

УДК 537.226

А.В. Павлов, Е.В. Стукова, И.А. Голубева, О.В. Зотова

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИОДАТА АММОНИЯ И ТИТАНАТА БАРИЯ

Приведены результаты исследований диэлектрических свойств сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с объемной долей частиц титаната бария в композите $x = 0,1, 0,2$. Показано, что добавка частиц титаната бария к иодату аммония приводит к повышению температуры фазового перехода в иодате аммония на 17° , увеличению температурного гистерезиса и повышению значений диэлектрической проницаемости с увеличением в композите объемной доли включений частиц титаната свинца.

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

Актуальность исследования свойств сегнетоэлектриков обусловлена прежде всего тем, что в настоящее время сегнетоэлектрические материалы находят все более широкое практическое применение в различных областях техники (нелинейные конденсаторы большой емкости, высокоэффективные приемники и преобразователи электромагнитного излучения в видимой и инфракрасной частях спектра, пьезоэлектрические преобразователи, энергонезависимые элементы памяти, сенсоры и др.).

Композиты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру: полярные частицы в слабо поляризуемой матрице, полярные частицы в сильно поляризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Электрические взаимодействия между отдельными частицами твердого тела имеют в физике сегнетоэлектриков существенное значение [1-4].

В данной работе исследуются изменения диэлектрических свойств сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ в зависимости от объемной доли включений частиц титаната бария.

Иодат аммония NH_4IO_3 представляет собой бесцветные кристаллы соли аммония и иодноватой кислоты, растворимые в воде. В 1976 г. были открыты его сегнетоэлектрические свойства [5]. При температуре выше 393 К иодат аммония находится в кубической α -фазе. Ниже этой температуры происходит переход в орторомбическую пьезоэлектрическую β -фазу ($Pc2_1n$). При понижении температуры до 358 К происходит переход в сегнетоэлектрическую γ -фазу ($Pm2_1b$), тоже орторомбическую. При комнатной температуре модуль вектора спонтанной поляризации иодата аммония $P_s \approx 1,8$ мкКл/см². Фазовый переход является переходом первого рода с аномалиями диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант.

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, относящихся к переходам типа смещения. При температурах выше 393 К BaTiO_3 имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $Pm3m$. Ниже температуры 393 К (температуры Кюри) происходит фазовый переход, и до температуры 278 К BaTiO_3 является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от 18 мкКл/см² вблизи точки Кюри до примерно 26 мкКл/см² при комнатной температуре. BaTiO_3 имеет несколько равноправных направлений поляризации и является многоосным сегнетоэлектриком. При всех переходах имеет место температурный гистерезис, т.е. температура перехода зависит от того, охлаждается или нагревается кристалл [6].

Для проведения исследований использовались прессованные образцы NH_4IO_3 с добавкой BaTiO_3 в соотношении 10, 20 объемных долей. Образцы получались при тщательном перемешивании порошков и прессовались при давлении 7000 кг/см^2 , имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1-2 мм.

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости применялся широкополосный диэлектрический спектрометр Novoscontrol BDS-80 с диапазоном частот от 0,1 Гц до 10 МГц. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Исследования проводились в температурном интервале от 300 до 440 К, в автоматическом режиме со скоростью нагрева 1К/мин. Точность определения температуры составляла 0,1 К. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов не превышала 5%.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для чистого поликристаллического иодата аммония на разных частотах исследованы в работе [7]. Проведенные исследования показали наличие низкочастотной дисперсии (рис. 1).

