

Физика и материаловедение

УДК 537.226

О.В. Ефимова, Р.В. Суханов, И.А. Голубева, Е.В. Стукова

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ ВЕРХНЕГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ ГИДРОСУЛЬФАТА АММОНИЯ В КОМПОЗИТЕ $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$

Исследовано влияние частиц включений PbTiO_3 на температуру фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза для гидросульфата аммония в композите $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ в цикле нагрев – охлаждение. Установлено, что включения частиц PbTiO_3 приводят к появлению температурного гистерезиса фазового перехода. Максимумы диэлектрической проницаемости, соответствующие температуре фазового перехода, с увеличением объемной доли частиц титаната свинца размываются и при $x = 0,50$ не наблюдаются.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, композит, фазовый переход, спонтанная поляризация.

INCLUSIONS PARTICLE'S INFLUENCE ON THE TEMPERATURE OF THE UPPER PHASE TRANSITION FOR AMMONIUM HYDROGEN SULFATE IN THE COMPOSITE $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$

The article is about the influence of PbTiO_3 particles on the phase transition temperature of ferroelectric – paraelectric phase for ammonium bisulfate in the composite $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$. We found that particle inclusions PbTiO_3 lead to the temperature hysteresis of phase transition. It should be noted that the permittivity maxima diffuse and disappear for $x = 0,50$ in case when they correspond to the phase transition temperature with increase of particle volume ratio of lead titanate.

Key words: ferroelectric, permittivity, composite, phase transformation, spontaneous polarization.

Исследования сегнетоэлектрических композитов представляют интерес в связи с тем, что, варьируя объемную долю частиц включений в матрице композита, обладающих близкими или значительно отличающимися значениями спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, можно получать вещества с разными диэлектрическими свойствами. Так, например, добавление частиц включений в матрицу композита может привести к изменению температуры фазовых переходов, а также к их размыванию [1, 2], увеличению температурного гистерезиса [2], к исчезновению сегнетофазы [3, 4].

В данной работе исследуется влияние частиц включений PbTiO_3 на температуру перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза для гидросульфата аммония в композите $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$.

Гидросульфат аммония NH_4HSO_4 – сегнетоэлектрик в интервале температур от 154 К при охлаждении и 160 К при нагревании до 270 К. Величина спонтанной достигает максимального значения $0,8 \text{ мкКл/см}^2$ при 154 К и при 260 К уменьшается до $0,4 \text{ мкКл/см}^2$. Структура NH_4HSO_4 при низких температурах относится к пространственной группе Pc , в сегнетофазе – к пространственной группе Pc и при комнатной температуре – к пространственной группе $P2_1/c$. Оба фазовых перехода связаны с процессами упорядочения тетраэдров SO_4 [5].

Титанат свинца PbTiO_3 является сегнетоэлектриком до температуры Кюри $T_c = 768 \text{ К}$. Величина спонтанной поляризации составляет $\sim 57 \text{ мкКл/см}^2$ [6]. Кристаллы титаната свинца обладают структурой перовскита. При нагревании до температуры Кюри испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход из тетрагональной полярной в кубическую неполярную фазу [7].

Для исследований были приготовлены образцы композита $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ с объемными долями включений $x = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50$. Порошки исходных компонентов, взятые в соответствующих объемных долях, смешивались, а из полученной смеси под давлением 6000 кг/см^2 прессовались образцы в виде таблеток с диаметром 12 мм и толщиной $\sim 1 \text{ мм}$. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol на частоте 1 МГц в температурном интервале от 130 К до 380 К, со скоростью 1 град/мин в режиме «нагрев – охлаждение». В качестве электродов использовалась серебряная паста. Для удаления адсорбированной воды образцы композита предварительно прогревались до 380 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов композита $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ в цикле нагрев – охлаждение для фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза. Проведенные исследования показали, что включения частиц PbTiO_3 приводят к появлению температурного гистерезиса фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза. В чистом NH_4HSO_4 гистерезис отсутствует, так как данный переход является переходом второго рода. Наблюдаемый температурный гистерезис может указывать на изменение типа фазового перехода (второго рода \rightarrow первого рода). В таблице представлены температура фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза при нагревании и охлаждении, ширина петли гистерезиса для исследуемых образцов композита.

