

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика
Профиль: Физика конденсированного состояния

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Е.В. Стукова
« _____ » _____ 201_ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Исследование влияния взаимодействия компонентов в сегнетоэлектрических композитах на основе триглицинсульфата

Исполнитель
студент группы 311-об _____ А.А.Смолин
(подпись, дата)

Руководитель
проф., доктор физ.-мат. наук _____ Е.В.Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль
доцент, канд. физ.-мат. наук _____ О.А.Агапьятова
(подпись, дата)

Благовещенск 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Инженерно-физический факультет

Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ Е.В. Стукова
« _____ » _____ 2017г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента: Смолина Андрея Александровича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Исследование влияния взаимодействия компонентов в сегнетоэлектрических композитах на основе триглицинсульфата

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 09.06.2017 года

3. Исходные данные к курсовой работе (проекту): образцы сегнетоэлектрического композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ составов $x = 0,2; 0,3; 0,4$; метод растровой электронной микроскопии; метод диэлектрической спектроскопии

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): получить образцы сегнетоэлектрического композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с различной объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,2; 0,3; 0,4$); измерить диэлектрические характеристики исследуемых образцов; проанализировать изменения диэлектрических свойств и температуры Кюри в исследуемых композитах в зависимости от состава.

5. Перечень материалов приложения (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе (с указанием относящихся к ним разделов): нет

7. Дата выдачи задания 08.05.2017 года

Руководитель курсовой работы (проекта): Стукова Елена Владимировна, профессор, д.ф-м.н.

(фамилия, имя, отчество, должность, ученая степень, ученое звание)

Задание принял к исполнению (дата): 08.05.2017 года

(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Курсовая работа содержит 30 с., 7 формул, 9 рисунков, 14 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ, ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ, ИОДАТ КАЛИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР

Целью работы является определение влияния включений частиц иодата калия на диэлектрические свойства триглицинсульфата в сегнетоэлектрическом композите $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$.

В ходе проделанной работы были получены образцы сегнетоэлектрического композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с объемной долей включений $x = 0,2; 0,3; 0,4$. Образцы были измерены с помощью метода диэлектрической спектроскопии.

По результатам проведенных исследований установлено, что для образцов композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ температура фазового перехода смещается в область более высоких температур при нагреве и зависит от объемной доли включений. Обнаружено, что для исследуемых композитов наблюдается температурный гистерезис нехарактерный для чистого триглицинсульфата. Это может указывать на смену рода фазового перехода в TGS со второго на первый. Показано, что для композитов $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с увеличением объемной доли включений с $x = 0,2$ до $x = 0,4$ происходит размытие максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего фазовому переходу.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Основные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических компонентов композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$	8
1.1 Особенности свойств сегнетоэлектриков	8
1.2 Основные характеристики TGS	10
1.3 Основные характеристики KIO_3	11
1.4 Диэлектрические характеристики TGS в сегнетоэлектрических композитах	13
2 Методы исследования, получение и характеристики образцов	14
2.1 Метод диэлектрической спектроскопии	14
2.2 Методика приготовления образцов	16
2.3 Метод растровой электронной микроскопии	16
2.4 Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-100	17
2.5 Диэлектрический спектрометр LCRmeter Hioki 3532-50	18
3 Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрического композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$	20
Заключение	28
Библиографический список	29

ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе сегнетоэлектриков обладают нелинейными свойствами, изменяющие свои характеристики в зависимости от внешних воздействий. Использование вместо обычных материалов сегнетоэлектрических композитов позволяет не только объединять в одном материале свойства присущие его компонентам, но и получать качественно новые свойства или аномально высокие значения известных характеристик.

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 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.

Нелинейная зависимость величины диэлектрической проницаемости от поля способствует созданию материалов с управляемыми диэлектрическими свойствами за счет изменения долей примесей в композите и изменения размеров частиц компонент. В последнее время композиты на основе сегнетоэлектриков рассматриваются как перспективные материалы для создания элементов энергонезависимой памяти, управляемых элементов для устройств СВЧ и оптического диапазона, в пироприемниках и датчиках для определения влажности [1, 2]. Еще одним из перспективных применений сегнетоэлектрических композитных материалов может быть их использование в качестве так называемых фотонных кристаллов в оптоэлектронных устройствах и квантовых компьютерах.

Целью работы является определение влияния объемной доли частиц включений иодата калия на диэлектрические свойства триглицинсульфата в сегнетоэлектрическом композите $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$.

