

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$

Исследовано влияние ионов K^+ на свойства твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$, таких как температуры фазовых переходов, диэлектрическая проницаемость, электропроводность во всем интервале от $x = 0$ до $x = 1$. Обсуждены механизмы изменений физических свойств.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, смешанные поликристаллы, несоизмерная фаза.

E. Stukova, A. Milinski, V. Maslov

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$

An influence of ions K^+ on physical properties of solid solutions $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ such as temperatures of phase transition, permittivity, electroconductivity in the whole interval from $x = 0$ to $x = 1$ has been investigated. The mechanisms of modifications of physical properties have been discussed.

Keywords: ferroelectrics, dielectric permittivity, mixed polycrystals, non-dimensional phase.

Нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе. При $T \approx 436$ К имеет место фазовый переход, выше этой температуры кристаллическая структура неполярна и принадлежит к орторомбической системе. Особенность фазового перехода нитрита натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы несоизмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около 1,0...1,5 К.

Структура кристаллов KNO_2 при комнатной температуре является моноклинной, причем расположение атомов в элементарной ячейке близко к расположению в нитрите натрия. Для нитрита калия известны два фазовых перехода, по некоторым данным, несегнетоэлектрического типа, в ромбоэдрическую (при 260 К) и в кубическую (при 313 К) фазы [2, с. 453; 3, с. 1277]. Нитрит калия хорошо смешивается с нитритом натрия в расплаве, образуя непрерывный ряд твердых растворов [2, с. 453; 3, с. 1277].

Свойства твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ изучались в ряде работ [2, с. 453; 3, с. 1277; 1, с. 175]. Было показано, что для тонких пленок $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ ($x = 0, 0,02, 0,05, 0,08, 0,1$) при увеличении содержания ионов K^+ наблюдается уменьшение удельной проводимости, диэлектрической проницаемости и температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Видимого понижения температуры фазового перехода с ростом содержания K^+ до $x = 0,1$ обнаружено не было. Аналогичный результат был получен и другими авторами, которые также показали, что для $0,2 < x < 1$ наблюдается фазовый переход, соответствующий KNO_2 (при 313 К) [1, с. 175].

Целью нашей работы являлось изучение влияния ионов K^+ на свойства твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$, таких как температуры фазовых переходов, диэлектрическая проницаемость, электропроводность во всем интервале от $x = 0$ до $x = 1$.

Для приготовления образцов нитриты натрия и калия в соответствующих пропорциях растворялись в дистиллированной воде и тщательно перемешивались. Далее раствор подвергался сушке при температуре 400–410 К. Из полученного порошка при давлении 6000–7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–1,2 мм.

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса: на частотах 10^3 – 10^5 Гц — LCR-819 и на частоте 10^6 Гц — E7-12. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Измерения проводились в широком температурном интервале от 300 до 453 К. Температурная стабилизация составляла около 0,5 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались до температуры 400–410 К.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого NaNO_2 на разных частотах представлены на рис. 1. Как видно из графика $\epsilon'(T)$, для прессованного нитрита натрия наблюдается низкочастотная дисперсия, что может быть связано с поликристаллической структурой образцов. В окрестности температуры T_c (переход сегнетоэлектрическая — несоизмеренная фаза)