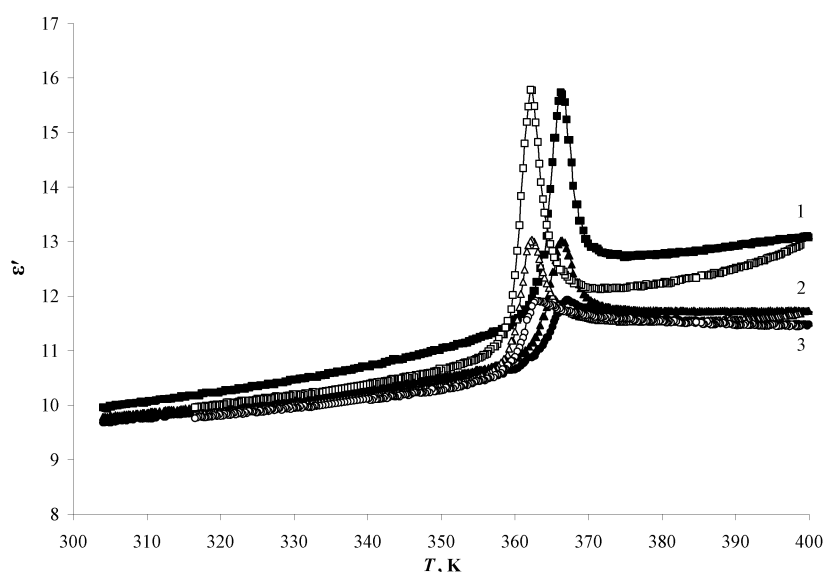


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого NH_4IO_3 на разных частотах, кГц: 1 (кривая 1), 100 (2), 1000 (3); получены при нагреве (затусованные символы) и охлаждении (пустые символы) образцов [7].

Результаты исследований диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для образцов композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при $x = 0,1, 0,2$ на разных частотах представлены на рис 2.

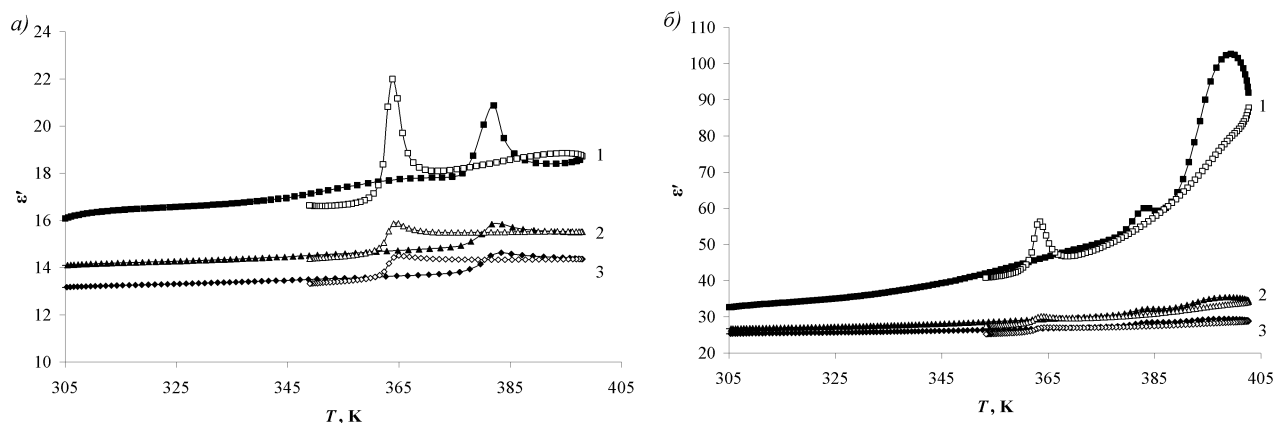


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ (а) и $x = 0,2$ (б) на частотах, кГц: 1 (кривая 1), 100 (2), 1000 (3); получены при нагреве (затусованные символы) и охлаждении (пустые символы).

Из чего следует, что для композитных образцов характерна еще более существенная низкочастотная дисперсия. Для образца композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,8}/(\text{PbTiO}_3)_{0,2}$ значения диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц практически на порядок выше, чем значения для чистого иодата аммония.

Как следует из графиков, представленных на рис. 3, для образца NH_4IO_3 температура фазового перехода T_c составляет 366 К при нагреве и 362 К – при охлаждении, температурный гистерезис составляет 4° . Для образцов сегнетоэлектрических композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ $T_c = 383$ К (нагрев) и $T_c = 365$ К (охлаждение) величина температурного гистерезиса составляет 18° . При этом у образца композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ при нагреве наблюдается дополнительный максимум при 393 К, который скорее всего связан с сегнетоэлектрическим переходом в титанате бария. По сравнению с чистым иодатом аммония в композитных образцах происходит смещение температуры фазового перехода при нагреве в сторону более высоких температур на 17° , а также значительно расширяется температурный гистерезис – с 4° до 18° .

