

Е.В.Стукова, А.Д. Лукьянченко

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА СУЩЕСТВОВАНИЯ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАЛИЯ**

Исследовано влияние частиц титаната бария, ниобата калия и ниобата лития на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композитах $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$. Показано, что в сегнетоэлектрических композитах диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами может приводить к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков. Степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для KNO_3 определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, композиты, фазовый переход, спонтанная поляризация.

**CHANGES IN THE TEMPERATURE INTERVAL OF EXISTENCE
OF FERROELECTRIC PHASE IN COMPOSITES BASED ON POTASSIUM NITRATE**

The influence of the particles of barium titanate, potassium niobate and lithium niobate was investigated on the ferroelectric properties of potassium nitrate in the composites $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(KNbO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$ respectively. It is shown that in ferroelectric composites between the individual components exist dipole-dipole interaction, which can lead to changes in the properties included in the composite components. The degree of influence of particle inclusions in the temperature range of existence of the ferroelectric phase for KNO_3 is determined not only by the concentration of these particles, but also their size, spontaneous polarization and permittivity.

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

Введение

В настоящее время в связи с непрерывно возрастающими требованиями к элементам микро- и нанoeлектроники становятся актуальными проблемы получения материалов, обладающих уникальными физическими свойствами – такими как гигантская диэлектрическая проницаемость, большая нелинейность и т.д. Неоднородные сегнетоэлектрические микро- и наноструктуры, состоящие из различных по своим свойствам компонентов или фаз, становятся более перспективными для такого применения. В частности, такие структуры используются для производства малогабаритных конденсаторов с большой удельной емкостью и нелинейных элементов для диэлектрических усилителей. В

связи с этим встает вопрос об исследовании и прогнозировании эффективных физических свойств неоднородных систем при различных внешних воздействиях. Широкий диапазон применения делает актуальным исследование зависимости физических свойств сегнетоэлектрических материалов от нарушений однородности структуры, вызванных как естественными, так и искусственными причинами. В сегнетоэлектрических материалах нарушение однородности структуры приводит к неоднородному распределению спонтанной поляризации, являющейся основным параметром порядка для теоретического описания сегнетоэлектрических свойств.

Эксперимент

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Rm\bar{c}n$) [1]. Эту фазу часто обозначают как фазу II. При нагреве около 401 К происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией $R3m$ и только при дальнейшем охлаждении – в фазу II. Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической с $P_s \approx 12$ мкКл/см² при температуре от 397 до 383 К и наступает только при прогреве выше 443 К [2, 3].

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающиеся изменением структуры и свойств. Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения. При температурах выше 393 К титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $Rm\bar{3}m$. Ниже температуры 393 К (температуры Кюри) происходит фазовый переход, и до температуры 278 К BaTiO₃ является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от $P_s = 18$ мкКл/см² вблизи точки Кюри до примерно 26 мкКл/см² при комнатной температуре. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика [4].

Ниобат калия (KNbO₃) является сегнетоэлектриком первого рода с точкой Кюри вблизи 708 К. В процессе охлаждения кристаллы KNbO₃ обнаруживают ту же последовательность фазовых переходов, что и BaTiO₃. Полярная фаза ниже 708 К обладает тетрагональной симметрией, при 498 К симметрия становится ромбической и, наконец, при 263 К – ромбоэдрической [5]. Все эти фазовые переходы являются переходами первого рода и обнаруживают заметный температурный гистерезис.

Вуд, а затем Ширане и др. [6], изучая температурную зависимость параметров ячейки кристаллов KNbO₃, показали, что максимальное значение тетрагональности c/a в случае KNbO₃ равно 1.017, в то время как для BaTiO₃ эта величина не превосходит 1.010. Последнее приводит к тому, что ниобат калия имеет большее значение спонтанной поляризации вблизи точки Кюри ($P_s = 26$ мкКл/см² для KNbO₃ и $P_s = 18$ мкКл/см² для BaTiO₃) и большее значение константы Кюри – Вейсса ($C = 2.4 \cdot 10^5$ для KNbO₃ и $C = 1.7 \cdot 10^5$ для BaTiO₃) [6].

