

1. Патент № 194 255. «Устройство вывода тралов для сбора космического мусора малых размеров» // Д.В. Фомин, А.Е. Гладков, А.А. Комарова, А.С. Кизима, В.А. Скрипаленко. Опубликовано: 04.12.2019. Бюл. № 34.
2. Мубаракшин, И.Р. Электромагнитное поле соленоида // Физическое образование в вузах. – 2017. – Т. 23, № 3. – С. 46-52.
3. Безродных, И.П., Тютнев, А.П., Семёнов, В.Т. Радиационные эффекты в космосе. Часть 3. Влияние ионизирующего излучения на изделия электронной техники. – М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2017. – 64 с.

УДК 537.226

С.А. Жежель, А.В. Сахненко, И.А. Голубева, О.В. Зотова

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА ОКСИДА МЕДИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА ТИТАНАТА БАРИЯ

Представлены результаты исследования композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,1$ и $0,2$). Показано, что в исследуемых композитах наблюдается значительное размытие максимума ε' и его смещение в сторону более высоких температур по сравнению с чистым оксидом меди, величина этого смещения зависит от x . Значения диэлектрической проницаемости композита увеличиваются на порядок по сравнению с чистым CuO и также зависят от объемной доли включений.

Ключевые слова: мультиферроик, сегнетоэлектрик, композит, диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрические фазовые переходы, оксид меди, титанат бария.

RESEARCH OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF A COMPOSITE BASED ON THE MULTIFERROIC OF COPPER OXIDE AND FERROELECTRIC BARIUM TITANATE

The results of the study of $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ composites ($x = 0,1$ and $0,2$) are presented. It was shown that, in the studied composites, a significant smearing of the maximum ε' and its shift toward higher temperatures in comparison with pure copper oxide are observed, the magnitude of this shift depends on x . The values of the dielectric constant of the composite increase by an order of magnitude compared to pure CuO and also depend on the volume fraction of inclusions.

Key words: multiferroic, ferroelectric, composite, permittivity, ferroelectric phase transitions, copper oxide, barium titanate.

DOI: 10/22250/jasu.13

Введение

На сегодняшний день существует значительный интерес к исследованию свойств мультиферроиков, которые обладают двумя типами упорядочения – ферромагнитным и сегнетоэлектрическим. Это связано с широким спектром их практического применения в качестве запоминающих устройств с множественными состояниями, в которых данные хранятся в виде электрической и магнитной поляризации [1-3]. Исследования свойств мультиферроиков связаны в первую очередь с изучением

классического магнитоэлектрического механизма вследствие взаимодействия сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка [4, 5]. Также имеется ряд исследований, посвященных механизму неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия [6], учет которого важен при наличии магнитной неоднородности. С другой стороны, все более актуальной становится проблема разработки и исследования активных материалов, которыми можно управлять с помощью внешних воздействий, включать их в состав различных гетерогенных структур, в частности в композиции с сегнетоэлектриками. Например, в работе [7] исследовались электрические свойства композита $(\text{BaTiO}_3)_x/(\text{CuO})_{1-x}$ и было показано, что при определенных размерах образцов и частных интервалах наблюдается резонанс, соответствующий условию равенства емкостной и индуктивной проводимостей. Такое явление может быть использовано для создания твердотельных фильтров

В данной работе приводятся результаты исследования диэлектрических характеристик композита на основе мультиферроика CuO и сегнетоэлектрика BaTiO_3 в температурном диапазоне, охватывающем сегнетоэлектрическое упорядочение оксида меди.

Образцы и эксперимент

Оксид меди является мультиферроиком (CuO) II типа, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение – следствие существования магнитного упорядочения. CuO имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа $C2/c$). Каждый атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода, в результате чего формируется плоскость CuO_4 . Сегнетоэлектрическое состояние оксида меди существует в температурном интервале между $T_{N1} = 213 \text{ K}$ и $T_{N2} = 230 \text{ K}$ со спонтанной поляризацией P_s , направленной вдоль кристаллографической оси b [8]. Величина P_s составляет порядка 10^{-2} мкКл/см², что сопоставимо с наиболее известными индуцированными мультиферроиками. Также CuO является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1,45 \text{ эВ}$ (при $T = 290 \text{ K}$).