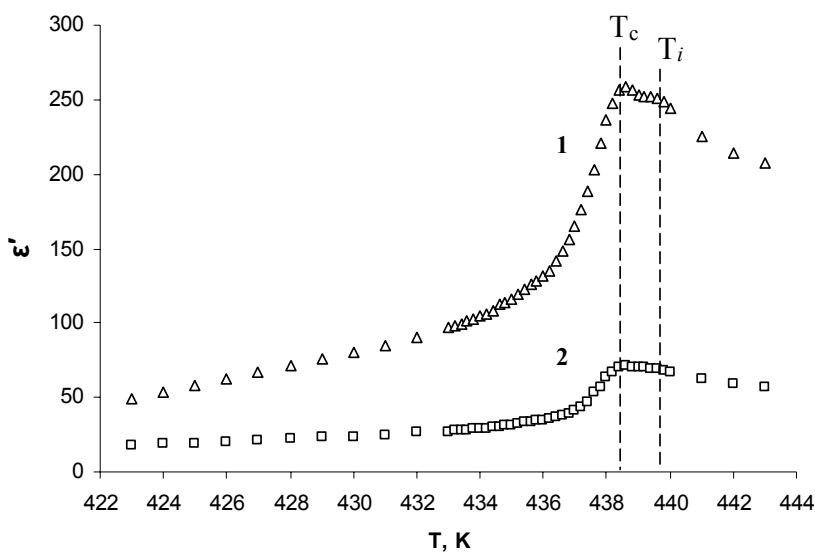


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического NaNO_2 на частотах: 1 — 10 кГц; 2 — 100 кГц

уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом частоты происходит сильнее, чем при температуре T_i (фазовый переход несоизмерная — параэлектрическая фаза). Подобную ситуацию можно объяснить, исходя из особенности несоизмерной фазы. Основной вклад в ϵ' около T_c дает движение доменных границ, которому соответствуют сравнительно большие времена релаксации.

Как следует из рис. 2, добавление ионов K^+ существенно повышает значение ϵ' по сравнению с чистым NaNO_2 за счет увеличения дефектности кристалла. Диэлектрическая проницаемость для $\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{NO}_2$ имеет размытую аномалию в районе 415–435 К и растет с повышением температуры. Температурный рост ϵ' обусловлен ионно-миграционной поляризацией. Максимум диэлектрической проницаемости с ростом частоты сдвигается в область более высоких температур, что можно объяснить наличием двух фазовых переходов T_c и T_i с различными временами релаксации. В результате более быстрого уменьшения диэлектрической проницаемости в районе T_c с ростом частоты наблюдается сдвиг максимума в сторону более высоких температур.

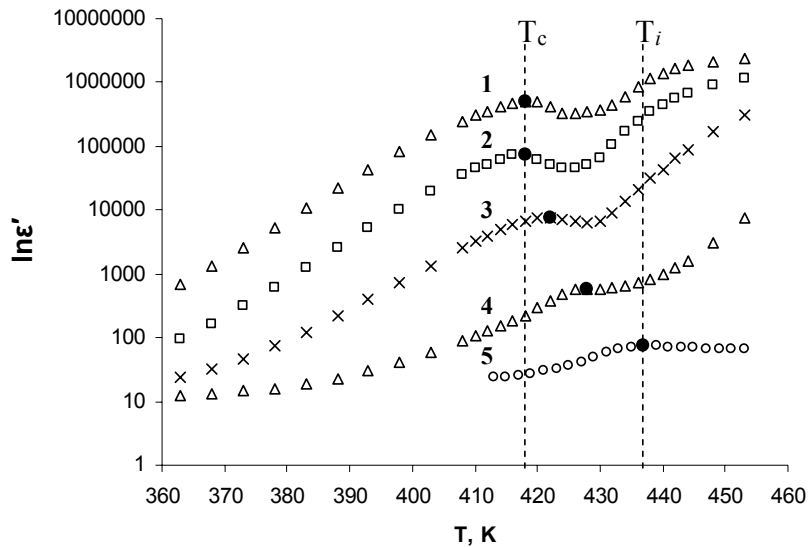


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического $\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{NO}_2$ на частотах: 1 — 1 кГц; 2 — 2 кГц; 3 — 10 кГц; 4 — 100 кГц; 5 — 1000 кГц

Для составов $x \geq 0,3$ на кривой $\epsilon'(T)$ видны два максимума, при этом $\Delta T = T_i - T_c$ достигает 16–17 К (рис. 3).

Зависимость диэлектрической проницаемости от состава при температуре 418 К представлена на рис. 4. Как следует из графика, $\epsilon'(x)$ имеет немонотонный характер с максимумом в точке $x = 0,5$.

Наличие максимума, вероятно, связано с наибольшим разупорядочением кристаллической решетки при $x = 0,5$ и, как следствие, с максимальной ионно-миграционной поляризацией, что подтверждается результатами по электропроводности.

