

SUBMİKRON BARIUM TİTANAT HİSSƏCİKLƏRİNİN ÖLÇÜLƏRİNİN ONLARIN İSTİLİK VƏ DIELEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI

A.R. İMAMƏLİYEV

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu
Azərbaycan, Bakı, AZ-1143, H.Cavid pr., 131*

İşdə 100, 200 və 400 nm ölçülü barium titanat (BaTiO_3) hissəciklərinin dielektrik xassələri və faza keçidləri tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, BaTiO_3 hissəciklərinin ölçüsü kiçildikcə kubik-tetraqonal faza keçidi nöqtəsi aşağı sürüşür. 100 nm ölçülü BaTiO_3 hissəciklərində bu sürüşmə anomal dərəcədə böyük olub 60°C təşkil edir. Faza keçidinin entalpiyası da digər ölçülərlə müqayisədə bir tərtib böyük olur. 200 nm ölçülü BaTiO_3 hissəciklərində tetraqonal-ortorombik faza keçidi termodinamikada hiss olunmur. 200 nm ölçülü BaTiO_3 hissəcikləri, həm də dielektrik nüfuzluğunun xeyli böyük olması ilə diqqət çəkir. Alınan nəticələrin mövcud modellər əsasında izahı verilmişdir.

Açar sözlər: seqnetoelektrik, nanohissəciklər, diferensial skanedici kalorimetriya, faza keçidləri, dielektrik nüfuzluğu
PACS: 42.70.Df; 51.70.+; 52.25Mg; 64.70.mj; 65.90.+i; 77.22Gm; 77.84.-s

GİRİŞ

Barium titanat (BaTiO_3) çox güclü seqnetoelektrik xassəsi göstərən kristaldır. Otaq temperaturunda spontan polyarizasiyanın qiyməti $26 \mu\text{C}/\text{sm}^2$ -ə çatır [1]. Bu xüsusiyyətinə görə BaTiO_3 müasir elektron cihazların bir çox elementlərində geniş istifadə olunur. Bunlara misal olaraq qeyri-xətti və superkondensatorları, yaddaş qurğularını, infraqırmızı sülalərin və mexaniki gərginliyin çeviricilərini (sensorlar), ultrasəs generatorlarını və s. göstərmək olar [2-4]. Silisiumun səthinə çəkilən nazik BaTiO_3 təbəqəsi işığı “tələyə salma” xassəsi göstərərək günəş elementlərinin effektivliyini əhəmiyyətli dərəcədə artırır [5]. Son zamanlar kiçik ölçülü BaTiO_3 hissəciklərinin əsasında hazırlanan kompozit materiallar tətbiq imkanlarını daha da genişləndirir. Burada əsas ideya ondan ibarətdir ki, barium titanatın seqnetoelektrik xassələrini digər funksional materialların xassələri ilə konstruktiv şəkildə uzlaşdıraraq daha yüksək performans, hətta keyfiyyətə yeni xassələr və ya effektlər almaq mümkündür [6, 7]. Məsələn, BaTiO_3 əsaslı polimer kompozitlər yük və ya enerji saxlayan qurğularda, çoxlaylı keramik kondensatorlarda və s. istifadə olunur [8-10]. Son 20 ildə BaTiO_3 əsaslı maye kristal nanokolloidlərə həsr olunmuş işlərin sayı durmadan artmaqdadır. Bu istiqamətdə görülən işlərin ümumi mənzərəsi ilə [11-13] icmalarında tanış olmaq olar. Tədqiqatçılar ümid edirlər ki, BaTiO_3 hissəcikləri yaxın gələcəkdə maye kristal displeylərdə istifadə oluna bilər, çünki maye kristallara bu hissəciklərin cüzi miqdarda əlavə olunması elektrooptik effektlərin əsas xarakteristikalarını – astana gərginliyini və keçid müddətini əhəmiyyətli dərəcədə azaldır [14-17]. Bəzi hallarda isə, yuxarıda qeyd olunduğu kimi, maye kristalda keyfiyyətə yeni effektlər yaranır, məsələn, izotrop fazada yaddaşlı elektromexaniki effekt yaranır [18].

