

3. Курейчик, В.В., Заруба, Д.В., Запорожец, Д.Ю. Применение генетического алгоритма решения задачи трехмерной упаковки // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2012. – № 7.
4. Ничипорук, А.О. Математический аппарат формирования объединенных грузовых единиц для транспортирования грузов // Вестник АГТУ. Серия «Морская техника и технология». – 2017. – № 2.
5. Илесалиев, Д.И. Рациональное использование грузоподъемности и вместимости крытых вагонов при перевозке тарно-упаковочных грузов // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. – 2018. – № 2.
6. Лахин, О.И. Анализ событий адаптивного планирования грузопотока российского сегмента Международной космической станции // Информационно-управляющие системы. – 2015. – № 6 (79).
7. Погорелов, А.С., Панфилов, А.Н., Андреев, Д.А. Задача оптимального размещения грузов на борту транспортного грузового корабля // Инженерный вестник Дона. – 2015. – № 3.

УДК 537.226

Контес Никита Сергеевич

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: nikitakontes1998@mail.ru

Kontes Nikita Sergeevich

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: nikitakontes1998@mail.ru

Стукова Елена Владимировна

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: lenast@bk.ru

Stukova Elena Vladimirovna

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: lenast@bk.ru

Голубева Ирина Анатольевна

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: golubeva0212@mail.ru

Golubeva Irina Anatolyevna

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: golubeva0212@mail.ru

Зотова Оксана Васильевна

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: ovzotova@mail.ru

Zotova Oksana Vasilievna

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: ovzotova@mail.ru

ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
НИТРАТА КАЛИЯ В КОМПОЗИТЕ С ТИТАНАТОМ БАРИЯ ОТ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ
И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ВКЛЮЧЕНИЙ

DEPENDENCE OF THE STABILITY OF THE FERROELECTRIC PHASE
OF POTASSIUM NITRATE IN A COMPOSITE WITH BARIUM TITANATE ON THE VOLUME
AND SIZE OF INCLUSION PARTICLES

Аннотация. Представлены результаты исследования композитов $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0,1$ и $0,2$). Показано, что устойчивость сегнетоэлектрического состояния нитрата калия растет с увеличением объемной доли включений. Установлено, что на устойчивость сегнетофазы нитрата калия в композите также влияет размер частиц включений. Выявлено, что значения диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрической фазы возрастают с увеличением размера частиц включений.

Abstract. The results of a study of composites $(KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0.1$ and 0.2) are presented. It is shown that the stability of the ferroelectric state of potassium nitrate increases with an increase in the volume fraction of inclusions. It was found that the stability of the ferroelectric phase of potassium nitrate in the composite is also influenced by the particle size of the inclusions. It was revealed that the values of the dielectric constant in the region of the ferroelectric phase increase with an increase in the particle size of the inclusions.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, композит, диэлектрическая проницаемость, фазовые переходы.

Key words: ferroelectric, composite, permittivity, phase transitions.

DOI: 10/22250/jasu.5

Введение

Сегнетоэлектрические материалы привлекли внимание исследователей с момента их открытия. Сегнетоэлектрики являются удобными объектами для изучения фазовых переходов, электронных и фононных взаимодействий, поляритонов и многих других оптических и электрических явлений, наблюдаемых в твердых телах [1].

Сегнетоэлектрические материалы обладают целым комплексом полезных для практики физических свойств, среди них особенно выделяются значительная, резко анизотропная и зависящая от внешнего электрического поля диэлектрическая проницаемость, прямой и обратный пьезоэлектрический эффект, а также пироэлектрический эффект. Сегнетоэлектрические свойства, характерные для традиционных объемных кристаллов, сохраняются и в тонких пленках того же состава. Это делает их перспективными материалами для применения в электронно-управляемых устройствах сверхвысоко-частотного (СВЧ) диапазона, оптических сверхбыстрых аналоговых модуляторах и конденсаторах динамической памяти.