Для сегнетоэлектрика титаната бария (BaTiO_3) характерно наличие трех фазовых переходов типа смещения. Выше точки Кюри (393 K) BaTiO_3 обладает кубической кристаллической структурой типа перовскита, относящейся к пространственной группе $Pm3m$. При температуре 393 K форма ячеек скачкообразно искажается и возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от $P_s = 18 \text{ мкКл/см}^2$ в точке Кюри до $\sim 26 \text{ мкКл/см}^2$ при комнатной температуре. При понижении температуры ниже 278 K BaTiO_3 происходит второй фазовый переход, сопровождающийся сменой симметрии кристалла из тетрагонального класса $P4mm$ в ромбическую. При дальнейшем охлаждении титанат бария испытывает еще один фазовый переход ($\sim 176 \text{ K}$), где симметрия кристаллической решетки меняется с ромбической на ромбоэдрическую [9].

Для получения композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (x – объемная доля компонента в композите) использовались порошки химически чистых CuO и BaTiO_3 , которые тщательно перемешивались в определенных пропорциях и прессовались при давлении $6000 - 7000 \text{ кг/см}^2$, после чего спекались при температуре 1523 K. Образцы имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1 – 2 мм. В качестве электродов использовалась индий-галлиевая паста.

Для измерения диэлектрической проницаемости ϵ использовался широкополосный спектрометр Novocontrol в частотном диапазоне 0,1 Гц – 10 МГц и температурном интервале от 273 K до 473 K. Измерения проводились в режиме нагрев-охлаждение с точностью до 0,01 градуса. Скорость изменения температуры составляла 1 градус в минуту.

Результаты и обсуждение

В ходе исследований использовались образцы композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с $x = 0,1$ и $0,2$. На температурно-частотной зависимости диэлектрических свойств композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,1$ (рис. 1) отмечается существенная низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости.

Помимо этого, наблюдается зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты.

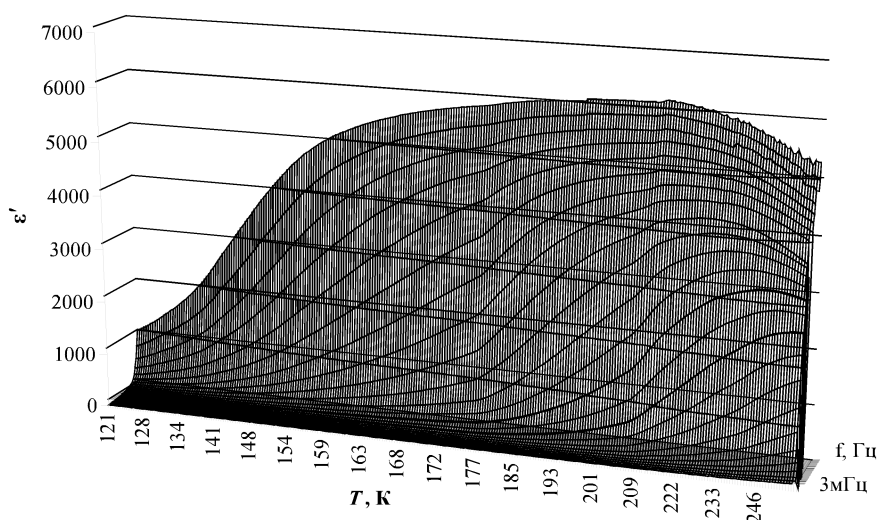


Рис. 1. Температурно-частотная зависимость ϵ' для образца $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ при нагреве.

Как следует из графиков на рис. 2, кривые охлаждения и нагрева диэлектрической проницаемости полностью совпадают на всех представленных частотах. Также наблюдается значительное размытие максимума ϵ' и его смещение в сторону более высоких температур по сравнению с чистым оксидом меди. И как уже было отмечено, температура максимума меняется в зависимости от частоты. Значения диэлектрической проницаемости композита увеличиваются на порядок по сравнению с чистым CuO .