Ниобат лития (LiNbO₃) является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой ($a = 5.47$ Å, $\alpha = 53.72^\circ$, пространственной группой $R3c$) и температурой Кюри ~ 1483 К. Хотя кристаллы LiNbO₃ не обладают перовскитовой структурой, они имеют решетку ABO₃ с кислородными октаэдрами. Структура кристаллов при комнатной температуре состоит из последовательности искаженных кислородных октаэдров, соединенных гранями вдоль полярной оси c 3-го порядка. В отличие от перовскитовых сегнетоэлектриков относительный сдвиг катионов от возможных неполярных положений очень велик, что приводит к большим значениям спонтанной поляризации (~ 70 мкКл/см² при комнатной температуре [5]).

Образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ (для композитов x – объемные проценты) изготавливались из порошков, взятых в соответствующих объемных пропорциях, тщательно перемешивались, из приготовленной смеси аналогичным образом прессовались таблетки и предварительно высушивались.

Для прессованных образцов KNO_3 с добавкой малых частиц (5 – 30 мкм) BaTiO_3 в соотношении от 5 до 50 объемных процентов исследовались диэлектрические свойства и коэффициент гармоник. Включения титаната бария представляли собой частицы измельченной, предварительно поляризованной керамики.

Для измерения диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T)$ на частоте 2 кГц использовался цифровой измеритель импеданса LCR-819, для измерений на частоте 1 МГц – измеритель импеданса Е7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Исследования проводились в температурном интервале от 473 К до 293 К. В качестве эталонных образцов использовались образцы поликристаллического нитрата калия, полученные по той же методике.

Как показали измерения диэлектрической проницаемости композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, включения малых частиц BaTiO_3 приводят к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с чистым нитратом калия. На рис. 1 представлены температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{привед}} = (\epsilon - \epsilon_{\text{min}})/(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$) образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для x в интервале от 0 до 0.5.

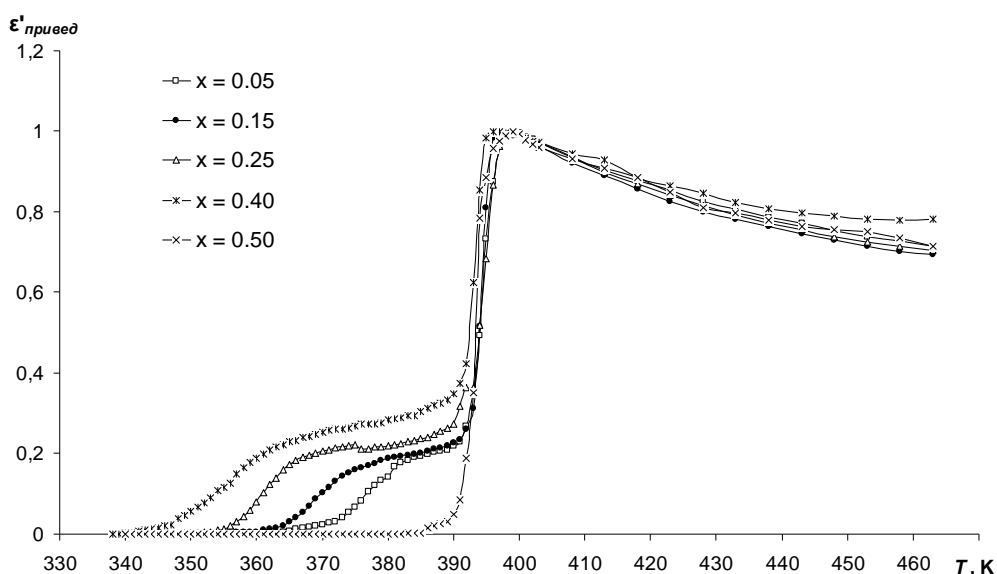


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{привед}}(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при охлаждении на частоте 1 МГц.

Экспериментальные данные указывают, что при возрастании содержания BaTiO_3 в композите от $x = 0.05$ до $x = 0.40$ температурная область существования сегнетофазы увеличивается, а при $x \geq 0.50$ сегнетофаза не возникает вовсе.

Для проверки влияния размеров частиц включений на диэлектрические свойства композитов были исследованы композиты одинакового состава $(\text{KNO}_3)_{0.90}/(\text{BaTiO}_3)_{0.10}$, но с разным размером частиц включений 3 – 5 мкм и 5 – 30 мкм.