В настоящее время большое внимание уделяется сложным композитным материалам, созданным на основе сегнетоэлектриков, поскольку они обладают рядом специфических свойств, позволяющих решать новые технические задачи. Контролируя состав и способы получения композитов, можно создавать материалы с заданными свойствами, актуальными в конкретных системах и устройствах. Все это требует системного исследования влияния состава, структуры и способов получения композитов на их физические характеристики, что позволит в будущем создавать новые технологические решения в различных областях [1].

В данной работе приводятся результаты исследования зависимости устойчивости сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, входящего в состав композита с частицами включений титаната бария, от объемной доли и размера частиц включений.

Образцы и эксперимент

Нитрат калия KNO_3 является перспективным материалом для создания устройств энергонезависимой сегнетоэлектрической памяти. В сегнетоэлектрическом состоянии KNO_3 обладает такими свойствами как квадратные петли гистерезиса, низкое значение потенциала переключения (5 В) и малое время переключения. Сегнетофаза в чистом объемном нитрате калия существует только при охлаждении в интервале температур от 125°C до 105°C . Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру (α -фаза). При нагреве до температуры 128°C происходит реконструктивный фазовый переход первого рода в параэлектрическую разупорядоченную кальцитиподобную фазу (β -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре 124°C может произойти переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III, или γ -фазу и только при дальнейшем охлаждении, при $T = 105^\circ\text{C}$, происходит возврат в низкотемпературную фазу II. Необходимое условие появления γ -фазы при атмосферном давлении – предварительный нагрев нитрата калия до температуры не ниже 180°C . Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т.е. их симметрии не подчиняются соотношению группа – подгруппа. Нитрат калия является несобственным сегнетоэлектриком. В фазе III он обладает спонтанной поляризацией, направленной вдоль оси c и равной около 10 мкКл/см^2 , при температуре $T = 120^\circ\text{C}$ [2].

Титанат бария – наиболее изученный сегнетоэлектрик со структурой типа перовскита. Выше температуры Кюри (120°C) это соединение имеет кубическую решетку. Ниже 120°C титанат бария становится тетрагональным. Вблизи 0°C происходит фазовый переход из сегнетоэлектрической тетрагональной в сегнетоэлектрическую ромбическую фазу. Удлинение ребер ячейки происходит в том направлении, в котором возникает спонтанная поляризация, при этом спонтанная поляризация устанавливается в направлении диагонали грани кубической элементарной ячейки и в этом же направлении происходит удлинение решетки. Ячейка приобретает моноклинное искажение. Вблизи -90°C происходит переход в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу. В ней спонтанная поляризация направлена вдоль объемной диагонали кубической ячейки, и ячейка удлинена в этом направлении. Все три перехода являются переходами первого рода, так что при изменении температуры диэлектрическая проницаемость меняется скачками. Выше температуры $T_c = 120^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри.

Образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (для композитов x – объемная доля) изготавливались из порошков, взятых в соответствующих объемных пропорциях, тщательно перемешивались, а из приготовленной смеси под давлением 7000 кг/см^2 прессовались таблетки диаметром 12 мм и толщиной от 1 до 2 мм.

Исследования диэлектрических свойств проводились на измерителе LCR-meter HIOKI 3532-50, при частоте 100 кГц, в температурном интервале от 30°C до 170°C , в режиме нагрев – охлаждение. В качестве электродов использовалась индий-галлиевая паста.

В качестве частиц включений в композитах были использованы частицы титаната бария: размером 1 мкм, полученные золь-гель методом (ЗГМ); размером 2 мкм, полученные твердофазным методом (ТФМ); размером стандартны и поликристаллические порошки (3-5 мкм). Размер частиц включений и равномерность их распределения в композите контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Результаты и обсуждение

Для определения влияния объемной доли частиц включений на температурный интервал сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия проведены исследования свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ разных составов ($x = 0,05$ и $0,10$)

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с включениями частиц титаната бария, полученных твердофазным методом. В образце $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ фазовые переходы, соответствующие сегнетоэлектрической фазе, наблюдаются в температурном интервале от 122°C до 100°C , тогда как в $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ сегнетоэлектрическая фаза находится в интервале температур от 122°C до 80°C . В сравнении с чистым нитратом калия, у которого температурный интервал сегнетоэлектрического состояния составляет 15 град., в образцах композитов этот интервал увеличивается: для $x = 0,05$ – до 22 град.; для $x = 0,10$ – до 42 град.

