

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SrTiO_3

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE AND DIELECTRIC
PROPERTIES OF SrTiO_3

Иевлева Е.В., соискатель, руководитель студенческого научного общества, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия

Ievleva E.V., Candidate, Head of the Student Scientific Society, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Коротков Л.Н., доктор физико-математических наук, профессор, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия

Korotkov L.N., DrSc in Physics and Mathematics, Professor, Professor, Voronezh State Technical University Voronezh, Russia

Аннотация. В статье подробно анализируются диэлектрические параметры образцов нанокристаллического титаната стронция. Синтез материала осуществлялся с использованием метода жидкофазного химического осаждения, а также путем твердофазного синтеза с последующей интенсивной механической обработкой шихты, в диапазоне температур от 10 до 300 К и частот от 25 Гц до 10^6 Гц. Установлено, что диэлектрическая проницаемость образца, подвергнувшегося механической обработке, заметно ниже, чем у образца, полученного с использованием метода химического осаждения. В данном образце обнаружена диэлектрическая релаксация при температурах ниже 110 К, что является следствием взаимодействия подвижных носителей заряда и границ сегнетоэластических доменов.

Ключевые слова: интенсивная механическая обработка, виртуальный сегнетоэлектрик, сегнетоэластик, диэлектрическая релаксация.

Abstract. The article provides a detailed analysis of the dielectric parameters of nanocrystalline strontium titanate samples. The material was synthesized using the liquid-phase chemical deposition method, as well as by solid-phase synthesis followed by intensive mechanical processing of the mixture, in the temperature range from 10 to 300 K and frequency range from 25 Hz to 10^6 Hz. It was found that the dielectric constant of the mechanically processed sample is significantly lower than that of the sample obtained using the chemical deposition method. Dielectric relaxation was detected in this sample at temperatures below 110 K, which is a result of the interaction between mobile charge carriers and the boundaries of ferroelastic domains.

Keywords: intensive mechanical treatment, virtual ferroelectric, ferroelastic, dielectric relaxation.

В современном электронном приборостроении широко применяются сегнетоэлектрические монокристаллы, тонкие пленки и керамики [1, 2]. Керамики и твердые

растворы на основе титаната стронция (SrTiO_3), который является виртуальным сегнетоэлектриком – один из востребованных материалов.

Титанат стронция, имеющий перовскитную структуру, является объектом активных исследований. При охлаждении до 110 К в нем происходит структурное изменение: кубическая фаза переходит в тетрагональную сегнетоэластическую фазу [3].

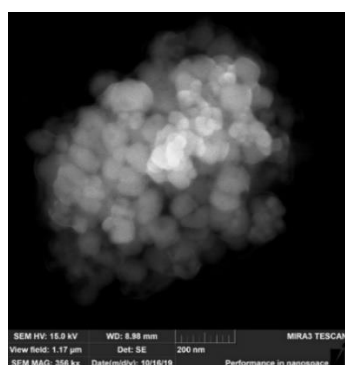
Несмотря на ожидания, сегнетоэлектрический фазовый переход в SrTiO_3 при дальнейшем понижении температуры не наблюдается из-за значительных квантовых флуктуаций. Тем не менее, введение небольшого количества примесей или дефектов кристаллической решетки способно индуцировать полярную фазу в этом материале [3].

Физические свойства керамических материалов в значительной мере зависят от технологии их изготовления, в частности, от режима предварительного помола материала перед спеканием. Важную роль играет процесс помола шихты перед спеканием образцов [4]. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния интенсивной механической обработки на диэлектрические свойства керамики из субмикронного титаната стронция.

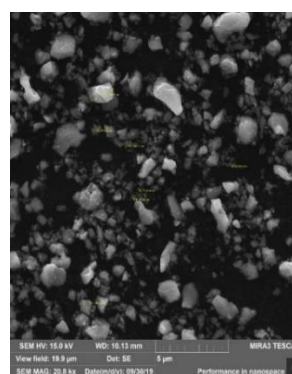
Для исследования были выбраны 3 вида образцов. Технология изготовления образцов описана в таблице 1. На рисунке 1 представлено полученное с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG изображение частиц исходных порошков.

