C_{\text{общ}} \approx C_2$. Следовательно, измеряемое значение ёмкости намного меньше настоящего.

Заметим, что на Рис. 5 (b) положения максимума ϵ не совпадают. Это связано с тем, что в литературном источнике измерения проводились при охлаждении образца, в данной эксперименте – при нагревании. Сдвиг ϵ по температуре связан со свойством сегнетоэлектрика - сегнетоэлектрическим гистерезисом.

На Рис. 6 продемонстрировано, что с увеличением f максимальное значение ϵ уменьшается, что связано с уменьшением механизмов поляризации. При этом, наблюдается уширенный фазовый переход, что означает размытие ϵ по температуре. Смещение и уменьшение максимального значения ϵ - частотная дисперсия ϵ .

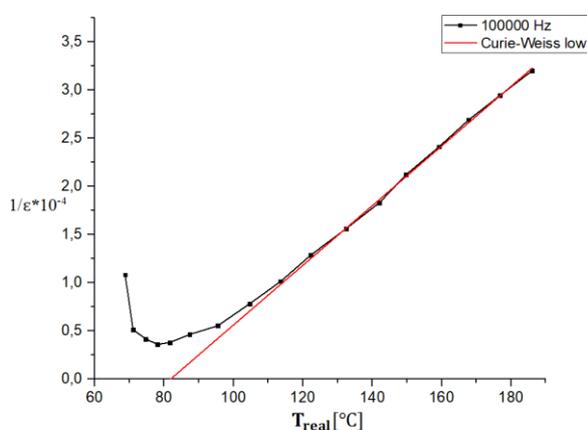


Рис. 8 Обратная величина диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ образца SBN-61 в зависимости от температуры; красная линия – подгонка закона Кюри-Вейса

Как известно, в сегнетоэлектриках температурное поведение ϵ описывается законом Кюри-Вейса [5]. На рис. 8 представлена температурная зависимость $\frac{1}{\epsilon}$ на частоте $f = 100$ кГц. Как видно, температурное поведение величины $\frac{1}{\epsilon}$ в окрестности фазового перехода (примерно 50°C от фазового перехода) не подчиняется закону Кюри-Вейса.

Уширенный фазовый переход, частотная дисперсия ϵ и отклонение от закона Кюри-Вейса характерны для релаксоров. Таким образом, кристалл SBN-61 является представителем сегнетоэлектрических релаксоров.

Заключение

В ходе выполнения работы мной были изучены основные принципы диэлектрической спектроскопии. Была измерена диэлектрическая проницаемость методом измерения ёмкости плоского конденсатора. Был взят сегнетоэлектрический кристалл SBN-61 с электродами, нанесенными с помощью электропроводящей пасты и методом вакуумного напыления при нагреве. В диапазоне низких частот были измерены и сравнены температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца с разными способами нанесения электродов. Было продемонстрировано, что нанесение электродов методом вакуумного напыления является наиболее подходящим для проведения измерений диэлектрической проницаемости. При анализе данных наблюдались уширенный фазовый переход, дисперсия диэлектрической проницаемости и отклонение от закона Кюри-Вейса, означающие, что исследуемый кристалл является релаксором.

Список литературы

- [1] Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский Физика активных диэлектриков. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2009.
- [2] T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski Strontium-barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties // Journal of Crystal Growth. 2008.
- [3] C. David , T. Granzow , A. Tunyagi , M. Wöhlecke, Th. Woike , K. Betzler , M. Ulex, M. Imlau , and R. Pankrath. Composition dependence of the phase transition temperature in $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$. Phys. stat. sol. (a) 201, No. 8, R49–R52. 2004.
- [4] Научные и прикладные результаты лаборатории 04 // Институт автоматизации и электрометрии СО РАН URL: <https://www.iae.nsk.su/ru/laboratory-sites/lab04/sar>
- [5] Cross L. E. Relaxor ferroelectrics //Ferroelectrics. – 1987. – Т. 76. – №. 1. – С. 241-267.