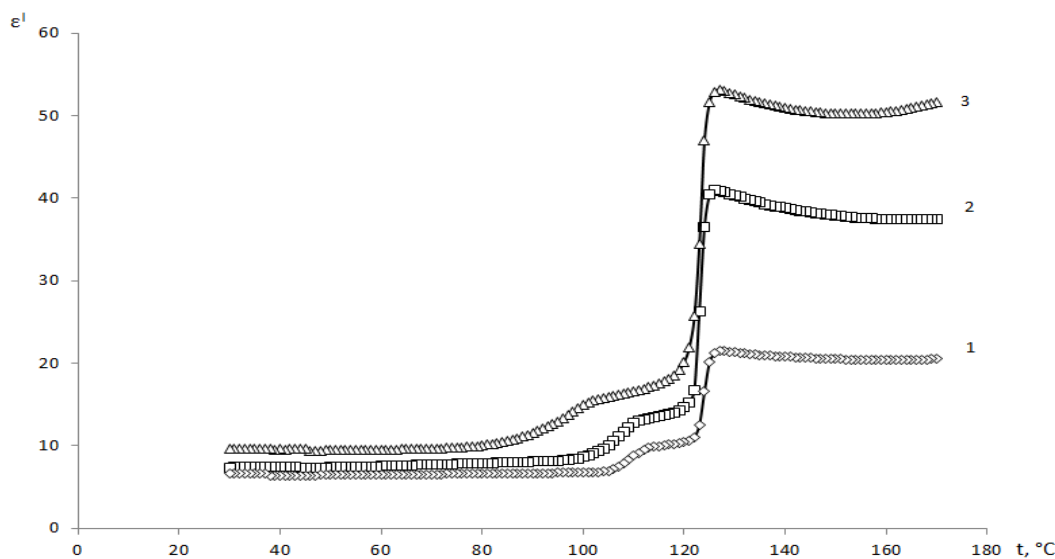


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (частицы включений получены твердофазным методом) на частоте 100 кГц: 1) $x = 0,00$; 2) $x = 0,05$; 3) $x = 0,10$.

Аналогичные исследования были проведены для образцов композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с включениями частиц BaTiO_3 , полученных золь-гель методом (рис. 2).

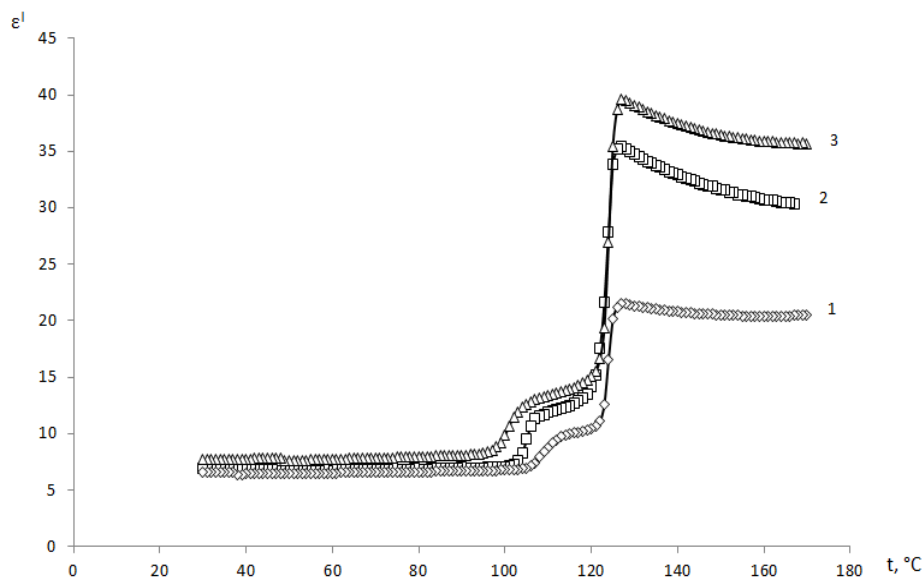


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, частицы включений получены золь-гель методом, на частоте 100 кГц: 1) $x = 0,00$; 2) $x = 0,05$; 3) $x = 0,10$.