Таблица 1 – Технология получения образцов

Образец	№ 1	№ 2	№ 3
Исходный материал для компактирования	Коммерческий порошок SrTiO_3 , полученный методом химического осаждения из раствора		Мелкодисперсный SrTiO_3 , полученный по керамической технологии с последующим механическим измельчением
Средний размер первичных частиц порошкообразного материала	100 нм	100 нм	120-400 нм
Продолжительность термической обработки при температуре 1000 °С	120 мин	240 мин	120 мин



а)



б)

Рисунок 1 – Фотографии микроструктуры: а) коммерческого порошка SrTiO_3 со средним размером первичных частиц 100 нм; б) мелкодисперсного порошка SrTiO_3 после проведения процедуры механического измельчения в течение 6 часов

Анализ рентгенограммы исходных порошков титаната стронция показал, что они обладают кубической кристаллической решеткой перовскита $Pm\bar{3}m$ с параметром элементарной ячейки $a = 3,905(1) \text{ \AA}$, что соответствует данным [3].

Спрессованные из порошкообразных материалов образцы представляли собой плоскопараллельные диски радиусом 5 мм и толщиной 1 мм. С целью создания надежных электрических контактов на их поверхности наносили серебряную пасту. После предварительной просушки паста фиксировалась путем высокотемпературного отжига при 600 °С.

Иммитансметр модели Е 7-20 использовался для определения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Измерения проводились в температурном интервале от 80 до 370 К, охватывая частотный диапазон от 25 Гц до 10^6 Гц.

Диэлектрическая проницаемость образца №1 изменяется в зависимости от температуры, что наглядно продемонстрировано на рисунке 2 а. Она имеет минимум в окрестности 300 К. Виден небольшой рост ϵ при дальнейшем повышении температуры, который можно связать с увеличением электропроводности образца. При понижении температуры от 300 К наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости образца №1 также, как и для образцов №2 и №3 (Рис. 2 б). Для SrTiO_3 типично возрастание ϵ с понижением температуры.

Диэлектрическая проницаемость образцов №1 и №2, полученных методом химического осаждения из раствора, в диапазоне температур от 90 до 250 К демонстрирует поведение, соответствующее закону Кюри-Вейса [3]:

$$\epsilon - \epsilon_{\infty} = C_{CW} / (T - \theta), \quad (1)$$

где θ – температура Кюри-Вейса; C_{CW} – константа Кюри-Вейса; ϵ_{∞} – составляющая диэлектрической проницаемости, не зависящая от температуры.

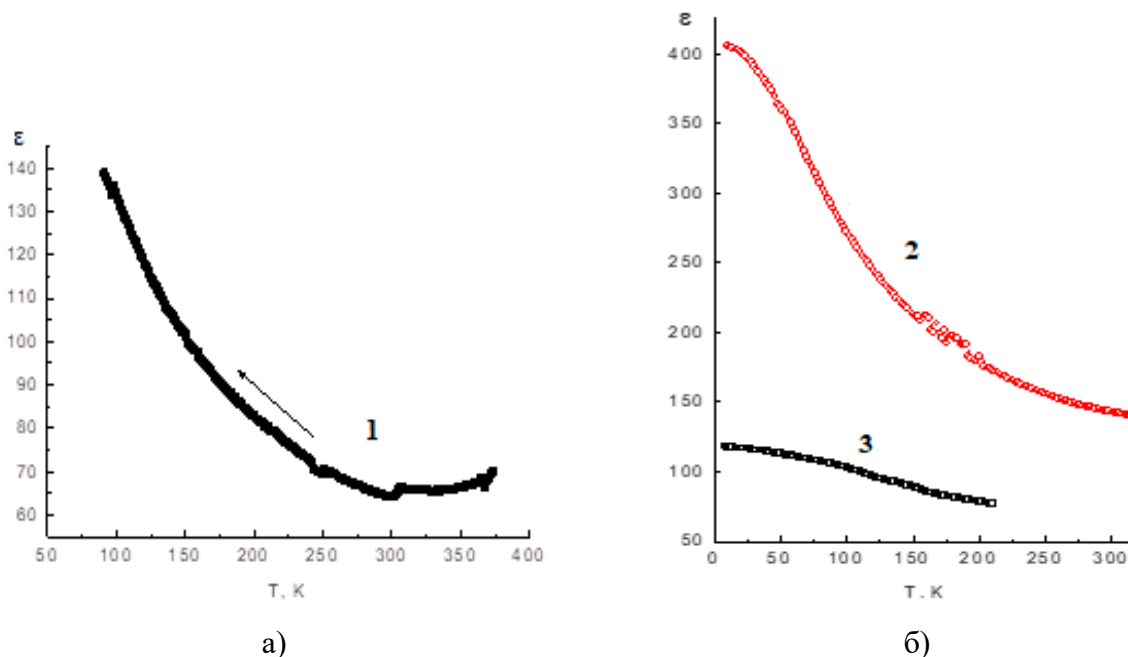


Рисунок 2 – Графики зависимостей диэлектрической проницаемости исследуемых образцов от температуры: а) образец №1; б) образцы №2 и №3