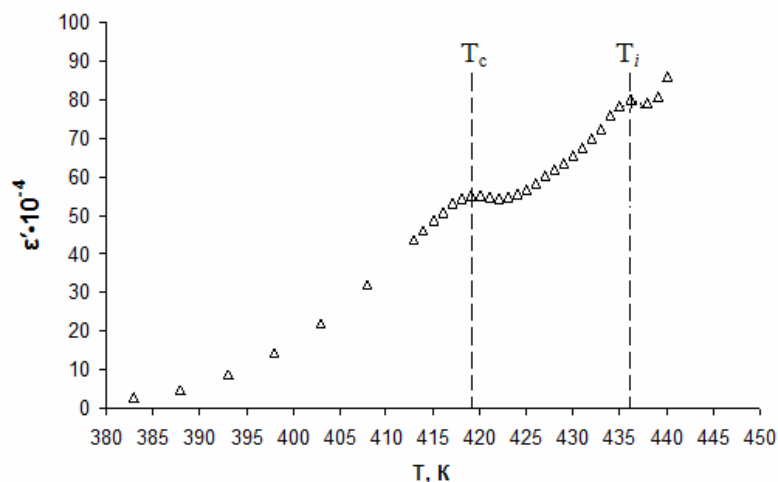


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{NO}_2$ на частоте 1 кГц

Для данных составов характерна достаточно большая ионная проводимость порядка 10^{-5} – 10^{-6} См/см, поэтому измерения сопротивления проводились на переменном токе (рис. 5). Высокая объемная проводимость позволяет пренебречь поверхностной составляющей.

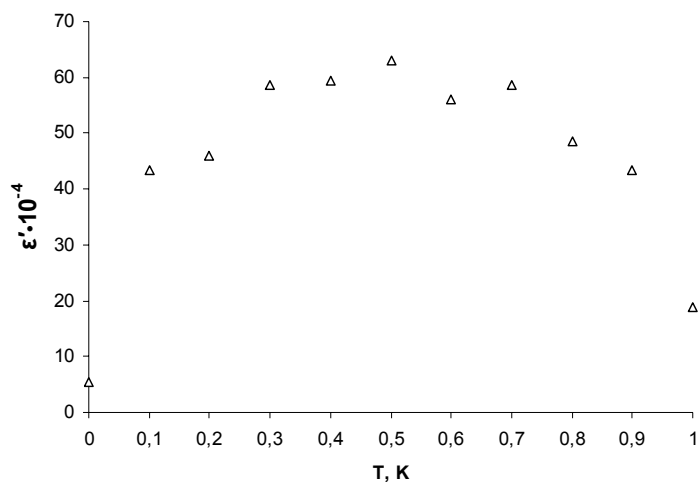


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ вблизи T_c от концентрации калия на частоте 1 кГц

Результаты измерений σ от состава и температуры показали, что уменьшение содержания ионов K^+ от 1 до 0,7 сопровождается возрастанием электропроводности. Данный факт может быть связан с увеличением слабосвязанных ионов примеси, участвующих в проводимости. Напротив, при увеличении концентрации ионов калия в $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ от 0,1 до 0,3 наблюдается снижение удельной электропроводности, что, по-видимому, связано с меньшей подвижностью замещающих ионов. Для тонких пленок $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ был получен аналогичный результат, и интерпретировался он различием ионных радиусов K^+ и Na^+ . Измерения удельной электропроводности в интервале $0,3 < x < 0,7$ нами не проводились.