Температуры нижнего и верхнего фазовых переходов при нагревании и охлаждении, ширина петли гистерезиса для исследуемых образцов

Объемная доля частиц включений в образце композита x	T_2 (К) охлаждение/нагрев	Ширина гистерезиса
$x = 0,10$	270/272,6	-2,6
$x = 0,20$	270/273	-3
$x = 0,30$	271,3/270,5	0,8
$x = 0,40$	271/270	1

Для понимания температурного гистерезиса следует отметить, что гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия выше и ниже фазового перехода имеет разную величину, так как в сегнетофазе взаимодействуют две системы с готовыми дипольными моментами. Энергия взаимодействия (энергия Кеезома) двух противоположно направленных диполей будет определяться соотношением:

$$W_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1p_2}{r_{12}^3}, \quad (1)$$

В то время как в парафазе готовые дипольные моменты микрочастиц PbTiO_3 взаимодействуют с индуцированными в NH_4HSO_4 дипольными моментами с энергией (энергия Дебая):

$$W_2 = \frac{\chi}{4\pi^2 \varepsilon_0^2} \frac{2P_1^2}{r_{12}^6}, \quad (2)$$

где χ – поляризуемость.

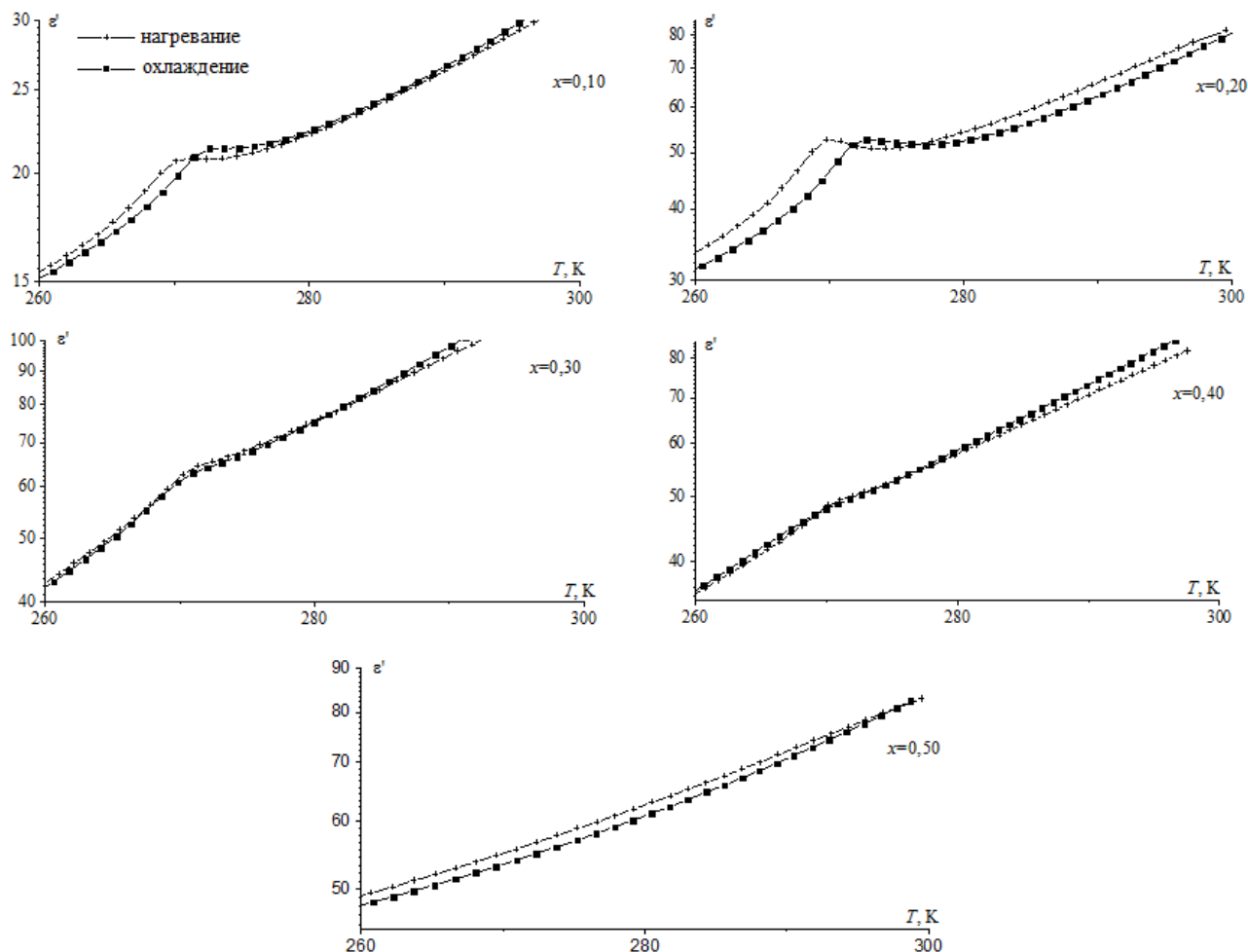


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов композита при нагревании и охлаждении на частоте 1 МГц в температурном интервале от 260 К до 300 К.

Энергия W_2 имеет меньшую величину по сравнению с W_1 и убывает пропорционально шестой степени расстояния. Разница в разложении свободной энергии при подходе снизу и сверху по температуре к фазовому переходу приводит к появлению скачка энергии, а, следовательно, и смене рода фазового перехода со II на I.

На графиках $\varepsilon'(T)$ (рис. 1) для всех составов наблюдается размытие фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза. При этом размытие этого фазового перехода тем сильнее, чем больше объемная доля частиц титаната свинца в композите. Для композита с $x = 0,50$ максимумы, соответствующие температуре фазового перехода сегнетоэлектрическая – параэлектрическая фаза для гидросульфата аммония, и при нагреве и при охлаждении не наблюдаются.

Размытие максимумов диэлектрической проницаемости, соответствующих температуре фазового перехода гидросульфата аммония в композите $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$, и их отсутствие при $x=0,50$ может быть обусловлено следующими факторами:

1) неоднородностью поляризации композита, причиной которой могут являться: доменные границы, поверхностные слои, тепловые флуктуации, дефекты и примеси. В кристаллах, входящих в состав композита, появляется некоторое распределение локальных температур перехода, значения которых зависят от распределения неоднородностей и дефектов по различным областям [8];