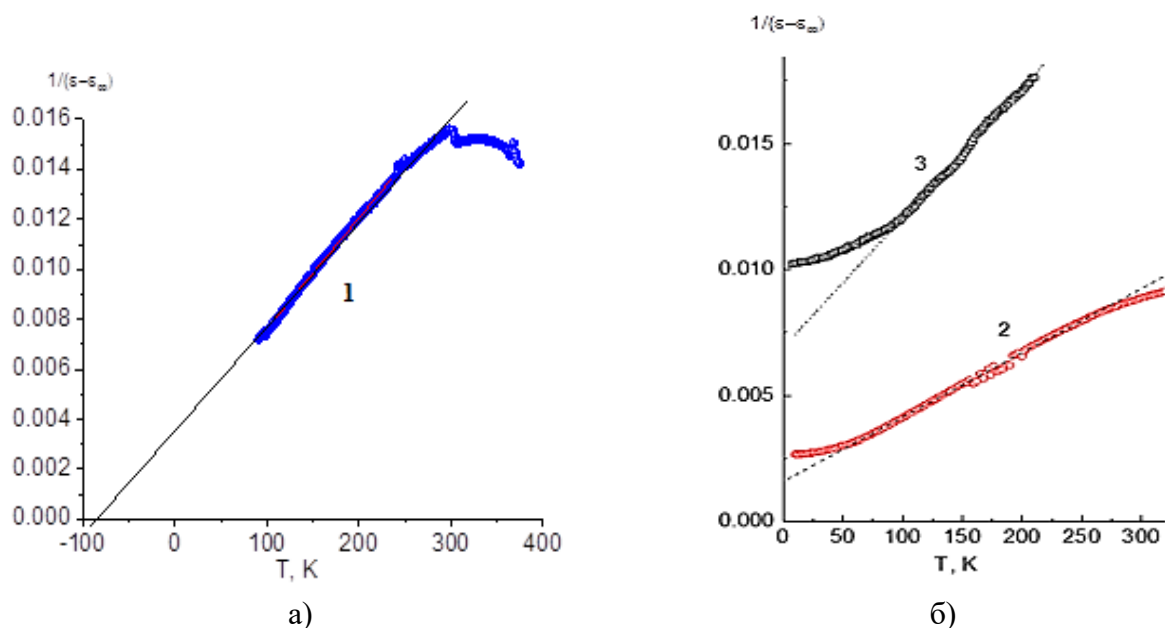


Рисунок 3 – Графики зависимостей $1/[\varepsilon(T) - \varepsilon_\infty]$ для: а) образца №1; б) образцов №2 и №3

Линейные зависимости в диапазоне температур 100-300 К, представленные на рисунках 3 а и 3 б, свидетельствуют о применимости уравнения (1) для моделирования результатов эксперимента. Оптимальное соответствие с экспериментальными данными для образцов из коммерческого порошка №1 и №2, полученных методом жидкофазного химического осаждения, достигается при константах Кюри-Вейса около 22470 и 40420 К, и температурах Кюри-Вейса примерно 85 и 65 К, соответственно.

В диапазоне температур от 100 до 300 К значения диэлектрической проницаемости второго образца примерно вдвое превышают соответствующие значения для первого образца (см. Рис. 2). Следовательно, увеличение продолжительности термической обработки в два раза приводит к двукратному повышению его диэлектрической проницаемости, что, вероятно, связано с увеличением плотности материала и сокращением пористости. Важно отметить, что температура Кюри-Вейса остается практически неизменной при увеличении времени спекания образца.