На рис. 2 представлен температурный ход приведенной диэлектрической проницаемости для первого и второго композитов. Как следует из графиков, для более крупных, предварительно поляризованных частиц BaTiO_3 , температурный интервал существования сегнетофазы в KNO_3 на 10 градусов больше, чем в первом композите. Кроме того, малые частицы BaTiO_3 слипаются, чем компенсируют электрическое поле друг друга. Исчезновение сегнетофазы при $x > 0.50$ можно объяснить воз-

никновением состояния перколяции, когда частицы титаната бария касаются друг друга и взаимодействуют в основном между собой.

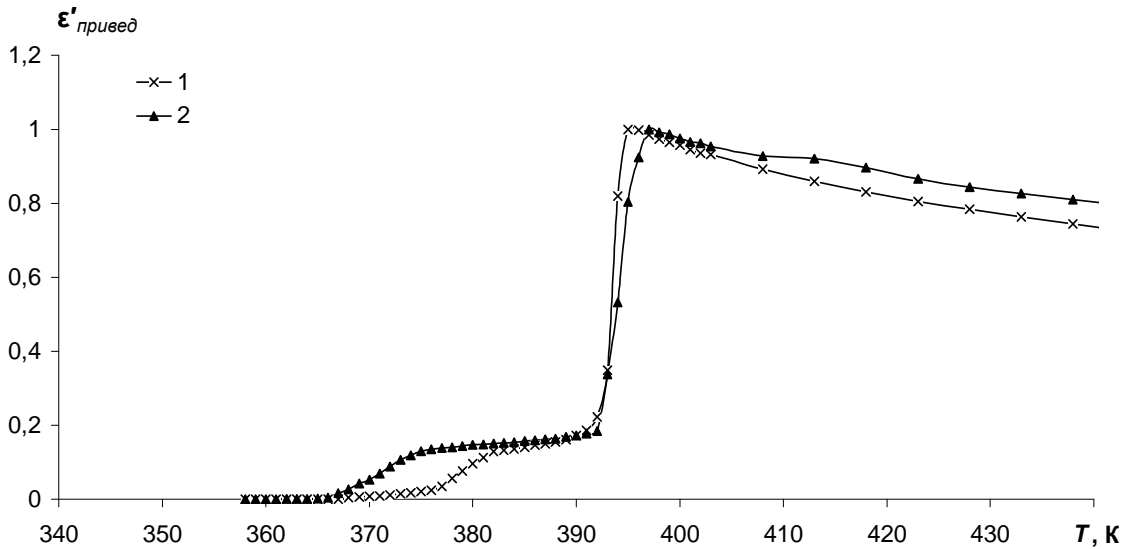


Рис. 2. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{привед}}(\text{KNO}_3)_{0.90}/(\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ при охлаждении на 1 МГц: 1) для включений из частиц порошка химически чистого титаната бария; 2) с частицами, полученными из предварительно поляризованной керамики BaTiO_3 .

Проанализируем физическую природу расширения температурной области существования сегнетоэлектрического состояния KNO_3 в присутствии спонтанно поляризованных частиц на примере BaTiO_3 . Для этого рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия Гиббса системы может быть записана в виде суммы энергии матрицы (KNO_3), энергии частиц BaTiO_3 и энергии их связи, обусловленной электрическим взаимодействием дипольных частиц BaTiO_3 с окружающей матрицей.

Простейшая модель, описывающая последовательность двух фазовых переходов, наблюдаемых в кристаллах KNO_3 , включает два параметра: порядок η_1 и η_2 [7]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha'_1 \eta_1^2 + \frac{1}{4} \beta'_1 \eta_1^4 + \frac{1}{6} \gamma'_1 \eta_1^6 + \alpha'_2 \eta_2^2 + \frac{1}{4} \beta'_2 \eta_2^4 + \frac{1}{6} \gamma'_2 \eta_2^6 - a \eta_1 \eta_2 E - \frac{1}{2} a E^2, \quad (1)$$