2) с увеличением доли частиц титаната свинца в композите расстояния между частицами титаната свинца уменьшаются. Это приводит к тому, что поле частиц титаната свинца замыкается на себя и сегнетоэлектрические свойства гидросульфата аммония в композите не могут быть реализованы.

Таким образом, по изложенные выше экспериментальным данным можно сделать следующие выводы:

1) на зависимости $\varepsilon(T)$ наблюдается температурный гистерезис верхнего фазового перехода гидросульфата аммония в композите $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на первый;

2) максимумы диэлектрической проницаемости, соответствующие переходу из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу гидросульфата аммония в композите, с увеличением объемной доли частиц титаната свинца размываются и при $x = 0,50$ не наблюдаются.

1. Шацкая, Ю.А. Исследование сегнетоэлектрических композитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии // Известия Самарского научного центра РАН. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 141-144.

2. Stukova, Elena V., Baryshnikov, Sergey V., Koroleva, Ekaterina Yu., Milinskiy, Alexey Yu. Dielectric investigation of the composites based on thiourea // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2015. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 9-14.

3. Stukova, E.V., Baryshnikov, S.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ Composites // Inorganic materials: Inorganic Mater.: Appl. Res. – 2011. – Vol. 2, № 5. – P. 434-438.

4. Stukova, E.V., Baryshnikov, S.V. Expansion of the ferroelectric phase temperature interval in the composites $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$ and $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{PbTiO}_3)_x$ // World J Eng. – 2010. – № 3. – P. 1055-1057.

5. Pepinsky, R., Vedam, K., Okaya, Y.S., Hosino, S. Ammonium hydrogen sulfate: a new ferroelectric with low coercive field // Phys Rev. – 1958. – Vol. 111, № 6. – P. 1508-1510.

6. Remeika, J.P., Glass, A.M. The growth and ferroelectric properties of high resistivity single crystals of lead titanate // Mat Res Bull. – 1970. – Vol. 5. – P. 37-46.

7. Bhide, V.G., Deshmukh, K.G., Hegde, M.S. Ferroelectric properties of PbTiO_3 // Physica. – 1962. – № 28. – P. 871-876.

8. Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 95-101.