

Генерация второй гармоники в параэлектрической фазе в порошке и керамике BaTiO_3

© В.И. Ковалевский¹, В.К. Малиновский¹, А.М. Пугачев¹, И.П. Раевский²,
С.И. Раевская², П.Д. Рудыч¹, Н.В. Суровцев¹

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН,
Новосибирск, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: lab21@iae.nsk.su

В порошке и керамике BaTiO_3 в высокотемпературной фазе отчетливо наблюдается сигнал второй гармоники. Эффект возникает при температурах, превышающих на 500 К температуру фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу, что также значительно выше температуры Бернса в BaTiO_3 . Температурная зависимость сигнала генерации второй гармоники (ГВГ) $I_{2\omega}$ в параэлектрической фазе превращается в прямую для аррениусовских координат $\ln I_{2\omega}(1/T)$. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии локальных нецентросимметричных областей в широком температурном диапазоне в параэлектрической фазе. Вклад этих полярных областей в ГВГ увеличивается по мере приближения к температуре фазового перехода. На температурную зависимость ГВГ в керамике титаната бария существенно влияет методика прессования и отжига.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-02-00451-А) и фонда междисциплинарных исследований СО РАН (проект № 101).

1. Введение

В настоящее время активно обсуждаются модели, согласно которым в сегнетоэлектрических кристаллах в параэлектрической неполярной фазе присутствуют полярные области нанометрового масштаба. Как правило, наличие таких областей характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (релаксоров). Впервые на примере кристаллов $\text{Pb}_3(\text{MnNb}_2)\text{O}_9$, где $M = \text{Zn}$ и Mg [1], PLZT [2] и $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [3] было показано, что в центросимметричной фазе ниже характерной для данного кристалла температуры T_d (температуры Бернса) наблюдается отклонение температурной зависимости показателя преломления $n(T)$ от линейной, что интерпретировано в терминах появления в объеме локальных поляризованных областей с поляризацией P_d . Изменение вида зависимости $n(T)$ ниже температуры T_d наблюдалось не только в релаксорах, но и в „классическом“ сегнетоэлектрике титанате бария (BaTiO_3) [4], в котором при температуре T_c происходит фазовый переход первого рода из кубической фазы $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную полярную (сегнетоэлектрическую) фазу $P4mm$. Температура T_c зависит от способа получения кристалла и находится в температурном интервале 390–403 К. Предположение о существовании локальных поляризованных областей ниже температуры T_d в параэлектрической фазе используют при интерпретации различных физических свойств сегнетоэлектриков. В частности, в кристалле BaTiO_3 при $T < 600$ К вплоть до фазового перехода наблюдаются аномалии положения бриллюэновского пика [5,6]. В этом же температурном диапазоне в [7] наблюдалось аномальное двулучепреломление, а в [8] при $T_d \sim 530\text{--}570$ К был зарегистрирован сигнал акустической эмиссии. Темпера-

тура T_d проявляется также при исследовании неупругого рассеяния нейтронов в релаксорах [9,10].

Приведенные в литературе данные дают основание предполагать, что в сегнетоэлектриках в параэлектрической фазе при температурах, существенно превышающих T_c , проявляются флуктуации поляризации, влияние которых возрастает по мере приближения к фазовому переходу. Эти флуктуации можно рассматривать как зародыши сегнетоэлектрической фазы. Прямых наблюдений локальных полярных областей нет, однако известно, что один из надежных методов их обнаружения в кристалле, который в среднем является центросимметричным, — генерация второй гармоники (ГВГ), которая возможна только при наличии в объеме кристалла фрагментов нецентросимметричной фазы. Интегральная величина сигнала зависит от размеров и концентрации таких областей. В [11] и [12] сигнал второй гармоники наблюдался в кристалле и порошке BaTiO_3 при температурах вплоть до 500 К, что значительно превышает температуру фазового перехода T_c . Исследование сигнала ГВГ и величины поляризации в значительно более широком температурном диапазоне важно для определения природы образования зародышей сегнетоэлектрической фазы вдали от температуры фазового перехода. Широкое использование керамики титаната бария, в том числе керамики из порошков нанометрового размера [13,14], стимулирует большой интерес к исследованиям температурной зависимости поляризации в этих объектах.

