

Е. В. Стукова, В. В. Маслов, С. В. Барышников

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$ и $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$**

В работе исследуется влияние частиц титаната бария и ниобата лития (2–30 мкм) на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$ для x от 0 до 0,5. Показано, что в сегнетоэлектрических композитах между отдельными компонентами существует взаимодействие, которое может приводить к изменению свойств входящих в композит компонентов.

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

E. Stukova, V. Maslov, S. Baryshnikov

**DIELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC COMPOSITES
BASED ON $\text{KNO}_3\text{-BaTiO}_3$ and $\text{KNO}_3\text{-LiNbO}_3$**

The influence of barium titanate and lithium niobate (2–30 microns) particles on the ferroelectric properties of potassium nitrate in the composites $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ and $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$ for x from 0 to 0.5 is studied. It is shown that there is an interaction between individual components in ferroelectric composites, which can lead to changes in the properties of the composite components.

Key words: ferroelectrics, dielectric constant composites, phase transition, spontaneous polarization.

Введение

Решение проблем, связанных с выяснением механизмов упорядочения дипольных частиц в сегнетоэлектриках, имеет давнюю историю, берущую начало в работах Дебая и Ланжевена и до сих пор не утратившую своей актуальности. Электрические взаимодействия между отдельными частицами имеют существенное значение в физике сегнетоэлектриков. Без учета взаимодействия и упорядочения дипольных частиц нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни процессы в сегнетоэлектрических твердых растворах, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, например, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [2, с. 60]. Если по перечисленным проблемам имеется значительное количество публикаций, то о сегнетоэлектрических композитах, где входящие в такие системы компоненты могут взаимодействовать только посредством электрического поля, имеются единичные работы [4, с. 5034].

Ввиду того что сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией, а малые сегнетоэлектрические частицы, как правило, являются монодоменными, их можно рассматривать как диполи со значительным дипольным моментом, взаимодействием между которыми нельзя пренебрегать. Так, в [9, с. 3134] было показано, что для сегнетоэлектрических порошков KNO_3 наблюдаются коллективные эффекты, когда все изолированные частицы порошка одновременно испытывают фазовый переход.

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. Физические свойства малых частиц в таких композитах связаны с размерами и их геометрией. Кроме того, существенную роль играют объемные соотношения компонент и взаимодействие частиц с матрицей и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что свойства полученных таким образом структур могут значительно отличаться от свойств исходных материалов.

В данной работе исследуются диэлектрические свойства композитов на основе KNO_3 с целью выяснения влияния малых частиц титаната бария и ниобата лития на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$.

Характеристики образцов и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pmcn$) [1, с. 88]. Эту фазу часто обозначают фазой II. При нагреве свыше 128°C происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R3m$. 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 величиной спонтанной поляризации $P_s \approx 6,3$ мкКл/см² при температуре от 124 до 110°C [1, с. 88]. Сообщалось о расширении температурного интервала ее существования для тонких пленок KNO_3 [7, с. 1403] и частиц KNO_3 в пористых стеклах [6, с. 4459], а также при слабом легировании натрием [8, с. 393].

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающихся изменением структуры и свойств. Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения. При температурах выше 120°C титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Эта параэлектрическая модификация относится к пространственной группе $Pm3m$. Ниже температуры 120°C , происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в интервале температур $120-5^\circ\text{C}$, при этом кристаллическая структура принимает тетрагональную симметрию класса $P4mm$. При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от $P_s = 18$ мкКл/см² при температуре Кюри (температура фазового перехода) и принимает значение около 26 мкКл/см² при комнатной температуре. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика [3, с. 529].

Ниобат лития (LiNbO_3) является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой ($a = 0,547$ нм, $\alpha = 53,72^\circ$, пространственная группа $R3c$) и температурой Кюри $\sim 1210^\circ\text{C}$. Хотя кристаллы LiNbO_3 не обладают перовскитовой структурой, они имеют решетку ABO_3 с кислородными октаэдрами. Структура кристаллов при комнатной температуре состоит из последовательности искаженных кислородных октаэдров, соединенных своими гранями вдоль полярной оси c 3-го порядка. В отличие от сегнетоэлектриков со структурой перовскита, относительный сдвиг катионов от возможных неполярных положений очень велик, что приводит к большим значениям спонтанной поляризации (~ 70 мкКл/см² при комнатной температуре [3, с. 529]).