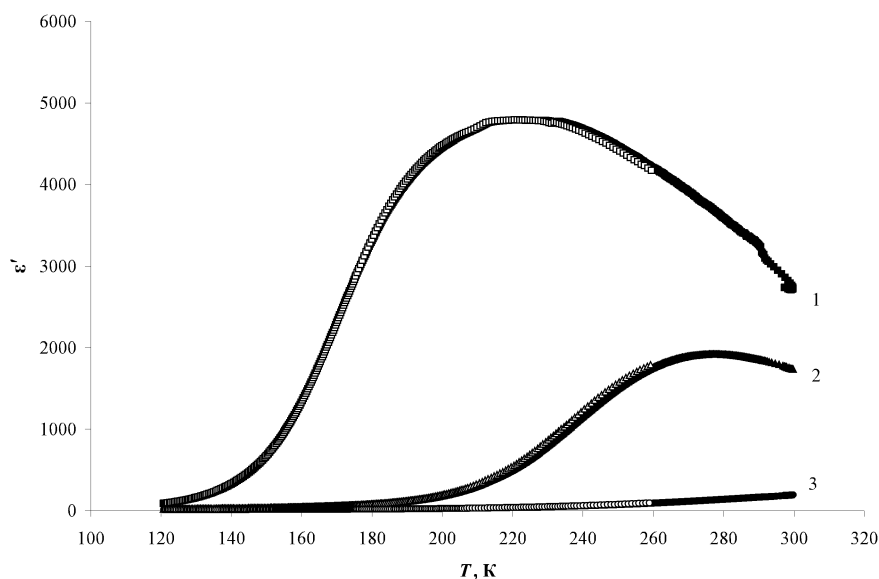


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ' для образца $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ на частотах: 1 – 635 Гц; 2 – 70 кГц; 3 – 3 МГц (светлые маркеры – охлаждение, темные маркеры – нагрев).

Для проверки влияния объемной доли частиц включений на диэлектрические свойства и температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ нами был исследован образец с $x = 0,2$. Как показали проведенные исследования (рис. 3), увеличение объемной доли включений частиц титаната бария в композите приводит к еще большему смещению максимума диэлектрической проницаемости в сторону более высоких температур. Помимо этого, увеличение x влияет на значения диэлектрической проницаемости композита в сторону повышения этих значений.

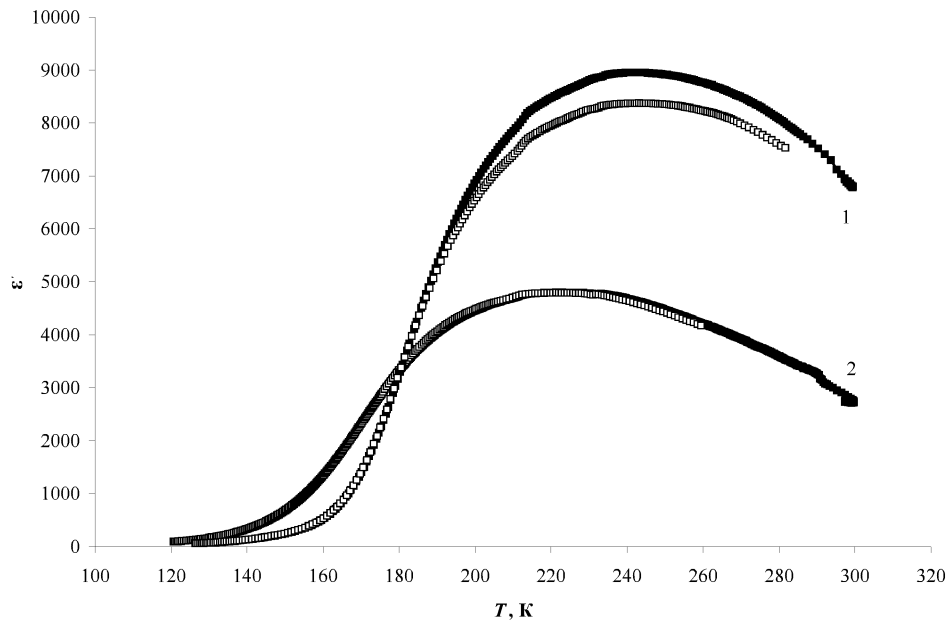


Рис. 3. Температурная зависимость ϵ' для образца $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ на частоте 635 Гц: 1) $x = 0,2$; 2) $x = 0,1$ (светлые маркеры – охлаждение, темные маркеры – нагрев).