Barium titanat əsaslı kompozitlərin və kolloid sistemlərin tətbiqi zamanı onların xarakteristikalarını optimallaşdırmaq üçün ilk növbədə BaTiO_3 hissəciklərinin fiziki xassələrinin həcmi nümunə ilə müqayisədə necə dəyişdiyini və bunun hissəciklərin strukturundakı hansı dəyişikliklərlə bağlı olduğunu müəyyənləşdirmək lazımdır. Məsələn, [19] işində tərkibində mikron

ölçülü barium titanat olan kompozitin dielektrik nüfuzluğunda müşahidə olunan anomal dəyişiklikləri izah etmək üçün kömək-qabıq (core-shell) modeli irəli sürmüşlər. Bu modelə görə Küri nöqtəsindən aşağıda barium titanat hissəciyinin kötiyü tetraqonal, qabığı isə kubik simmetriyaya malikdir. Kubik fazaya malik qabığın qalınlığı 5 - 10 mkm intervalında olur.

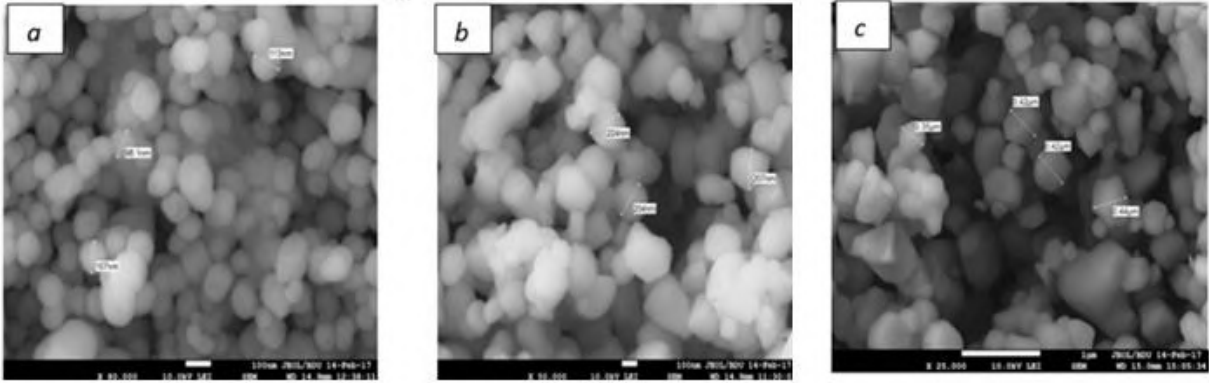
Çox vacib məsələlərdən biri də barium titanat hissəciklərində seqnetoelektrik xassəsinin yox olduğu kritik ölçünün müəyyən edilməsidir. Bu məsələdə eksperimental nəticələr arasında fəqlilik var. Spontan polyarizasiyanın sıfır olduğu ölçünün 120 nm [21] və 10nm [22] olduğunun iddia olunduğu işlər var. Sedych [23] bu istiqamətdə görülən işləri ümumiləşdirərək belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, bu qədər fəqlilik eksperimental metodların fərqli olmasından daha çox nümunənin hazırlanması (barium titanat hissəciyinin alınması) texnologiyalarının fərqli olması ilə bağlıdır.

Bu işdə 100, 200 və 400 nm ölçülü BaTiO_3 hissəciklərinin aşağı tezlikli dielektrik spektroskopiyası və diferensial skanedici kalorimetriya vasitəsi ilə, uyğun olaraq, dielektrik xassələri və seqnetoelektrik faza keçidləri öyrənilmişdir.