2. Эксперимент

В качестве образцов использовались порошок титаната бария, полученный обжигом BaCO_3 и TiO_2 при

1570 К и последующим размалыванием; образцы, изготовленные из этого порошка путем прессования под давлением $\sim 2 \cdot 10^3$ kg/cm² при комнатной температуре; те же образцы, отожженные при 900 К в течение 2 h; керамика, спеченная при 1370 К. Исходный порошок состоит из частиц со средними размерами 800 и 150 nm, что значительно меньше длины когерентности l_c в титанате бария: $l_c = \lambda / (4(n^{2\omega} - n^\omega)) \approx 2.8 \mu\text{m}$. Наблюдаются также агрегаты с размерами более $10 \mu\text{m}$ (измерения проведены А.Е. Тюриной в лаборатории сегнетоэлектриков Уральского государственного университета им. А.М. Горького на приборе „Malvern Zetsizer Nano ZS^{ce}“). Для измерения температурной зависимости сигнала ВГ образец помещался в платиновый тигель, находящийся в термостате, температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$ в температурном диапазоне до 1000 К. В качестве источника излучения использовался импульсно-периодический лазер „Standa“ STA-01-7 с длиной волны 1062 nm, длительностью импульса 0.6 ns и частотой следования импульсов 1 kHz, средней мощностью 100 mW. Лазерный пучок направлялся на образец, помещенный в термостат. Рассеянный назад сигнал ВГ 531 nm через коллиматор попадал на щель монохроматора МДР-2, регистрировался ФЭУ и накапливался на компьютере в течение времени, необходимого для достижения требуемой погрешности измерений. Вклад теплового излучения в измеряемый сигнал учитывался как сигнал в отсутствие излучения накачки, а для исключения вклада двухфотонной люминесценции в каждом измерении регистрировался сигнал на длинах волн, больших и меньших чем 531 nm.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 в логарифмическом масштабе по интенсивности представлены температурные зависимости сигнала ВГ для исследованных образцов. Все величины нормированы на сигнал ВГ при комнатной температуре. Для сравнения на графике приведены также температурные зависимости интенсивности ВГ для монокристаллов, выращенных по методу Ремейки, из работ [11] и [12], а также для порошка BaTiO₃ [12]. Данные работы [11], не содержат информации о величине сигнала при комнатной температуре, поэтому они нормированы на данные работы [12] для монокристалла. Из приведенных на рис. 1 данных следует, что в порошке BaTiO₃, а также в прессованных и отожженных образцах из этого порошка и керамике титаната бария сигнал ВГ в параэлектрической фазе надежно наблюдается до температур 800–1000 К, а вид температурной зависимости определяется способом приготовления керамики. Для сравнения положения максимума и ширины фазового перехода в исследуемых образцах на рис. 1 приведены также величины $dI_{2\omega}/dT$. Из приведенных данных видно, что для прессованного порошка фазовый переход значительно уширяется, а после отжига образца температурная зависимость ГВГ практически повторяет ход кривой

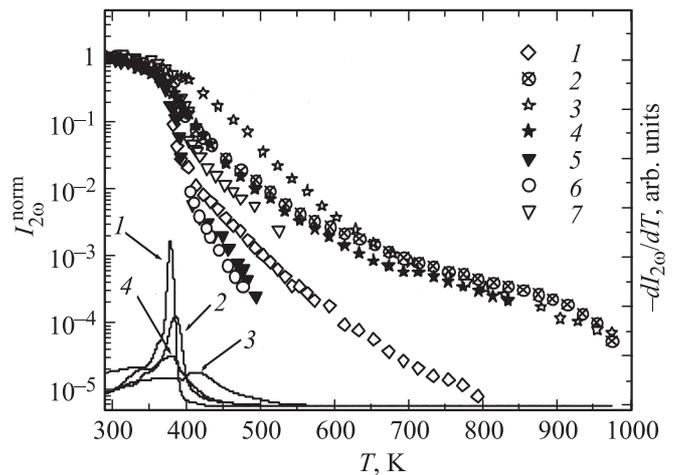


Рис. 1. Температурная зависимость сигнала ВГ, нормированного на интенсивность сигнала при $T = 300$ К, и характерные величины $-dI_{2\omega}/dT$ (сплошные линии). Символы: 1 — керамика, спеченная при 1670 К; 2 — порошок титаната бария; 3 — порошок, спрессованный под давлением $\sim 2 \cdot 10^3$ kg/cm²; 4 — тот же образец, отожженный при 900 К в течение 2 h; 5 — данные из [12] для кристалла; 6 — данные из [11] для кристалла; 7 — данные из [12] для порошка.