где $\alpha'_1 = \alpha_1(T - T_{c1})$; $\alpha'_2 = \alpha_2(T - T_{c2})$, T_{c1} и T_{c2} – температуры Кюри верхних и нижних фазовых переходов; E – напряженность электрического поля. Остальные коэффициенты предполагаются постоянными. Минимизируя свободную энергию относительно параметра порядка при $E = 0$, получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta_1} &= \alpha_1 \eta_1 + \beta_1 \eta_1^3 + \gamma_1 \eta_1^5 = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_2} &= \alpha_2 \eta_2 + \beta_2 \eta_2^3 + \gamma_2 \eta_2^5 = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Для различных значений коэффициентов в уравнении (2) рассмотрены следующие случаи: решение $\eta_1 = \eta_2 = 0$ соответствует фазе I; уравнение $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$ ассоциируется с сегнетоэлектрической фазой III; $\eta_1^2 \neq 0$ и $\eta_2^2 = 0$ или $\eta_1^2 = 0$ и $\eta_2^2 \neq 0$ приписывается фазе II. Спонтанная поляризация в фазе III имеет форму:

$$\frac{\partial F}{\partial E} = -\alpha \eta_1 \eta_2 \quad (3)$$

Точный анализ уравнения (3) представляет собой отдельную проблему и не является целью данной работы. Однако из вышеизложенного следует, что введением дополнительного параметра ΔF в разложение свободной энергии в теории Ландау – Гинзбурга можно описать влияние поляризованных частиц BaTiO_3 на фазовые переходы, наблюдаемые в KNO_3 . В качестве дополнительного параметра ΔF естественно учесть энергию диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta F_{dd} = \sum_{i,j} \int_{V_i} \int_{V_j} \left[\frac{(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j = \sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{E}_i^*, \quad (4)$$

где p_i, p_j – поляризация частиц KNO_3 и BaTiO_3 соответственно; r_{ij} является экстрополяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце. Согласно [7], при рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} фигурируют не истинные дипольные моменты, а некоторые их эффективные значения p^*, E^* – эффективное локальное поле, действующее на i -й диполь со стороны ближайших частиц.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить, что дипольные моменты в частицах KNO_3 ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц BaTiO_3 , тогда $\Delta F_{dd} > 0$ и устойчивость сегнетофазы возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя затруднена, поскольку есть необходимость преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольными моментами частиц BaTiO_3 . Чем ближе частицы друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале. Если оценить электрическое поле, создаваемое монодоменной частицей BaTiO_3 с $P_s = 26$ мкКл/см² и размером 1 мкм, то на расстоянии 0.1 мм по направлению дипольного момента в вакууме напряженность составляет порядка 100 В/см; для частицы с размером 5 мкм это поле равно $1.2 \cdot 10^4$ В/см, а для частицы 10 мкм – уже $1.87 \cdot 10^5$ В/см. Откуда следует вывод, что свойства композита будут определяться не только процентным содержанием титаната бария, но и размером частиц [8].

Для проведения исследований диэлектрических свойств композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ были получены образцы KNO_3 с добавкой малых частиц (≤ 30 мкм) KNbO_3 в соотношении от 0 до 60 объемных процентов.

Из температурного хода приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{привед}$ следует, что добавление малых частиц KNbO_3 к KNO_3 приводит к большему расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с образцами чистого нитрата калия (рис. 3). С увеличением доли частиц KNbO_3 в образцах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ наблюдается рост максимального значения диэлектрической проницаемости, что обусловлено наличием поляризации Максвелла – Вагнера.

Результаты диэлектрических свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического состояния в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ при $x = 0.60$, что скорее всего связано с сильным размыванием нижнего фазового перехода и одновременным сосуществованием в этой области сегнето- и парафаз. Исходя из экспериментальных данных, сегнетоэлектрическое состояние композита $(\text{KNO}_3)_{0.40}/(\text{KNbO}_3)_{0.60}$ сохраняется вплоть до 303 К. Это свидетельствует об увеличении температурной области существования сегнетофазы по сравнению с чистым нитратом калия на 80 К.

На рис.4 представлена зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{привед}$ от температуры для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ на частоте 1 МГц. Приведенные значения диэлектрической проницаемости используются для того, чтобы четко отследить температурные интервалы существования сегнетофазы для каждого состава.