При аналогичных условиях диэлектрическая проницаемость образца №3, полученного методом механоактивации, значительно уступает диэлектрической проницаемости первых двух образцов (см. Рис. 2 б). Это различие обусловлено различиями в микроструктуре, размерах зерен, дефектности кристаллической решетки и, как следствие, различной концентрацией дефектов и внутренних напряжений.

Для образца под №3 из мелкодисперсного порошка, полученного по керамической технологии с последующим механическим измельчением, диапазон температур, в котором действует правило Кюри-Вейса, значительно сужен. Начиная с температур ниже 110 К, наблюдается отступление диэлектрической проницаемости от предписанного законом (1) поведения. Стоит отметить, что для образца №2 аналогичное отклонение, связанное с квантовыми флуктуациями, проявляется только при температурах около 50 К (см. рисунок 3 б), что соответствует поведению монокристалла SrTiO_3 [3].

В то же время, при температурах ниже 110 К для образца №3 зависимость $\varepsilon(T)$ с достаточной точностью описывается «квадратичным» законом Кюри-Вейса. Этот закон, как правило, используют при построении моделей, описывающих диэлектрическое поведение сегнетоэлектриков релаксорного типа:

$$\varepsilon - \varepsilon_{\infty} = A/(T - T_m)^2, \quad (2)$$

где T_m – температура максимума диэлектрической проницаемости; A – некоторая постоянная.

Убедительность аппроксимации температурной вариации $\varepsilon(T)$ для образца №3, выраженная уравнением (2), демонстрируется линейным графиком на рисунке 4. Этот график построен, исходя из допущения, что предполагаемый пик диэлектрической проницаемости исследуемого образца, полученного методом механоактивации, достигается при температуре – 10 К.

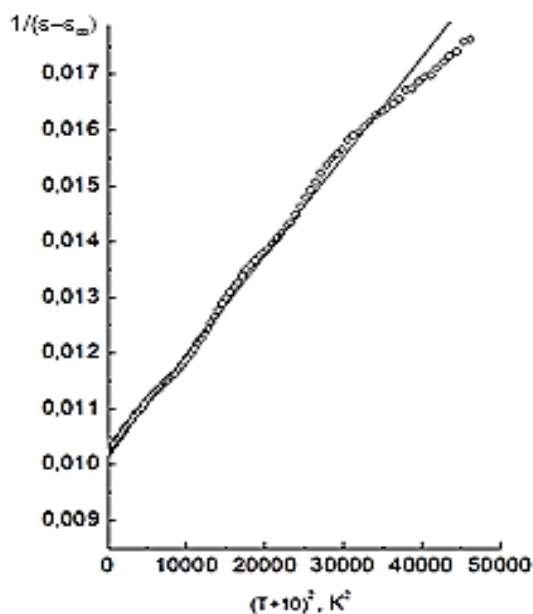


Рисунок 4 – График зависимости $1/[\varepsilon - \varepsilon_{\infty}]$ от $(T - T_m)^2$ для образца №3

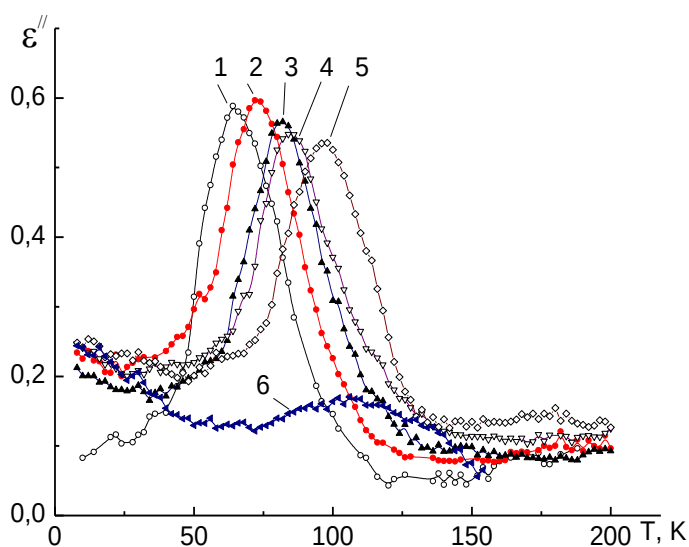


Рисунок 5 – Семейство зависимостей $\varepsilon''(T)$ для образца №3 при различных частотах f (Гц): 500 (1), 2000 (2), 10000 (3), 20000 (4), 10^5 (5) и 10^6 (6)

Рассмотрим диэлектрическое рассеяние энергии в исследуемых материалах. Для образцов №1 и №2 при температурах ниже 300 К отмечается устойчивое уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь по мере снижения температуры. В отличие от них, образец №3 демонстрирует слабую зависимость $\varepsilon(T)$ в интервале от 20 до 120 К. На температурных графиках, представляющих мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'' = \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$, наблюдается пик, положение которого зависит от частоты приложенного измерительного поля f (см. Рис. 5).