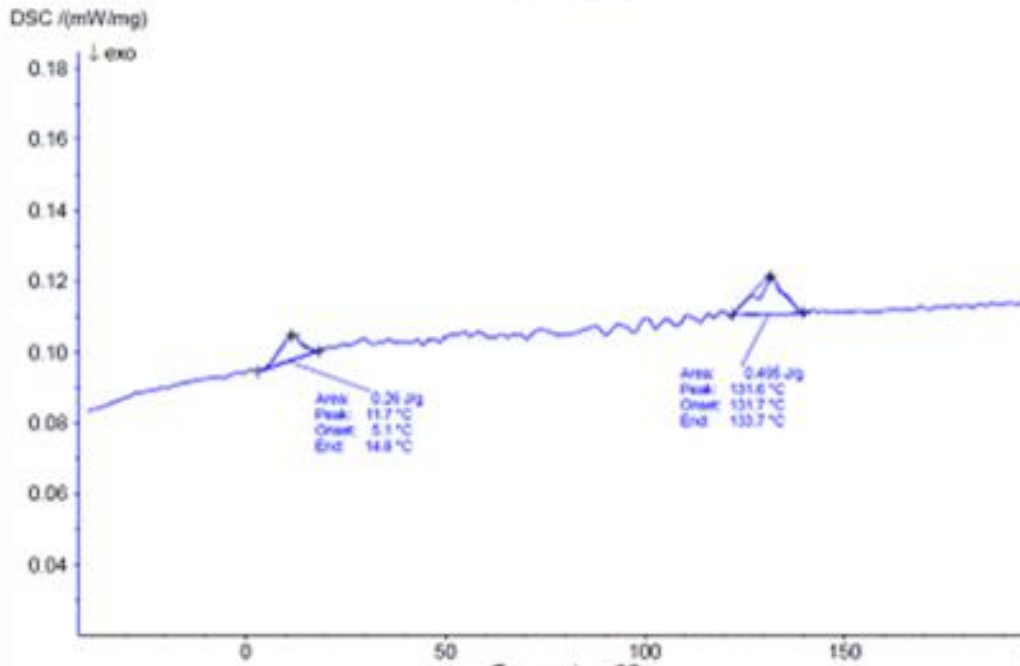
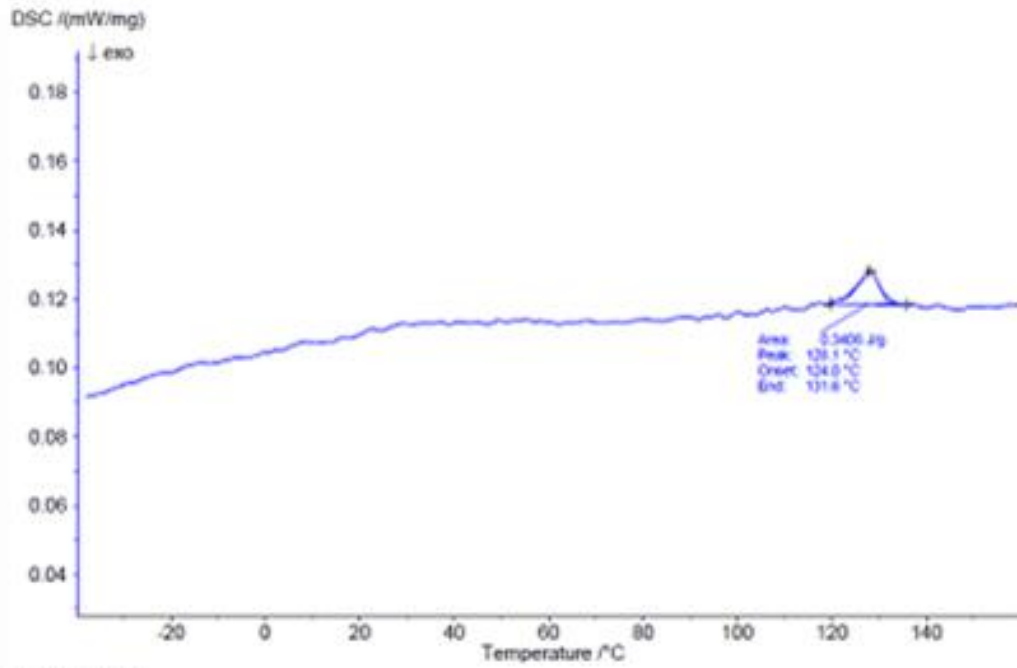
EKSPERİMENT