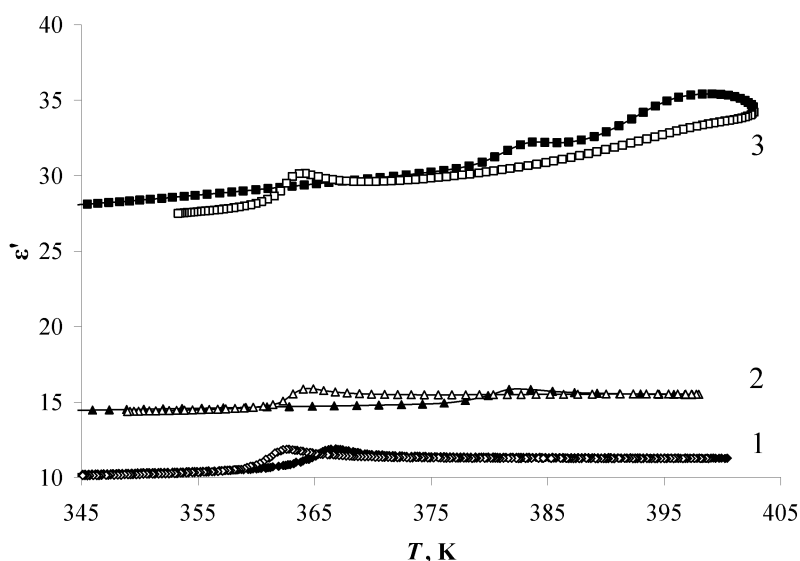


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ при нагреве (затусованные символы) и охлаждении (пустые символы):
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,1$; 3 – $x = 0,2$.

Увеличение температуры фазового перехода в композите можно объяснить влиянием поляризованных частиц BaTiO_3 на фазовые переходы, наблюдаемые в NH_4IO_3 . Энергия диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} в композитных образцах 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 NH_4IO_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, так как для нее необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольными моментами частиц BaTiO_3 . Рост значений диэлектрической проницаемости в композитных образцах объясняется наличием ионно-миграционной поляризации на границе зерен частиц иодата аммония и титаната бария.

1. 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.

2. Стукова, Е.В., Барышников, С.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{KNbO}_3)_x$ // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 801-805.

3. Baryshnikov, S.V., Stukova, E.V., Koroleva, E.Yu. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNO}_2)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$. // Composites: Part B. – 2014. – V. 66. – P.190-193.

4. Baryshnikov, S., Milinskiy, A., Stukova, E. Dielectric properties of the ferroelectric composites $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{NaNO}_2]_{0.1}$ and $[\text{AgNa}(\text{NO}_2)_2]_{0.9}/[\text{BaTiO}_3]_{0.1}$ // *Ferroelectrics*. – 2018. – V. 536 – P. 91-98.
5. Oka, T., Mitsui, T., Shiroishi, Y., Sawada, Sh. Ferroelectricity in NH_4O_3 // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1976. – Vol. 40(3). – P. 913-914.
6. Бурсиан, Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. – М.: Наука, 1974. – 295 с.
7. Меределина, Т.А., Стукова, Е.В., Барышников, С.В., Милинский, А.Ю. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского гос. политехн. ун-та. Физико-математические науки*. – 2018. – Т. 11(2). – С. 9-15.

УДК 537.226

С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, А.А. Антонов, И.В. Егорова

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ БРОМИДА ДИИЗОПРОПИЛАММОНИЯ И ТИТАНАТА СВИНЦА

Приведены результаты исследований диэлектрических свойств и калориметрических измерений сегнетоэлектрического композита $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ с объемной долей в них частиц титаната свинца $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$. Показано, что добавка титаната свинца к диизопропиламмонiu бромиду приводит к изменению последовательности структурных фазовых переходов в бромиде диизопропиламмония, увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и $\text{tg}\delta$. В интервале температурами 150 – 138°C присутствуют две фазы $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ (сегнетоэлектрическая $P2_1$ и несегнетоэлектрическая $P2_12_12_1$), соотношение которых зависит от доли частиц титаната свинца.

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

Большой интерес к исследованию свойств композитных соединений в последнее время связан с тем, что такие структуры могут иметь свойства, необычные по сравнению с однородными по составу веществами. Одна из целей таких исследований – изучение изменения свойств микро- и наночастиц в смесях. Согласно существующим представлениям, причиной сегнетоэлектрического состояния в кристаллах является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Без учета электрического взаимодействия нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков [1-3]. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [2, 3]. В отличие от кристаллов и сегнетоэлектрических твердых растворов в композитах дипольные частицы расположены на значительных расстояниях (порядка нескольких микрон), в связи с чем возникает вопрос: будут ли электрические взаимодействия в таких структурах оказывать влияние на их свойства?

Исследованию диэлектрических свойств и взаимному влиянию компонент в сегнетоэлектрических композитах посвящен ряд публикаций (см. [4-7] и ссылки в них). Было установлено, что у таких систем возможно взаимное влияние компонентов на свойства друг друга. Для сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ наблюдается расширение существования