Согласно полученным данным наибольшее возможное значение модуля ε'' не выходит за рамки 0,6. Данное значение, в соответствии с уравнением Дебая для дисперсии [5], указывает на глубину дисперсии диэлектрической проницаемости порядка 1,2. Эта величина сопоставима с погрешностью, возникающей при измерении ε . Этим можно объяснить слабую дисперсию диэлектрической проницаемости для образца №3, наблюдаемую при температурах ниже 110 К.

В диапазоне частот 500-10⁵ Гц положение максимума мнимой компоненты диэлектрической проницаемости демонстрирует зависимость, которая адекватно соответствует уравнению Аррениуса [5]:

$$\frac{1}{2\pi f} = \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (3)$$

где τ – время релаксации; τ_0 – множитель, имеющий размерность времени; U – энергия активации; k – постоянная Больцмана; T – температура, соответствующая максимуму ε'' .

На рисунке 6 показан график зависимости натурального логарифма времени релаксации $\ln \tau$ от обратной температуры T^{-1} . Данная зависимость носит линейный характер. Анализ наклона и формы кривой позволяет получить информацию об энергии активации процесса и других кинетических параметрах (например, $U \approx 0,09$ эВ и $\tau_0 \approx 2,86 \cdot 10^{-11}$ с). Полученные в ходе эксперимента данные согласуются с уравнением Аррениуса (3), что указывает на возможность его использования для моделирования наблюдаемых явлений.

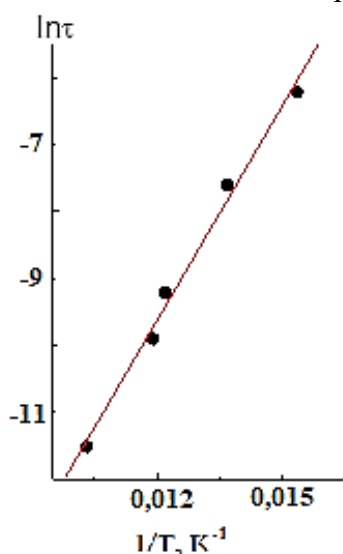


Рисунок 6 – График зависимости натурального логарифма времени релаксации от обратной температуры

Из семейства зависимостей, представленных на рисунке 5, выпадает полученная на частоте 10^6 Гц кривая 6, максимум которой зарегистрирован при температуре около 108 К. Его амплитуда заметно ниже и значительно шире пиков, наблюдаемых на более низких частотах. Согласно уравнению (3), положение этого пика должно соответствовать температуре приблизительно 125 К, что превышает экспериментально зафиксированное значение. Этот факт указывает на то, что диэлектрическая релаксация, обнаруженная в эксперименте, связана с доменной структурой сегнетоэлектрического материала, которая пропадает при температурах, превышающих температуру сегнетоэластического фазового перехода 110 К. Учитывая, что сами сегнетоэластические домены не влияют на поляризацию, можно предположить, что обнаруженная в эксперименте диэлектрическая релаксация обусловлена движением взаимодействующих с этими доменами точечных зарядов. Полученные для энергии активации U и времени τ_0 значения ($U \approx 0,09$ эВ и $\tau_0 \approx 2,86 \cdot 10^{-11}$ с) имеют тот же порядок, что и данные на основе результатов акустических измерений [6, 7].

Таким образом, анализ представленных данных указывает на существование электромеханического взаимодействия в исследуемом материале. Это означает, что электрическое поле способно влиять на смещение упругих доменов, а деформации, в свою очередь, индуцируют поляризованное состояние. Перемалывание шихты при изготовлении третьего образца привело к образованию дефектов кристаллической решетки, концентрация которых в нём существенно выше концентрации дефектов в образцах №1 и №2. Вероятнее всего, наблюдаемая в сегнетоэластической фазе дисперсия диэлектрической проницаемости является следствием взаимодействия электрических зарядов с границами доменов.