BaTiO_3 hissəcikləri US Nano (ABŞ) firmasından alınmışdır. Bu hissəciklərin JOEL JSM-767F skanedici elektron mikroskopunda (SEM) çəkilmiş şəkli (şəkil 1) onların monodisperslik dərəcəsinin kifayət qədər yüksək olduğunu göstərir.

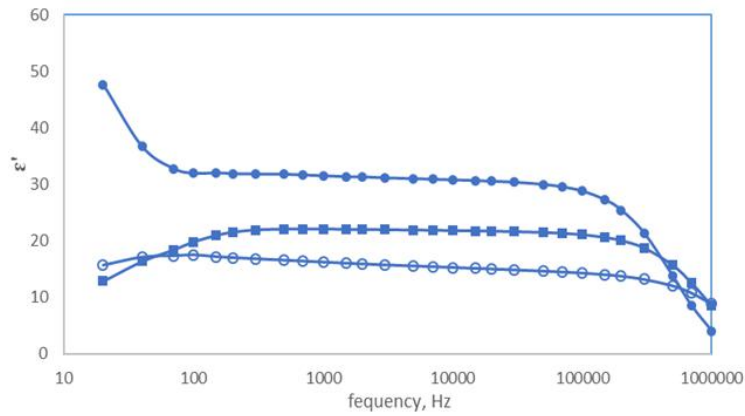
Həcmi BaTiO_3 kristalı 120°C -dən yuxarı temperaturda kubik qəfəsə malik olub paralelektrik xassəsi göstərir, aşağıda isə tetragonal qəfəsə malikdir və seqnetoelektrik xassəsi göstərir (şəkil 2). Otaq temperaturundan bir qədər aşağıda ($5-10^\circ\text{C}$ ətrafında) yeni bir modifikasiya dəyişikliyi baş verir: tetragonal qəfəsə ortorombik qəfəsə çevrilir [1]. Submikron ölçülü BaTiO_3 hissəciklərində bu keçidlər səth effektlərinin rolunun artması nəticəsində sürüşə, hətta itə bilər. Bunu aydınlaşdırmaq üçün NETZSCH DSC 204F1 Phoenix diferensial skanedici kalorimetrində (DSC) qızdırılma rejimində hər bir ölçülü BaTiO_3 hissəcikləri üçün $5^\circ\text{C}/\text{dəq}$ sürəti ilə qızdırılma rejimində termodinamik çıxarılmışdır (şəkil 2).



Şəkil 1.



Şəkil 2.



Şəkil 3

Ölçü kuçıldıkca BaTiO₃ hissəciklərinin dielektrik xassələrində hansı dəyişikliklərin baş verdiyini başa düşmək üçün IET 1920 LCR-metrinin köməyi ilə bu hissəciklərin olein turşusu ilə qarışığının dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığına baxılmışdır. Burada olein turşusu stabilizator rolunu oynayır: polyarlaşmış BaTiO₃ hissəciklərinin səthini örtərək onların bir-birinə yapışmasının (aqrəqasiyanın) qarşısını alır. Qarışıqda olein turşusunun həcm payı 57% olmuşdur. Ölçmələr zamanı mazutşəkili qarışıq xüsusi yuvacığa doldurulur. Yuvacıq daxili səthi şəffaf indium qalay oksidi (ITO) ilə örtülmüş və bir-birindən 30 mkm qalınlıqlı teflon arakəsmə ilə ayrılmış iki müstəviparalel şüşə lövhədən ibarətdir. Dielektrik nüfuzluğu (ϵ) yuvacıqın elektrik tutumunun qiymətinə görə tapılır: $C = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{d}$. $\epsilon_0 = 8.85 pF/m$ - elektrik sabiti, d və S - nümunənin qalınlığı və səthinin sahəsidir. Şəkil 3-də tərkibinə müxtəlif ölçülü barium titanat hissəcikləri daxil olan qarışıqların dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığı göstərilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN İZAHI