В образце $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ фазовые переходы, соответствующие сегнетоэлектрическому состоянию, наблюдаются в интервале температур от 123°C до 101°C , тогда как для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ сегнетоэлектрическая фаза находится в интервале температур от 123°C до 95°C . При сравнении с чистым нитратом калия, у которого температурный интервал сегнетоэлектрического состояния составляет 15 град., в образце композита этот интервал увеличивается: для $x = 0,05$ – до 22 град.; для $x = 0,10$ – до 28 град. При этом в обоих случаях происходит смещение начала перехода примерно на 1 град. выше по температуре.

На основании полученных результатов необходимо было исследовать влияние размера частиц титаната бария на расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в нитрате калия. Размер частиц включений зависит от метода их синтеза. Для исследований были использованы две группы образцов композитов: 1) композиты с частицами включений размером 1 мкм, полученными золь-гель методом (ЗГМ), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с объемной долей включений $x = 0,05$ и $0,10$; 2) композиты с частицами включений размером 2 мкм, полученными твердофазным методом (ТФМ), $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с объемной долей включений $x = 0,05$ и $0,10$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ε' композитных образцов $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ в сравнении с чистым поликристаллическим нитратом калия.

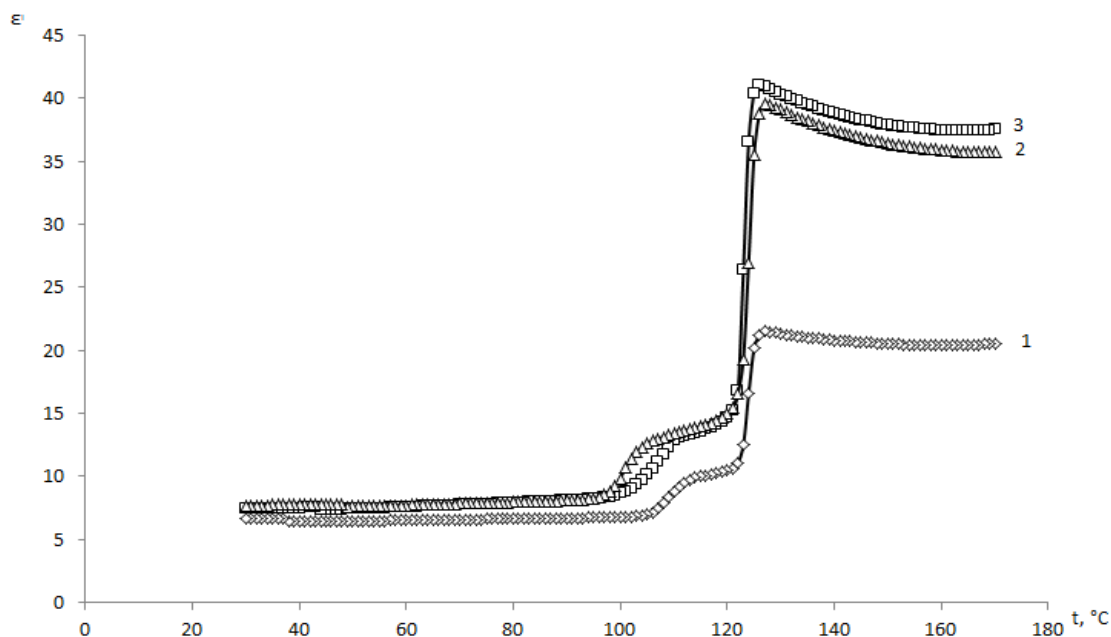


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ЗГМ (2), с частицами включений ТФМ (3) на частоте 100 кГц.