В работе исследовались диэлектрические свойства композитов, полученных из KNO_3 с добавкой малых частиц (≤ 30 мкм) BaTiO_3 или LiNbO_3 в соотношении от 5 до 50 объемных процентов. Размер частиц и распределение их по образцу контролировалось методами электронной микроскопии. Образцы для измерений имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной 1 мм, которые были получены прессованием механической смеси порошков при давлении 6000 кг/см^2 .

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ^* проводились с использованием цифрового измерителя импеданса E7-12 на частоте 10^6 Гц. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла $0,1^\circ\text{C}$. Исследования проводились в температурном интервале от 200 до 20°C . В качестве эталонных объектов использовались образцы поликристаллического нитрата калия, полученные по той же методике.

Экспериментальные результаты

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости эталонного образца поликристаллического нитрата калия, прогретого выше 170°C , представлена на рис. 1. Из него следует, что температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы у чистого нитрата калия составляет 14° .

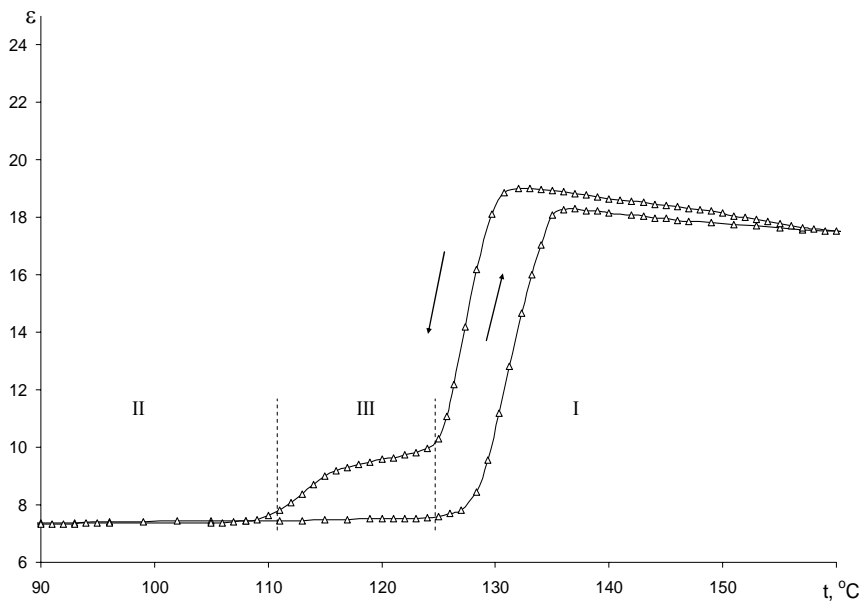


Рис. 1. Температурный ход диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении для поликристаллического KNO_3

Как показали измерения диэлектрической проницаемости, включения малых частиц BaTiO_3 приводят к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы в композите по сравнению с чистым нитратом калия. На рис. 2 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{отн} = (\epsilon - \epsilon_{min}) / (\epsilon_{max} - \epsilon_{min})$ образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ для x в интервале от 0 до 0,5. Как следует из графиков при увеличении содержания BaTiO_3 в композите от 5 до 40% температурная область существования сегнетофазы увеличивается, а при $x \geq 50\%$, сегнетофаза не возникает вовсе.