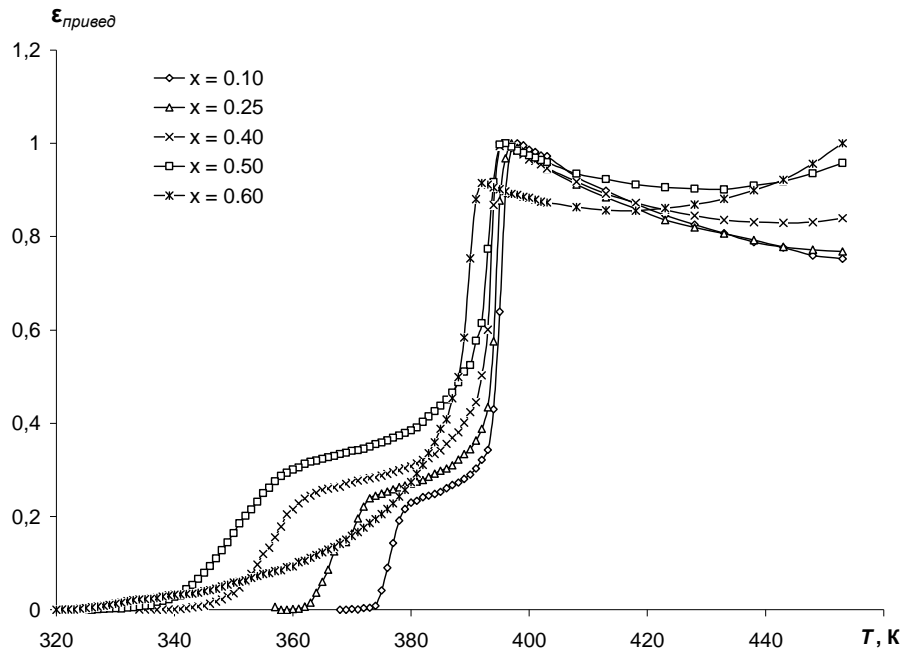


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{привед}}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ при охлаждении.

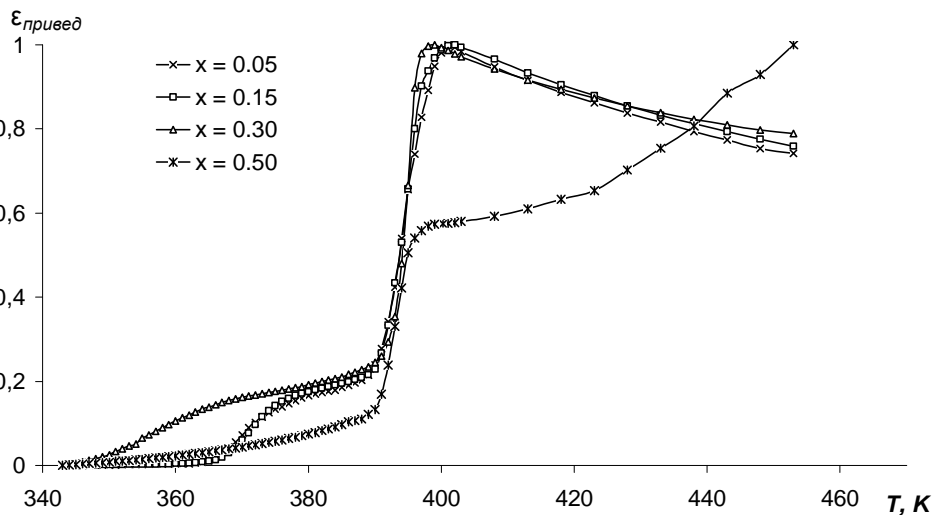


Рис. 4. Зависимость приведенной диэлектрической проницаемости от температуры $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ для x от 0.05 до 0.50.

Из данной зависимости следует, что с увеличением объемной доли ниобата лития до $x = 0.30$ происходит увеличение интервала существования сегнетофазы, при $x = 0.50$ сегнетоэлектрическое состояние исчезает вовсе. Ниобат лития находится в сегнетофазе на всем исследуемом интервале температур. Это значит, что каждый отдельный диполь LiNbO_3 обладает собственным сильным и стабильным электрическим полем во всей исследуемой области температур. Каждый диполь ниобата лития окружен диполями нитрата калия. В состоянии сегнетофазы диполи нитрата калия выстраиваются в своих доменах в одном направлении. Соседние диполи лития в этом интервале температур сонаправлены с диполями нитрата калия. Вектор напряженности электрического поля, созданного диполями ниобата лития, не изменяет своего направления, так как выход из сегнетофазы у LiNbO_3 происходит при температуре 1483 К. То есть поле диполей ниобата лития препятствует дезориентации диполей нитрата калия, тем самым продлевая температурную область существования сегнетофазы у KNO_3 .