Nəzəriyyə [24] göstərir ki, sistemin ölçülərinin məhdudlaşdırılması faza keçidində aşağıdakı dəyişiklikləri yaradır: 1) faza keçidi nöqtəsi aşağıya sürüşür; 2) termodinamik xassələrdəki anomaliyaların sayı artır. Şəkil 3-də göstərilən DSC termoqramlarındakı zəif piklər zəif I növ və ya II növ faza keçidinə uyğundur (II növ faza keçidi ətrafında istilik tutumunun sıçrayışla dəyişməsinə uyğun inteqral istilik effekti də zəif pik verə bilər). Güclü ifadə olunmuş pik isə I növ faza keçidinə uyğundur. Termoqramlardakı verilənləri cədvəl şəklində (Cədvəl 1) ümumiləşdirsək, görürük ki, BaTiO₃ hissəciklərinin ölçüsü kiçildikcə T_2 Küri nöqtəsi (kubik - tetraqonal faza keçidi nöqtəsi) aşağı sürüşür. 200 nm ölçülü BaTiO₃ hissəciklərində bu sürüşmə cəmi 3.5°C olduğu halda 100 nm ölçüdə çox böyük olub 60°C təşkil edir (birinci anomaliya). Bundan əlavə, 100 nm ölçülü BaTiO₃ hissəciklərində faza keçidinin entalpiyası (ΔH_2) digər ölçülərlə müqayisədə bir tərtib böyük olur (ikinci anomaliya). 200nm ölçülü BaTiO₃ hissəciklərində tetraqonal-ortorombik faza keçidi termoqramda hiss olunmur (üçüncü anomaliya).

Cədvəl 1.

BaTiO ₃ ölçüsü	100 nm	200 nm	400 nm
ΔH_1 , J/g	0.098		0.26
T_1 , oC	5.5		11.7
ΔH_2 , J/g	4.273	0.3409	0.495
T_2 , °C	39.6	124.0	125.6

Seqnetoelektrik xassəyə malik olan kristalın ölçüsü kiçildikcə spontan polarizasiya, kohersitiv sahə və s. dəyişir. Qarışıqların dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsinin tezlik asılılığındakı üfüqi hissə (200Hz – 100 kHz) göstərir ki, BaTiO₃ hissəciklərinin ölçüsü dielektrik nüfuzluğunun qiymətinə çox ciddi təsir göstərir. Cədvəl 2-də qarışıqların dielektrik nüfuzluğunun 1 kHz tezlikdəki qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 2.

BaTiO ₃ hissəciklərinin ölçüsü	100 nm	200 nm	400 nm
ϵ_{mix} (1 kHz)	16,2	31,6	22,1

100 nm ölçüdə dielektrik nüfuzluğunun kiçik olması, fikrimizcə, bu ölçülü BaTiO₃ hissəciklərində seqnetoelektrik xassəsinin itməsi və ya zəif olması ilə bağlıdır. Bu, [20] işində verilənlərlə uyğunluq təşkil edir. İşdə təcrübi olaraq göstərilir ki, 120 nm ölçüdə BaTiO₃ hissəciklərinin tetraqonallıq dərəcəsi (c/a nisbəti) 1-ə bərabər olur, yəni spontan polarizasiya yaranmır. 200 nm ölçülü BaTiO₃ hissəcikləri, dielektrik nüfuzluğunun digər ölçülərlə müqayisədə xeyli böyük olması ilə diqqət çəkir (dördüncü anomaliya). Oxşar nəticə əvvəllər [26] işində alınmışdır və göstərilmişdir ki, 140 nm BaTiO₃ hissəciklərinin dielektrik nüfuzluğu maksimum qiymət alır. Müəlliflər bunu seqnetoelektrik hissəciklərin həmin ölçüdə monodomen quruluşu malik olması ilə izah edirlər. Ola bilsin ki, 200nm ölçülü BaTiO₃ hissəciklərində tetraqonal – ortorombik faza keçidinin itməsi də bununla bağlıdır. Doğrudan da, bu hissəciklərdə sıfırdan fərqli polyarizasiyanın olması sərbəst enerjinin qiymətini $\frac{P_S^2}{2(\epsilon-1)\epsilon_0}$ qədər artırır (P_S - hissəciyin spontan polarizasiyasıdır). Bu isə, öz növbəsində zəif tetraqonal – ortorombik faza keçidinin aradan çıxmasına və ya çox aşağı temperaturalara sürüşməsinə səbəb ola bilər.