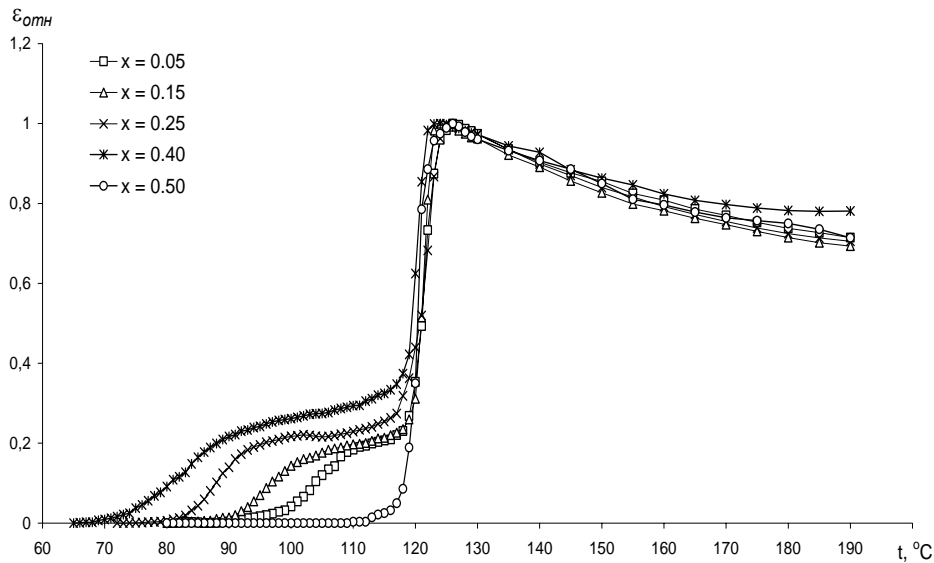


Рис. 2. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{отн}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ при охлаждении

Включение малых частиц LiNbO_3 также приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы, но по сравнению с титанатом бария это влияние меньше. На рис. 3 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{отн} = (\epsilon - \epsilon_{min}) / (\epsilon_{max} - \epsilon_{min})$ образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$ для $0,05 \leq x \leq 0,50$. Экспериментальные данные указывают на то, что при увеличении содержания LiNbO_3 температурная область существования сегнетофазы увеличивается, но при $x \geq 50\%$, в отличие от предыдущего композита, сегнетофаза не исчезает.

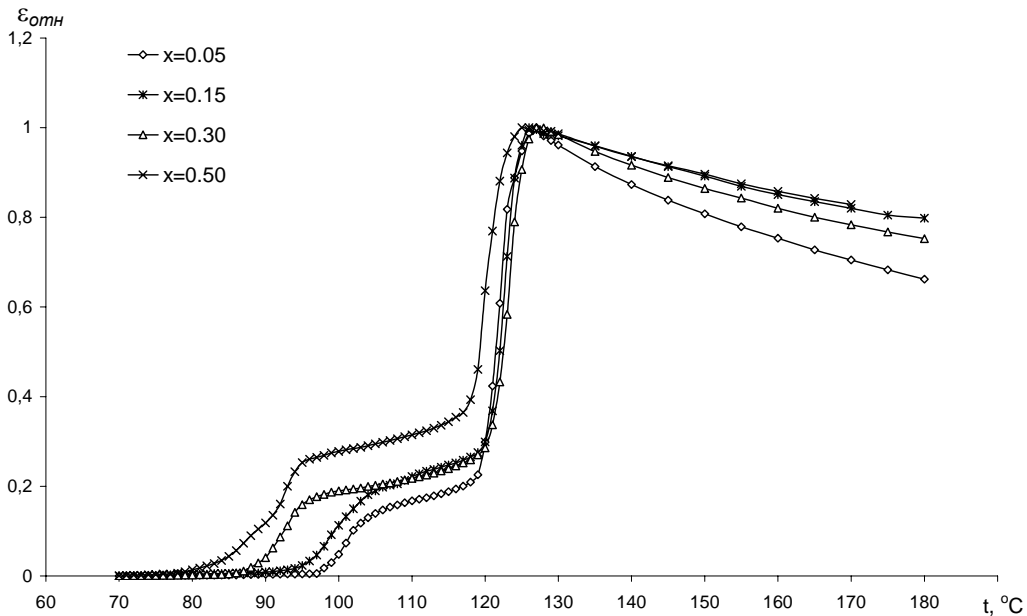


Рис. 3. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{отн}$ для $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{LiNbO}_3)_x$ при охлаждении

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие особенности, присущие исследованным композитам. При увеличении объемного содержания частиц титаната бария или ниобата лития наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы от 14° для поликристаллического KNO_3 до 65° для композита с частицами BaTiO_3 при $x = 0,40$ и до 41° для композита с частицами LiNbO_3 при $x = 0,50$. В отличие от чистого KNO_3 , где обязательным условием появления сегнетофазы является прогрев образца выше 170°C , в исследуемых композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогреве уже до 150°C . На рис. 4 представлены зависимости ширины температурного интервала существования сегнетофазы от составов композитов.