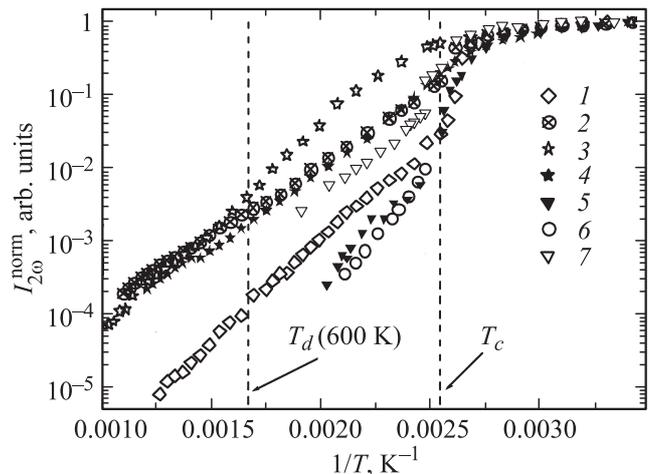


Рис. 2. Зависимость нормированного сигнала второй гармоники от обратной температуры (обозначения те же, что на рис. 1).

$I_{2\omega}(T)$ для порошка. В монокристалле фазовый переход выражен более ярко, чем в порошке и керамике [12].

На рис. 2 показано, что температурная зависимость ГВГ в параэлектрической фазе превращается в прямую в аррениусовских координатах $\ln I_{2\omega}(1/T)$. На графике отмечены температуры T_c и T_d . Из приведенных данных следует, что никаких аномалий в ГВГ на предполагаемой температуре T_d не наблюдается. Подобная температурная зависимость для ГВГ наблюдалась ранее для BaTiO₃ в [11], но в более узком температурном диапазоне 405–475 К. Там же показано, что подобные зависимости характерны не только для титаната бария, но и для

целого ряда сегнетоэлектриков. В работе [15] приведены аргументы в пользу того, что температурная зависимость ГВГ в парафазе может быть описана выражением $\ln I_{2\omega} \propto \xi/T$.

В приведенных выше экспериментальных данных генерация удвоенной частоты наблюдается как в кристаллах, так и в порошках и керамике в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах.

В монокристалле в сегнетоэлектрической фазе сигнал ВГ, генерируемый в объеме образца, отражает поведение средней по объему нелинейной поляризации

$$I_{2\omega} \propto \langle P_{NL} \rangle^2 = \langle \chi_{ijk}^{NL} E_j E_k \rangle^2,$$

где χ_{ijk}^{NL} — тензор нелинейной восприимчивости, а $E_{j,k}$ — поле световой волны. В [16,17] показано, что для сегнетоэлектриков типа смещения, в частности для титаната бария [18], $\chi^{NL} \propto \chi^L$ (χ^L — линейная восприимчивость), поэтому температурная зависимость сигнала ВГ отражает поведение спонтанной поляризации $I_{2\omega} \propto \langle P \rangle^2$. Абсолютная величина сигнала зависит от соблюдения условий синхронизма, которые в свою очередь зависят от температуры. В centrosymmetric фазе в монокристалле нелинейная восприимчивость отсутствует, что приводит к отсутствию сигнала ВГ, поэтому наличие сигнала ВГ при $T > T_c$ свидетельствует о наличии нецентросимметричной фазы. Аналогично [4] можно предположить, что эта фаза представлена в виде локальных областей, изменяющихся во времени, и от температуры. Световые волны ВГ, генерируемые в каждой локальной области с одинаковыми или смещенными на постоянную величину фазами, интерферируют между собой и излучением накачки. Эта интерференция аналогично ГВГ в кристалле в отсутствие фазового синхронизма приведет к тому, что сигнал ВГ будет исчезающе мал. Но поскольку поляризация каждой локальной области P_{NL} направлена случайным образом вдоль кристаллографических осей [7] и сопровождается изменением показателя преломления [4], фазы световых волн, излучаемых в локальных областях, будут иметь добавочные компоненты, случайно меняющиеся в пространстве и во времени. Это приведет к тому, что часть излучения не будет испытывать полного интерференционного гашения, что обусловит ненулевой суммарный сигнал ВГ в виде суммы интенсивностей ВГ, генерируемых в локальных областях:

$$I_{2\omega} = \sum_i I_{2\omega}^i \propto \langle P_{NL}^2 \rangle.$$

Возможность генерации ВГ на флуктуациях χ^{NL} в неполярной фазе кристалла продемонстрирована также в [17].