Изложенные экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие исследованным композитам. При увеличении объемного содержания частиц примеси наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы. В отличие от чистого KNO_3 , где обязательным условием появления сегнетофазы является прогрев образца выше 445 К, в исследуемых композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогреве уже до 425 К.

На рис. 5 представлены зависимости ширины температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитов, из которого трудно установить определенную закономерность влияния включений на стабилизацию сегнетофазы в нитрате калия.

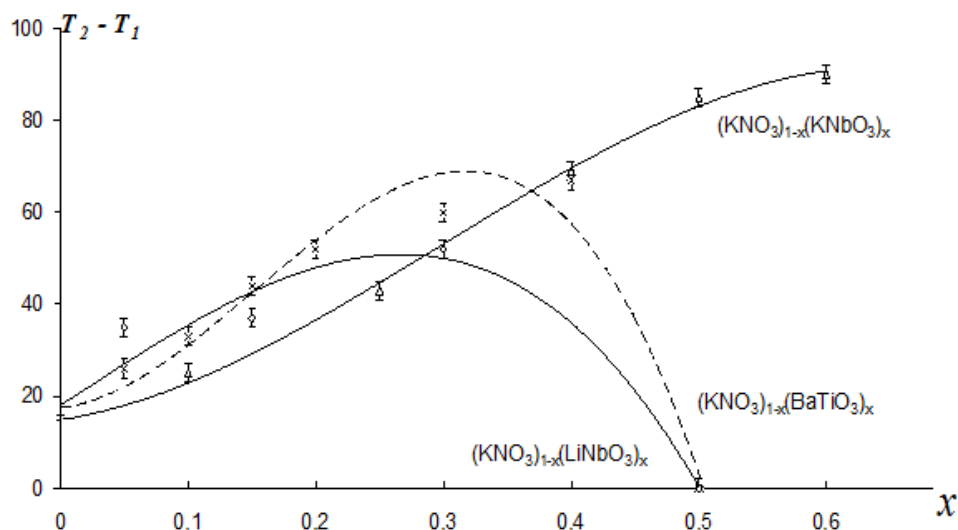


Рис. 5. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от составов образцов.

Заключение

Отсутствие закономерности в поведении композитов на основе нитрата калия с различными включениями можно объяснить в рамках теории Ландау – Гинзбурга следующим образом. Строго говоря, дополнительный параметр ΔF_{dd} , описывающий диполь-дипольное взаимодействие в композите, будет складываться из энергии взаимодействия частиц нитрата калия между собой, из энергии взаимодействия частиц нитрата калия с частицами включений и энергии взаимодействия частиц включений между собой. Энергия взаимодействия будет определяться рядом факторов: величиной и направлением спонтанной поляризации каждой из частиц компонентов композита, величиной диэлектрической проницаемости компонентов и расстоянием между взаимодействующими частицами. С изменением доли включений будет меняться величина каждого из слагаемых в ΔF_{dd} . Помимо этого, достаточно сложно оценить расстояние между взаимодействующими частицами, которое также будет меняться в зависимости от доли включений и от размеров частиц включений. Таким образом, описание закономерностей изменения температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния в таких композитах – очень сложная задача.

-
1. Bridgman, P.W. Polymorphic changes under pressure of the univalent Nitrates // Proc. Am. Acad. Arts Sci. – 1916. – V. 51. – P. 579 – 625.
 2. Aydinoll, M.K., Mantese, J.V., Alpay, S.P. A comparative ab initio study of the ferroelectric behaviour in KNO_3 and CaCO_3 // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – Iss. 49. – P. 496210 – 496232.
 3. Chen, A., Chernow, F. Nature of ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. – 1967. – V. 154. – Iss. 2. – P. 493 – 505.
 4. Струков, Б.А., Леванюк, А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995. – 302 с.
 5. Лайнс, М., Гласс, А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / пер. с англ.; под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.

6. Иона, Ф., Ширане, Д. Сегнетоэлектрические кристаллы / пер. на рус. под ред. Л.А. Шувалова. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
7. Mahan, G.D. Local-field corrections to coulomb interactions // Phys. Rev. – 1967. – V. 153. – Iss. 3. – P. 983 – 988.
8. Stukova, E.V., Baryshnikov, S.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ Composites // Inorganic materials: applied research. – 2011. – V. 2. – № 5. – P. 434 – 438.