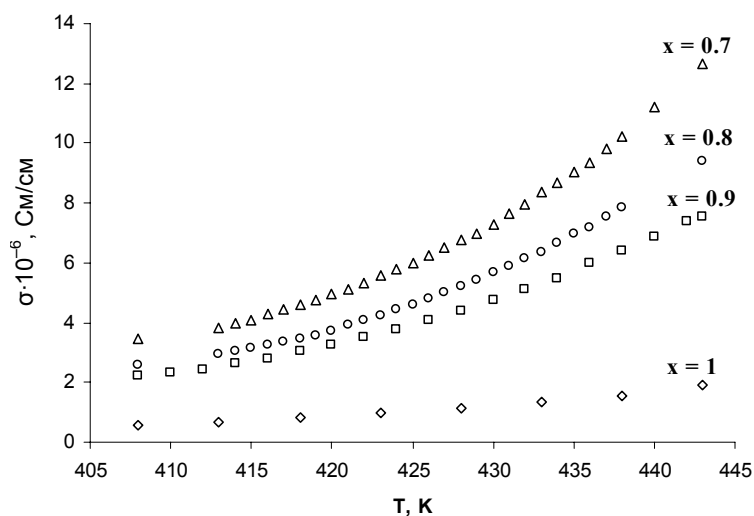


Рис. 5. Температурная зависимость удельной проводимости $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ на частоте 1 кГц

В работе также исследовалась зависимость температур фазовых переходов от состава. Наличие фазовых переходов определялось по максимумам диэлектрической проницаемости. Как следует из рис. 6, для полученных из раствора образцов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ почти во всем интервале x наблюдаются три фазовых перехода, два из которых (при 420 К и 437 К) соответствуют наличию нитрита натрия, а третий, в районе 329 К, — наличию нитрита калия.

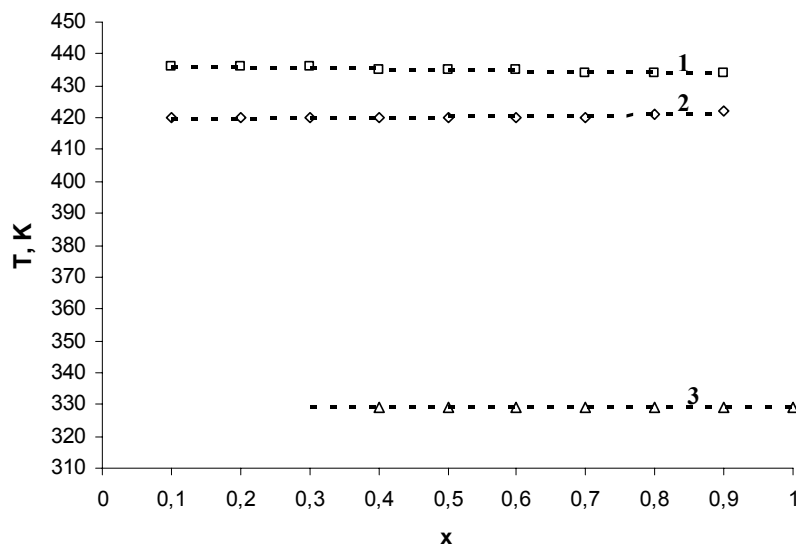


Рис. 6. Диаграмма фазовых переходов в $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$:
1 — T_i ; 2 — T_c ; 3 — фазовый переход, соответствующий KNO_2

Таким образом, в настоящей работе обнаружено существенное увеличение интервала несоответствующей фазы, соответствующей нитриту натрия при добавлении ионов K^+ . Показано, что зависимость $\epsilon'(x)$ имеет немонотонный характер, возрастая при x от 0 до 0,5 и убывая при x от 0,5 до 1.

ФИЗИКА

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беруль И., Бергман А. Г. О взаимоотношениях нитритов натрия и калия в расплавах // Изв. АН СССР. Сер. физ.-хим. 1952. 21. С. 175.
2. Cleaver B., Rhodes E., Ubbelode A. R. Structural Influences on Ion Migration in Crystals and Melts // Proc. Roy. Soc. (Lond.) 1963. A267. P. 453.
3. Tanisaki S., Ishimatsu T. Phase transition of KNO_2 // J. Phys. Soc. Japan. 1965. 20. P. 1277.

REFERENCES

1. Berul I., Berman A. G. O vzaimootnoshenijach nitratov natrija i kalija v rasplvach // Izv. AN SSSR. Ser. fiz.-chim. 1952. 21. S. 175.
2. Cleaver B., Rhodes E., Ubbelode A. R. Structural Influences on Ion Migration in Crystals and Melts // Proc. Roy. Soc. (Lond.) 1963. A267. P. 453.
3. Tanisaki S., Ishimatsu T. Phase transition of KNO_2 . // J. Phys. Soc. Japan. 1965. 20. P. 1277.