- [1] *K. Rabe, C. H. Ahn, J.-M. Triscone (Eds.).* Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, Topics Appl. Physics, 2007, 105, 1–30.
- [2] *J.Scott* Ferroelectric Materials for Energy Applications, 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 376 p
- [3] *K. Uchino.* Ferroelectric devices, CRC Press, 2011, 361 p.
- [4] *B. Ertuğ,* Overview of Electrical Properties of Barium Titanate, American Journal of Engineering Research (AJER), 2013, v.02, 08, 01-07.
- [5] *A.K. Sharma, B.G. Priyadarshini, B.R. Mehta, D.Kumar.* Amorphous Barium Titanate thin Film improves the Light Trapping in Si solar cells RSC Advances, 2015, 2-18.
- [6] *Yu.Garbovskiy, O.Zribi, A.Glushchenko.* Emerging Applications of Ferroelectric Nanoparticles in Materials Technologies. Biology and Medicine.
<http://dx/doi/org/10.5772/52616>
- [7] *Markys G. Cain.* Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films, Springer, 2014, 283p.
- [8] *K.P.Jayadevan, T.Y.Tseng.* Composite and multilayer ferroelectric thin films: processing, properties and applications, Journal of material science: materials of electronics, 2002, 1, 3439-459.
- [9] *S.Salehzadeh, A.Mellinger, G.Caruntu,* Ferroelectric Barium Titanate Nanocubes as Capacitive Building Blocks for Energy Storage Applications, ACS Applied Materials, 2014.
<http://dx/doi.org/10.1021/am502547h>
- [10] *P.N. Nikolarakis, I.A. Asimakopoulos, L.Zoumpoulakis.* Design and Construction of Capacitors with the Use of Nano-Barium Titanate's (BaTiO₃) Composite Materials, Journal of Nanomaterials Volume 2018, Article ID 7023437, 11 p.
<https://doi.org/10.1155/2018/7023437>
- [11] *A. Glushchenko, Ch. Cohen, J. West, F. Li, E. Büyüktanır, Y. Reznikov.* Ferroelectric Particles in Liquid Crystals: Recent Frontiers, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006, 453, 227–237.
- [12] *Y.Reznikov.* Ferroelectric Colloids in Liquid Crystals, Liquid Crystals beyond Displays: Chemistry, Physics, and Applications edited by *Quan Li, John Wiley & Sons. Inc.,* Hoboken, New Jersey, 2012, 573 p.
- [13] *Y. Reznikov, A. Glushchenko and Y.Garbovskiy.* Ferromagnetic and Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals, “Liquid Crystals with Nano and Microparticles”, Ed. by J. Lagerwall and G. Scalia, World Scientific Publishing, 2016, 657-695.
- [14] *H.H. Liang, J.Y. Lee.* Enhanced Electro-Optical Properties of Liquid Crystals Devices by Doping with Ferroelectric Nanoparticles, “Ferroelectrics – Material aspects” ed. By M.Lallart, Intech Web.org, Croariya, 2011, 193-210.
- [15] *T.D. İbragimov, A.R. İmamaliyev, G.M.Bayramov.* Electrooptic Properties of BaTiO₃-Liquid Lrystal 5CB Colloid, Optk, 2016, 127, 1217-1220.
- [16] *T.D. İbragimov, A.R. İmamaliyev, G.M.Bayramov.* Formation of Local Electric Fields in Ferroelectric BaTiO₃ Particles-Liquid Crystal Colloids, Ferroelectrics 2016, 495, 60–68.
- [17] *A.R. İmamaliyev, Sh.A. Humbatov, M.A. Ramazanov.* Effect of Ferroelectric BaTiO₃ Particles on Threshold Voltage of a Smectic A Lliquid Crystal, Beilstein Journal of Nanotechnology. 2018, 9, 824–828.
- [18] *R. Basu.* Soft Memory in Ferroelectric Nanoparticle Doped Liquid Crystal, Phys. Rev. E, 2014, 89, 022508, 022508-1 022508-5
- [19] *M. Anliker, H. R. Brugger and W. Kanzig.* Behavior of Colloidal Ferroelectrics Barium Titanate (BaTiO₃). Helv. Phys. Acta. 1954, 27, 99–124
- [20] *K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose.* Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate. J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72, 1555–1558.
- [21] *M. Tanaka and Y. Makino.* Finite Size Effects in Submicron Barium Titanate Particles. Ferroelectrics Lett., 1998, 24, 13–23.
- [22] *P. Sedykh, D. Michel, E. Charnaya, J.Haase.* Size Effects in Fine Barium Titanate Particles, Ferroelectrics, 2010, 400, 135–143
- [23] *K. Binder.* Finite Size Effects on Phase-Transitions. Ferroelectrics, 1987, 73, 43–67.
- [24] *J. Yu, J. Chu.* Nanocrystalline Barium Titanate, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed. by H. S. Nalwa), 6, 389-416.
- [25] *S.Wada, T.Hoshina, H.Yasuno, S.M.Nam, H.Kakameto, H.Tsurumi, M.Yashima.* Size Dependence of Dielectric Properties of nm-sized Barium Titanate Crystallites and Its Origin, Journal of Korean Physical Society, 2005, 46(1), 303-307