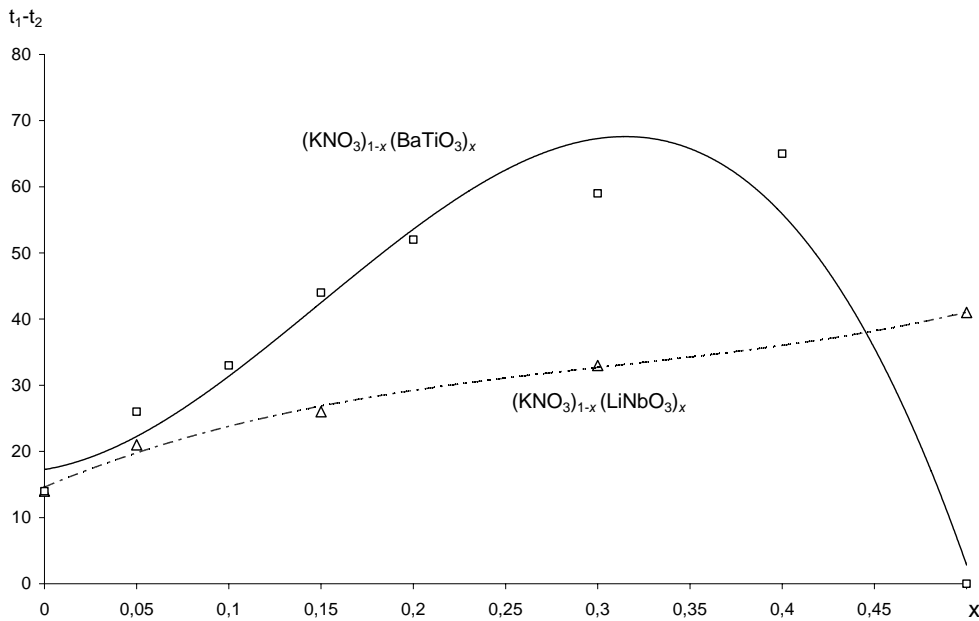


Рис. 4. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от составов образцов

Обсуждение результатов

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

Простейшая модель, описывающая последовательность двух фазовых переходов, наблюдаемых в кристаллах KNO_3 , включает два параметра порядка η_1 и η_2 [6, с. 4459]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha'_1 \eta_1^2 + \frac{1}{4} \beta'_1 \eta_1^4 + \frac{1}{6} \gamma'_1 \eta_1^6 + \frac{1}{2} \alpha'_2 \eta_2^2 + \frac{1}{4} \beta'_2 \eta_2^4 + \frac{1}{6} \gamma_2 \eta_2^6 - a \eta_1 \eta_2 E - \frac{1}{2} a E^2, \quad (1)$$

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

предположительно являются независимыми от температуры. Если минимизировать свободную энергию относительно параметра порядка при $E = 0$, то получим уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \eta_1} &= \alpha'_1 \eta_1 + \beta'_1 \eta_1^3 + \gamma'_1 \eta_1^5 = 0; \\ \frac{\partial F}{\partial \eta_2} &= \alpha'_2 \eta_2 + \beta'_2 \eta_2^3 + \gamma'_2 \eta_2^5 = 0.\end{aligned}\quad (2)$$

В уравнениях (1, 2) с учетом различных значений коэффициентов рассмотрены следующие варианты: решение $\eta_1 = \eta_2 = 0$ соответствует фазе I; $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$ определяет сегнетоэлектрическую фазу 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 вид:

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

Подробный анализ уравнений (2 и 3) является отдельной проблемой, поэтому не рассматривается в рамках этой работы. Из всего вышеизложенного следует, что введение дополнительного параметра ΔF в разложение свободной энергии в теории Гинзбурга—Ландау позволяет описать влияние поляризованных частиц BaTiO_3 на фазовые переходы, происходящие 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 $\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_j$ — поляризация компонентов композита KNO_3 и BaTiO_3 соответственно, r_{ij} является экстраполяционной длиной, определяемой распределением частиц в образце. Как было показано в [5, с. 985], рассмотрение взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде должно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Учет этого фактора приводит к тому, что в гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} присутствуют не истинные дипольные моменты, а их некоторые эффективные значения $\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}^*$ — 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. Из общезначимых соображений полагаем, что дипольные моменты в частицах KNO_3 ориентированы таким образом, чтобы скомпенсировать поле микрочастиц титаната бария, в этом случае $\Delta F_{dd} > 0$ и устойчивость сегнетофазы возрастает. Объяснение этого явления может заключаться в следующем: дипольные моменты частиц BaTiO_3 создают дополнительный потенциальный барьер, в связи с этим переориентация каждого диполя в KNO_3 затруднена. Величина потенциального барьера будет возрастать с уменьшением расстояния между частицами, что приведет к устойчивости сегнетофазы в более широком температурном интервале.

Исчезновение сегнетофазы при $x > 0,5$ можно объяснить возникновением состояния перколяции. При $x \geq 0,5$ наступает момент, когда все частицы BaTiO_3 касаются друг друга и

направление дипольных моментов при фазовом переходе для BaTiO_3 ($T_c = 120^\circ\text{C}$) устанавливается так, что результирующее поле близко нулю.

Для LiNbO_3 сегнетоэлектрический переход происходит при температуре 1210°C и распределение поля поляризованных частиц никак не меняется в исследуемом температурном интервале. Результирующее поле никогда не обращается в нуль, что и приводит к результатам, отличным от тех, что наблюдаются для BaTiO_3 . А меньшее влияние LiNbO_3 по сравнению с BaTiO_3 (хотя спонтанная поляризация для титаната бария примерно в два раза меньше) можно объяснить тем, что в эксперименте частицы получались не из чистых кристаллов LiNbO_3 , а с примесью Cu (0,05% вес.). Медь увеличивает проводимость кристаллов почти на два порядка, что может приводить к экранированию дипольных моментов отдельных частиц LiNbO_3 , а следовательно, уменьшать эффективное поле.

Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрических композитах между отдельными компонентами существует электрическое диполь-дипольное взаимодействие, которое может приводить к изменению сегнетоэлектрических свойств входящих в композит компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блинц Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Пер. с англ. / Под ред. Л. А. Шувалова. М.: Мир, 1975. 398 с.
2. *Вугмейстер Б. Е., Косевич Ю. А.* Упорядочение нецентральных ионов на поверхности сильно поляризуемых кристаллов. Локализованное сегнето- и пьезоэлектричество // ФТТ. 1989. Т. 31. Вып. 11. С. 59–62.
3. *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.
4. *Jian Shen and Yu-qiang Ma.* Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures // Journal of applied physics. 2001. V. 89. P. 5031–5035.
5. *Mahan G. D.* Local-Field Corrections to Coulomb Interactions // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 983–988.
6. *Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Ciżman A., Polańska J.* Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses. J. Non-cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 4457–4461.
7. *Scott J. F., Araujo C. A.* Ferroelectric Memories // Science. 1989. No. 246. P. 1400–1405.
8. *Shimada S., Aoki T.* Stabilization of the Ferroelectric γ -Phase of KNO_3 by Doping with Na^+ , Determined by the Acoustic Emission Method // Chem. Lett. 1996. V. 25. P. 393–394.
9. *Westphal M. J.* Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder. J. Appl. Phys., 1993. v. 74. P. 3131–3137.