На основе анализа полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Рост диэлектрической проницаемости SrTiO_3 при понижении температуры является сложным явлением, обусловленным квантовыми эффектами, подавлением сегнетоэлектрического фазового перехода, флуктуациями поляризации и наличием дефектов в кристаллической решетке. Это делает SrTiO_3 интересным объектом для исследований и перспективным материалом для различных электронных приложений, особенно при низких температурах. Более длительный отжиг при 1000 °С спрессованных наночастиц титаната стронция вызывает увеличение диэлектрической проницаемости и константы Кюри-Вейса. Тем не менее, температура Кюри-Вейса остается почти неизменной.

2) Изменение диэлектрической проницаемости механоактивированного титаната стронция в зависимости от температуры демонстрирует хорошее соответствие «квадратичному» закону Кюри-Вейса в широком температурном интервале. В сегнетоэластичном состоянии этого материала обнаружена диэлектрическая релаксация при температурах, не превышающих 110 К, имеющая термоактивированный характер, связанная с динамикой сегнетоэластических доменов. Продолжительный отжиг при температуре 1000 °С не устраняет дефектов кристаллической решетки титаната стронция, которые образовались вследствие интенсивной механической обработки шихты.

Таким образом, результаты проведенных исследований диэлектрических свойств нанокристаллического титаната стронция, полученного различными методами, могут быть полезны для понимания влияния микроструктуры на диэлектрические свойства перовскитов

и для разработки новых материалов на их основе, а также для оптимизации свойств материала и его применения в различных электронных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воротилов, К.А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. – Москва: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
2. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Н.Н. Антонов, И.М. Бужин, О.Г.Вендик [и др.] ; под. ред. О.Г. Вендика. – Москва: Советское радио, 1979. – 272 с.
3. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – Москва: Мир, 1981. – 736 с.
4. Влияние интенсивной механической обработки на диэлектрические и магнитные свойства титанита бария / Н.А. Толстых, Е.В. Иевлева, Л.Н. Коротков, Ч. Ли, А.А. Александров, К.Г. Абдулвахидов // Письма в ЖТФ. – 2025. – Том 51, Вып. 9. – С. 50-52.
5. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Киев: Вища школа, 1980. – 400 с.
6. Lemanov, V.V. Improper ferroelastic SrTiO_3 and what we know today about its properties / V.V. Lemanov // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 265 (1). – P. 1-21.
7. Леманов, В.В. Низкочастотные упругие свойства, динамика доменов и спонтанное кручение SrTiO_3 в области ферроэластического фазового перехода / В.В. Леманов, С.А. Гриднев, Е.В. Ухин. // ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 6. – С. 1106-1115.

REFERENCES

1. Vorotilov, K.A. Integrated ferroelectric devices / K.A. Vorotilov, V.M. Mukhortov, A.S. Sigov. – Moscow: Energoatomizdat, 2011. – 175 p.
2. Ferroelectrics in microwave technology / N.N. Antonov, I.M. Buzin, O.G. Vendik [et al.]; ed. O.G. Vendik. – Moscow: Sovetskoye Radio, 1979. – 272 p.
3. Lines, M. Ferroelectrics and related materials / M. Lines, A. Glass. – Moscow: Mir, 1981. – 736 p.
4. Effect of intense mechanical treatment on the dielectric and magnetic properties of barium titanite / N.A. Tolstykh, E.V. Ievleva, L.N. Korotkov, C. Li, A.A. Aleksandrov, K.G. Abdolvakhidov // *Letters to the Journal of Technical Physics*. – 2025. – Vol. 51, Iss. 9. – P. 50-52.
5. Poplavko, Yu.M. Physics of Dielectrics / Yu.M. Poplavko. – Kyiv: Vishcha shkola, 1980. – 400 p.
6. Lemanov, V.V. Improper ferroelastic SrTiO_3 and what we know today about its properties / V.V. Lemanov // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 265 (1). – P. 1-21.
7. Lemanov, V.V. Low-frequency elastic properties, domain dynamics and spontaneous torsion of SrTiO_3 in the region of ferroelastic phase transition / V.V. Lemanov, S.A. Gridnev, E.V. Ukhin. // *FTT*. – 2002. – Vol. 44, Iss. 6. – P. 1106-1115.