Из представленных зависимостей следует, что температурный интервал сегнетофазы для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ТФМ составляет 22 град., сегнетоэлектрическая фаза находится в температурном интервале от 122°C до 100°C . Температурный интервал сегнетофазы для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ЗГМ тоже составляет 22 град., но смещается на 1 град. выше по температуре.

При увеличении объемной доли включений в композит до $x = 0,10$ наблюдается другая картина. Из рис. 4 следует, что размер частиц включений оказывает более существенное влияние на температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Так, для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ТФМ этот интервал составляет 42 град., а для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ЗГМ – 28 град.

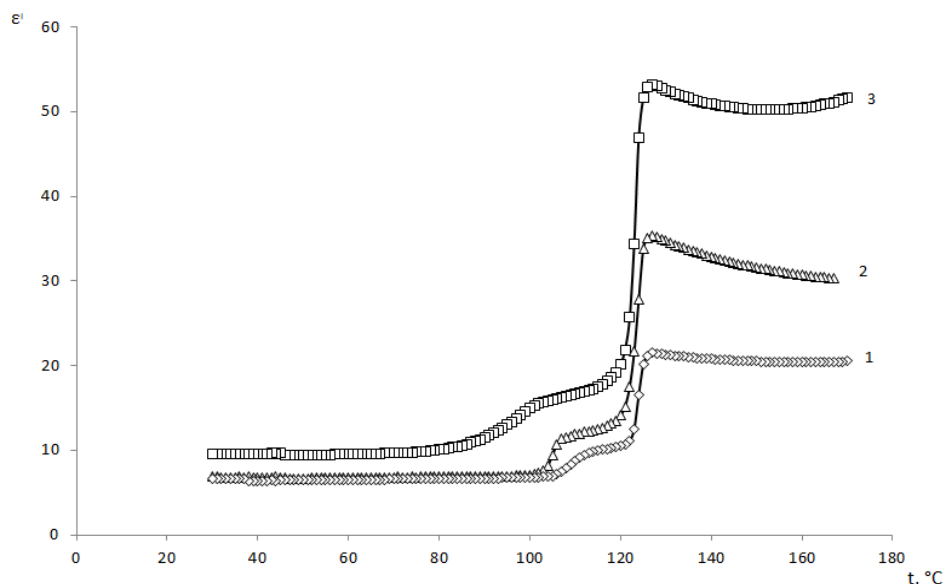


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ЗГМ (2), с частицами включений ТФМ (3) на частоте 100 кГц.

Таким образом, размер частиц включений будет оказывать влияние на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композите $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$. Как было сказано, для композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ величина температурного интервала существования сегнетофазы зависит от размера частиц включений. В связи с этим на следующем этапе исследований нами были получены образцы $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с поликристаллическими частицами включений, размер которых составляет 3-5 мкм.

Исследование температурных зависимостей диэлектрических свойств композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с тремя разными размерами частиц включений показывает, что и при $x = 0,05$ температурный интервал существования сегнетофазы нитрата калия в композите также будет определяться размером частиц.

На рис. 5 проведены зависимости диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ в сравнении с чистым нитратом калия.