REFERENCES

1. *Blinic R., Zeks B.* Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics. North-Holland Publishing Company. Amsterdam, Oxford American Elsevier Publishing Company, Inc. New York. 1974. 398 p.
2. *Vugmeyster B., Kosevich Yu.* Ordering of noncentral ions on the surface of highly polarized crystals. Localized ferro- and piezoelectricity // Physics of the Solid State. 1989. V. 31. P. 59–62.
3. *Lines M. E., Glass A. M.* Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press Oxford, 1977. 736 p.
4. *Jian Shen and Yu-qiang Ma.* Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures // Journal of applied physics. 2001. V. 89. P. 5031–5035.
5. *Mahan G. D.* Local-Field Corrections to Coulomb Interactions // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 983–988.
6. *Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Ciżman A., Polańska J.* Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses. J. Non-cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 4457–4461.

7. Scott J. F., Araujo C. A. Ferroelectric Memories // Science. 1989. No 246. P. 1400–1405.
8. Shimada S., Aoki T. Stabilization of the Ferroelectric γ -Phase of KNO_3 by Doping with Na^+ , Determined by the Acoustic Emission Method // Chem. Lett. 1996. V. 25. P. 393–394.
9. Westphal M. J. Cooperative behavior during ferroelectric transitions in KNO_3 powder. J. Appl. Phys. 1993. V. 74 P. 3131–3137.

Н. П. Саргаева, П. М. Саргаев

СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ОБРАТИМЫЕ ПЕРЕХОДЫ ИДЕАЛЬНЫЙ КВАНТОВЫЙ ГАЗ — КОНДЕНСАТ ЖИДКОГО ЭТАНА

Получены квантовые волновые масс-спектры частиц жидкого этана для двух уровней энергии равновесного идеального квантового газа 1) по Эйнштейну и 2) тепловой длины волны. Спектры моделируются системами из двух и более кластеров (атомов, «резонансов» с $N = 2-13$ и более). Кластеры состоят из легких частиц (H , H^+) при температурах тройной точки и тяжелых (CH_3 , C_2H_6) — при более высоких. При температурах максимумов теплоёмкости (бозонных пиках) системы содержат чётное число атомов водорода. Минимумам теплоёмкости соответствуют нечётные переменные системы. Линейные участки температурной функции угловой характеристики структуры жидкости представлены рядами модельных систем, содержащих протонные пары при $T = 97 \pm 5\text{K}$, частицы CH_3 при $228 \pm 5\text{K}$ и C_2H_6 при $274 \pm 5\text{K}$.

Ключевые слова: этан, жидкая фаза, синергетика, контракция, квантовые волновые масс-спектры, модельные системы, резонансы Ефимова с $N = 3-13$, квантовый газ тепловой длины волны, квантовый газ по Эйнштейну, масс-спектры и экстремумы теплоёмкости; бозонные пики теплоёмкости; масс-спектры и векторы жидкости, гексагональная упаковка, пентагональная координация.

N. Sargaeva, P. Sargaev

THE SYNERGY OF STRUCTURAL UNITS AND IDEAL QUANTUM GAS — CONDENSATE REVERSIBLE TRANSITIONS OF LIQUID ETHANE

Quantum wave mass spectra of liquid ethane particles were obtained for two equilibriums ideal quantum gas energy levels: 1) by Einstein, and 2) with thermal wavelength. Spectra are modulated by systems of two or more clusters (atoms, “resonances” with $N = 2-13$ and higher). At triple point temperature, clusters consist of light particles (H , H^+); at higher temperatures, these consist of heavy particles (CH_3 , C_2H_6). At temperatures when the heat capacity yields maximum (i. e. boson peaks) these systems consist of even number of hydrogen. Minimum heat capacity correspond to odd variable systems. Linear segments of the temperature function of liquid structure angular characteristic are represented by a series of model systems, which contain proton pairs at $T = 97 \pm 5\text{K}$, CH_3 particles at $228 \pm 5\text{K}$, and C_2H_6 at $274 \pm 5\text{K}$.

Key words: ethane, liquid phase, synergy, contraction, quantum wave mass spectra, model systems, Efimov resonance at $N = 3-13$; thermal wavelength quantum gas, Einstein quantum gas, mass spectra and extremums of heat capacity; heat capacity boson peaks, mass spectra and vectors of liquid, hexagonal packing, pentagonal coordination.

In liquid and gas phases, ethane's methyl groups can undergo configurational vibrations relative to each other [2; 3; 17; 21; 25]. However, solid ethane's thermal conductivity is not asso-