Для объяснения частотной зависимости ϵ' необходимо рассматривать все поляризационные процессы, происходящие в сегнетоэлектриках. На частотах 0.1 – 50 Гц основной вклад в диэлектрическую проницаемость дает доменная поляризация и поляризация Максвелл – Вагнера. С ростом частоты вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низкочастотной дисперсии.

Для понимания причины повышения температуры фазового перехода CuO в присутствии спонтанно поляризованных частиц BaTiO₃, как было показано в работе [10], в разложении свободной энергии в соответствии с теорией Ландау, необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный электрическим взаимодействием дипольных частиц BaTiO₃ с окружающей матрицей CuO и называемый энергией диполь-дипольного взаимодействия.

В высокополяризуемых матрицах [11] появляется дополнительное взаимодействие между дипольными частицами в диэлектрике, обусловленное тем, что каждая из дипольных частиц поляризует матрицу, и эта наводимая диполями поляризация воздействует на соседние частицы. Таким образом, температура фазового перехода системы связанных частиц \tilde{T}_o по сравнению с температурой фазового перехода в изотропных образцах T_o будет определяться соотношением:

$$\tilde{T}_o = T_o + \frac{1}{\alpha_0} F_{dd} = T_o + \frac{1}{\alpha_0} \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^*$$

Если предположить, что дипольные моменты частиц CuO ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц BaTiO₃, тогда энергия диполь-дипольного взаимодействия $F_{dd} > 0$ и температура фазового перехода возрастают за счет того, что переориентация каждого диполя затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольным моментом частиц BaTiO₃. Чем меньше расстояние между частицами включений (при увеличении объемной доли), тем больше величина потенциального барьера, и, следовательно, при более высоких температурах присутствуют полярные области.

Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты исследования композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,1$ и $0,2$). Показано, что в этих композитах наблюдается значительное размы-

тие максимума ϵ' и его смещение в сторону более высоких температур по сравнению с чистым оксидом меди, величина такого смещения зависит от x . Значения диэлектрической проницаемости композита увеличиваются на порядок по сравнению с чистым CuO и также зависят от объемной доли включений.

1. Струков, Б.А., Лебедев, А.И. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / пер. с англ. под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.
2. Wang, K.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren // *Adv. Phys.* – 2009. – V. 58. – P.321-448.
3. Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1062-1087.
4. Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // *УФН.* – 1982. – Т. 137, № 3. – С. 415-448.
5. Белоус, А.Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства / А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов // *Укр. хим. журн.* – 2012. – Т.78, № 7. – С. 41-70.
6. Звездин, А.К., Пятаков, А.П. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты // *УФН.* – 2009. – Т. 179. – С. 897-904.
7. Антонов, А.А. Генерация гармоник в системах с электрическим и магнитным упорядочением / А.А. Антонов, С.В. Барышников, Ю.А. Долгова, А.Ю. Милинский // *Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XIV региональной научной конференции, Хабаровск, 22-24 сентября 2016 г.* / под ред. А. И. Мазура. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2016. – С. 153-156.
8. Kimura, T. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high- T_C / T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez // *Nature Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 291-293.
9. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс / пер. с англ.; под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М: Мир, 1981. – 736 с.
10. Стукова, Е.В. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Е.В. Стукова, Ю.А. Шацкая, С.В. Барышников // *Научно-технические ведомости СПбГУ*, 2010. – №1. – С. 36-41.
11. Вугмейстер, Б.Е. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах / Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук // *ЖЭТФ.* – 1980. – Т. 79, вып. 3. – С. 947-952.