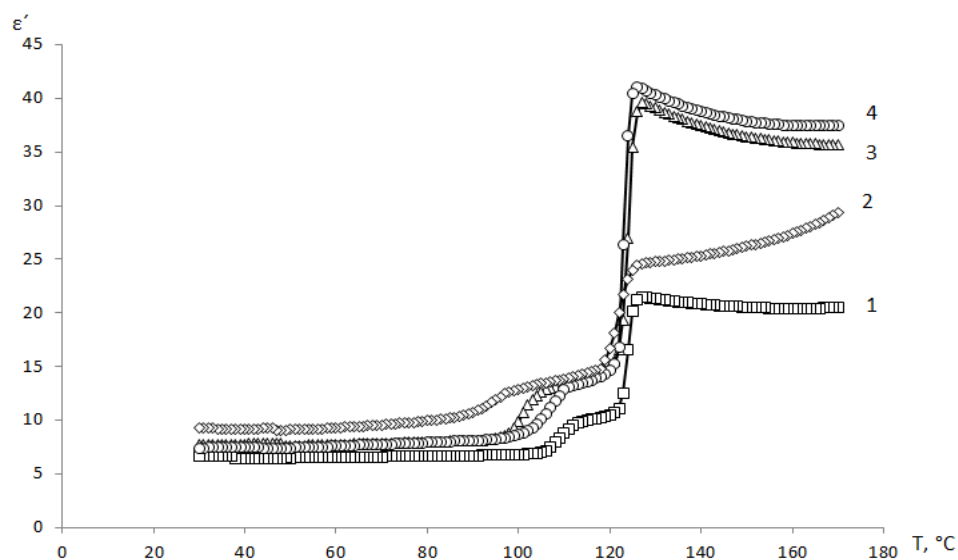


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$: с размером частиц 3-5 мкм (2); с размером частиц 1 мкм (3); с размером частиц 2 мкм (4) на частоте 100 кГц.

Из сравнения этих зависимостей следует, что для образца композита с поликристаллическими частицами включений титаната бария, размер которых составляет 3-5 мкм (это в разы больше других частиц включений), сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия стабильно существует в области температур от 123°C до 91°C, что составляет 32 град. и на 10 град. больше по сравнению с другими композитными образцами. При этом значения диэлектрической проницаемости в области сегнетофазы у всех композитных образцов увеличиваются по сравнению с чистым нитратом калия, а у образца композита с поликристаллическими частицами включений титаната бария эти значения выше, чем у остальных композитов.

Таким образом, в композите $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ изменение температурного интервала сегнетофазы нитрата калия зависит от размера частиц включений.

Проанализируем наблюдаемые нами физические явления. В образцах сегнетоэлектрических композитов определяющим фактором является энергия диполь-дипольного взаимодействия между частицами компонентов композита ΔF_{dd} . Вклад в энергию будут давать дипольные моменты частиц композита. Величина энергии определяется расположением и ориентацией этих дипольных моментов. Если, исходя из общефизических соображений, предположить, что в частицах нитрата калия дипольные моменты будут ориентированы таким образом, чтобы поле, создаваемое частицами титаната бария, было скомпенсировано, то в таком случае энергия диполь-дипольного взаимодействия в композите окажется величиной положительной, в результате чего сегнетоэлектрическое состояние нитрата калия будет более устойчивым, т.е. температурный интервал сегнетоэлектрического состояния будет увеличиваться. Данный факт объясняется тем, что для фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую необходимо, чтобы произошла переориентация каждого дипольного момента в нитрате калия. Но за счет того, что дипольные моменты частиц титаната бария создают дополнительный потенциальный барьер, переориентация дипольных моментов частиц нитрата калия затруднена. Этот же фактор будет объяснять и зависимость устойчивости сегнетофазы от размера частиц включений. Чем больше размер частиц включений, тем ближе частицы расположены друг к другу и величина потенциального барьера больше, а, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале [3].

Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты исследований образцов сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_x/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,00, 0,05$ и $0,10$ с разными размерами частиц включений: 3-5 мкм, 2 мкм, 1 мкм. Показано, что устойчивость сегнетоэлектрического состояния нитрата калия растет с увеличением объемной доли включений. Установлено, что на устойчивость сегнетофазы нитрата калия в композите также оказывает влияние размер частиц включений: чем больше размер, тем устойчивее сегнетофаза. Выявлено, что значения диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрической фазы возрастают с увеличением размера частиц.

1. Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1996. – 301 с.

2. Головков, Б.Ю. Калий в прошлом, настоящем и будущем / Б.Ю. Головков, А.Г. Ломакин. – СПб.: ИПК «НП-Принт», 2001. – 180 с.

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