В случае порошка и керамики каждую частицу (гранулу) можно представить в виде кристаллита, в котором при $T < T_c$ сигнал ВГ отражает поведение спонтанной поляризации данного кристаллита. При этом фазы световых волн, генерируемых в каждой частице, различны,

а суммарный сигнал ВГ во всем образце равен сумме интенсивностей, генерируемых в каждой грануле. При $T > T_c$, аналогично рассмотренному выше случаю с кристаллом сигнал ВГ от каждого кристаллита равен сумме интенсивностей ВГ, генерируемых в локальных нецентросимметричных областях. Суммарный сигнал с образца в свою очередь равен сумме интенсивностей ВГ от каждой гранулы.

Вопрос о природе нецентросимметричных локальных областей в параэлектрической фазе и их температурной зависимости в настоящее время остается открытым, и для ответа на него требуются дополнительные исследования.

Зависимость сигнала ВГ от условий прессования и отжига может быть обусловлена влиянием остаточных механических напряжений на параметры образца. Такое влияние исследовалось в работе [19] для горячепрессованной керамики титаната бария. Диэлектрическая проницаемость такой керамики существенно зависит от остаточных механических напряжений, которые анизотропны и в свою очередь зависят от способа прессования образца. Расчет, приведенный в [19], показывает, что приложение гидростатического давления приводит к смещению фазового перехода в низкотемпературную область, а приложение одноосного давления — к размытию и смещению в высокотемпературную область. Возможно, в нашем случае приложение и снятие механических напряжений при прессовании и отжиге может влиять на появление (сохранение) полярных областей в параэлектрической фазе.

4. Заключение

В порошке и керамике BaTiO₃ в высокотемпературной фазе при температурах существенно выше фазового перехода наблюдается сигнал ВГ. Превышение над T_c составляет до 500 К, что также значительно выше температуры T_d в BaTiO₃, определенной в [4]. Это свидетельствует о наличии локальных нецентросимметричных областей в параэлектрической фазе. Вклад этих полярных областей в ГВГ увеличивается по мере приближения к температуре фазового перехода.

Поведение наблюдаемого сигнала ВГ можно описать зависимостью $\ln I_{2\omega} \propto 1/T$.

На температурную зависимость ГВГ в керамике и порошках титаната бария существенно влияет методика их приготовления.

Авторы благодарят В.Я. Шура, П.С. Зеленовского и А.Е. Тюрнину за измерение параметров порошка BaTiO₃, а также Л.Н. Короткова Л.Н. за предоставленные образцы керамики титаната бария.

Список литературы

- [1] G. Burns, B.A. Scott. Solid State Com. **13**, 423 (1973) .
- [2] G. Burns, F.H. Dacol. Phys. Rev. B **28**, 2527 (1983).

- [3] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Gross, G. Burns, F.H. Dacol, R.R. Neurgaonkar. *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987).
- [4] G. Burns, F.G. Dacol. *Solid State Com.* **42**, 9 (1982).
- [5] J.-H. Ko, S. Kojima, T.-Y. Koo, J.H. Jung, C.J. Won, N.J. Hur. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 102905 (2008).
- [6] S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige, S. Kojima. *Phys. Rev. B* **80**, 012 102 (2009).
- [7] M. Takagi, T. Ishidate. *Solid State Com.* **113**, 423 (2000).
- [8] E. Dul'kin, J. Petzelt, S. Kamba, E. Mojaev, M. Roth. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 032 903 (2010).
- [9] P.M. Gehring, S. Wakimoto, Z-G. Ye, G. hirane. *Phys. Rev.Lett.* **87**, 277 601 (2001).
- [10] S.N. Gvasaliya, B. Roessli, R.A. Cowley, P. Huber, S.G. Lushnikov. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 4343 (2005).
- [11] G.V. Liberts, V.Ya. Fritsberg. *Phys. Status Solidi A* **67**, K81 (1981).
- [12] G.R. Fox, J.K. Jamamoto, D.V. Miller, L.E. Cross, S.K. Kurtz. *Mater. Lett.* **9**, 284 (1990).
- [13] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1300 (2007).
- [14] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, R. Waser. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1288 (2007).
- [15] Г.В. Либертс, П.П. Капостиныш, Ю.А. Звиргздс. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **49**, 259 (1985).
- [16] М.Е. Лайнс, А.М. Гласс. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. Мир, М. (1981). 736 с.
- [17] H. Vogt. *Appl. Phys.* **5**, 85 (1974).
- [18] R.C. Miller. *Phys. Rev.* **134**, A1313 (1964).
- [19] Е.И. Бондаренко, З.В. Бондаренко, М.В. Ломаков, И.П. Раевский. *ЖТФ*, **55**, 967 (1985).