A.R. İmamaliyev

SIZE EFFECT STUDY OF SUBMICRON BARIUM TITANATE PARTICLES ON THEIR THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES

In this work, the dielectric properties and phase transitions of ferroelectric barium titanate (BaTiO₃) particles with sizes of 100, 200, and 400 nm are experimentally studied. It has been shown that with a decrease in the BaTiO₃ particle size, the

SUBMİKRON BARIUM TİTANAT HİSSƏCİKLƏRİNİN ÖLÇÜLƏRİNİN ONLARIN İSTİLİK VƏ DİELEKTRİK...

cubic - tetragonal phase transition point shifts downward. For particles with a size of 100 nm, this shift is anomalously large and is about 60°C. The phase transition enthalpy for these particles is also higher by an order compared to other sizes. The peak corresponding to the tetragonal - orthorhombic transition is not found in the DSC thermogram in the case of 200 nm sized particles. These particles are also distinguished by a significantly high value of the dielectric constant. The interpretation of the obtained results on the basis of existing models is given.

А.Р. Имамалиев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ТИТАНАТА БАРИЯ НА ИХ ТЕПЛОВЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В работе экспериментально исследованы диэлектрические свойства и фазовые переходы сегнетоэлектрических частиц титаната бария (BaTiO_3) с размерами 100, 200 и 400 нм. Показано, что с уменьшением размера частиц BaTiO_3 точка перехода из кубической фазы в тетрагональную, смещается вниз. Для частиц с размером 100 нм это смещение anomalously большое и составляет 60°C. Энтальпия фазового перехода для этих частиц также на порядок больше по сравнению с другими размерами. Пик, соответствующий переходу из тетрагональной фазы в орторомбическую, не обнаруживается в термограмме в случае частиц с размером 200 нм. Эти частицы выделяются также значительно высоким значением диэлектрической проницаемости. Приведены интерпретация полученных результатов на основе существующих моделей.

Qəbul olunma tarixi: 13.06.2022