Для достижения поставленной цели, необходимо было выполнить следующие задачи:

- 1) получить образцы сегнетоэлектрического композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с различной объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,2; 0,3; 0,4$);
- 2) измерить диэлектрические характеристики исследуемых образцов;
- 3) проанализировать изменения диэлектрических свойств и температуры Кюри в исследуемых композитах в зависимости от состава.

1 СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

1.1 Особенности свойств сегнетоэлектриков

Полярные кристаллы или пьезоэлектрики принято разделять на две подгруппы. К первой относятся кристаллы, направление спонтанной поляризации которых связано с существенной перестройкой кристаллической решетки и не может быть изменено наложением внешнего электрического поля. Такими линейными пьезоэлектриками являются, например, турмалин, CdS и ZnO [3].

Во вторую подгруппу входят кристаллы, поляризация которых зависит от электрического поля и может быть переключена на обратную. В этих телах вблизи точки фазового перехода расположение атомов в кристаллической решетке пьезоэлектрической фазы мало отличается от их расположения в непьезоэлектрической решетке. По этой причине спонтанная поляризация (поляризованность) P мала и изменение ее направления требует лишь небольшой перестройки решетки и может сравнительно легко произойти. Такие кристаллы называют сегнетоэлектриками или кристаллическими диэлектриками.

Главная особенность сегнетоэлектриков состоит в том, что они обладают в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, значение которой сравнительно легко изменяется под влиянием электрических полей, упругих напряжений, изменения температуры и других факторов. Сегнетоэлектрики сочетают в себе свойства пьезо- и пьезоэлектриков, электрооптических и нелинейно-оптических материалов. Они могут выступать и в качестве электронов.

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными, а состоят из доменов - областей с различными направлениями поляризации [3]. В результате суммарный электрический дипольный момент образца практически отсутствует. Равновесная доменная структура сегнетоэлектриков отвечает минимуму свободной энергии кристалла. В идеальном кристалле она определяется балансом между уменьшением энергии при образовании доменов за счет

электростатического взаимодействия различных частей кристалла и увеличением энергии из-за роста размеров доменных границ. Доменная структура реального кристалла определяется природой и характером распределения его дефектов, а также историей образца. Число различных доменов, взаимная ориентация их спонтанной поляризации зависят от симметрии кристалла. Под действием электрического поля E доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля [3].

Явление гистерезиса у сегнетоэлектриков является следствием доменного строения сегнетоэлектриков и в переменных электрических полях наблюдается как отставание изменения электрической индукции (смещения) D от напряженности электрического поля E . Ориентация доменной структуры в направлении электрического поля требует затрат электрической энергии, что указывает на дополнительный (по отношению к тепловым) механизм диэлектрических потерь.

Для сегнетоэлектриков характерно существование фазового перехода, вызванного смещением определенных типов атомов в кристаллической решетке. При нагревании сегнетоэлектриков спонтанная поляризация, как правило, исчезает при определенной температуре T_c , называемой точкой Кюри [3]. В этой точке происходит фазовый переход сегнетоэлектриков из полярного состояния (полярной фазы) в неполярную (параэлектрическую) фазу. Этот переход сопровождается исчезновением некоторых элементов симметрии (понижение симметрии).

Величина спонтанной поляризации обычно сильно зависит от температуры в области фазового перехода и в самой точке перехода T_c исчезает либо скачком (фазовый переход первого рода, например, в BaTiO_3), либо непрерывно (фазовый переход второго рода, например, в сегнетовой соли). Резкое изменение поляризации образца под действием электрического поля за счет смещения доменных границ обуславливает большую величину диэлектрической проницаемости ϵ многодоменных сегнетоэлектриков. Она достигает десятков тысяч

единиц. Величина ε в сегнетоэлектриках существенно зависит от напряженности электрического поля. Значение ε тем больше, чем слабее закреплены доменные границы на дефектах и на поверхности кристалла. С приближением к точке Кюри диэлектрическая проницаемость резко возрастает.

1.2 Основные характеристики TGS

Триглицинсульфат (TGS) – кристаллическое вещество химического состава $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, является сегнетоэлектриком с водородными связями.

Испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход типа порядок-беспорядок при температуре $49\text{ }^\circ\text{C}$, при этом точечная группа симметрии изменяется с $2/m$ на 2 . Величина спонтанной поляризации составляет $2,8\text{ мкКл/см}^2$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Выше температуры Кюри $T_c = 322\text{ К}$ кристалл триглицинсульфата имеет моноклинную симметрию и принадлежит к centrosymmetric классу $2/m$. Ниже T_c зеркальная плоскость исчезает и кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Полярная ось лежит вдоль моноклинной (2-го порядка) оси b . Параметры решетки при комнатной температуре равны: $a = 9,15\text{ \AA}$, $b = 12,69\text{ \AA}$, $c = 5,73\text{ \AA}$ [3].

На элементарную ячейку приходится две формульные единицы. Структура TGS сложна и представляет собой сетку молекул глицина $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ и тетраэдров SO_4 , связанных между собой водородными связями типа $-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$. Глициновые группы асимметричны, обладают значительным дипольным моментом, однако в параэлектрической фазе ионы глицина, лежащие в плоскостях $y = 1/4$, $y = 3/4$, могут, по-видимому, занимать два эквивалентных симметричных положения под углом $12,5^\circ$ к плоскости симметрии. Таким образом, выше точки фазового перехода структура TGS состоит из равного числа ячеек с дипольными моментами противоположной полярности, и в структуре имеются плоскости зеркального отражения $y = 1/4$ и $y = 3/4$ [4]. Согласно существующим предположениям "спусковым механизмом" фазового перехода в кристаллах TGS является упорядочение протонов на водородных связях, соеди-

няющих группы глицин III и глицин II. Фазовому переходу при $T_c = 322$ К в TGS соответствует частичное упорядочение протонов на водородных связях и подвижных групп глицина I. При этом исчезают плоскости зеркального отражения, и симметрия кристалла понижается до полярной группы 2. Фазовый переход сопровождается аномалией только компоненты ε_{22} тензора диэлектрической проницаемости (ось y направлена вдоль полярной оси). Спонтанная поляризация непрерывным образом зависит от температуры, и фазовый переход обладает всеми чертами фазового перехода II рода [4].

Выше T_c диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри - Вейсса с постоянной $C = 3,2 \cdot 10^3$ К.

Ниже T_c TGS является одноосным сегнетоэлектриком и почти полностью соответствует предсказаниям простой макроскопической теории Девоншира для статических свойств. Для количественного понимания статических диэлектрических свойств вблизи T_c свободную энергию можно разложить по степеням поляризации согласно Девонширу и определить соответствующие макроскопические параметры [4].

1.3 Основные характеристики КЮ₃

Иодат калия – неорганическое соединение, соль щелочного металла калия и иодноватой кислоты с формулой КЮ₃, бесцветные кристаллы, растворимые в воде.

Иодат калия КЮ₃ относится к типу ионных сегнетоэлектриков. Они имеют электронный тип проводимости. Структурной единицей поляризации служит элементарная ячейка, содержащая одну молекулу вещества. Фазовый переход в ионных сегнетоэлектриках в точке Кюри называется переходом типа смещение. Переход через точку Кюри в них сопровождается смещением одной подрешетки ионов относительно другой.

Согласно исследованиям [4], КЮ₃ является несобственным сегнетоэлектриком, который претерпевает пять фазовых переходов при температурах, около 485 К (из фазы I в фазу II), 345,5 К (из фазы II в фазу III), 258 К (при охлаждении) / 263 К (при нагреве) (из фазы III в фазу IV), 113 К (из фазы IV в фазу

V) и при 33 К (из фазы V в фазу VI). Кроме того, наблюдается аномалия при температуре (428 ± 2) К, соответствующая изменению типа электрической проводимости и не относящаяся к какому-либо фазовому переходу. По мнению некоторых авторов, фазовый переход при 345,5 К является ферроэластичным [4].

В фазе I KIO_3 обладает ромбоэдрической структурой с симметрией $R3m$, и, таким образом, является сегнетоэлектриком с полярной исходной фазой. Моноклинная фаза II обладает симметрией Pm и триклинная фаза III – симметрией $P1$. Низкотемпературные фазы KIO_3 также имеют триклинную структуру, а переходы III-IV и IV-V связаны лишь с незначительными изменениями в расположении атомов [4].

Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ' для поликристаллического образца KIO_3 , определенная на частоте 1 МГц. Зависимость $\epsilon'(T)$ имеет четыре аномалии в интервале температур 80 – 500 К. При температурах 113, 263 и 345 К наблюдаются выраженные пики диэлектрической проницаемости. При температуре 485 К наблюдается резкое уменьшение ϵ' , что характерно для несобственных фазовых переходов. Аномалий вблизи температуры 428 К обнаружено не было. Пунктирными линиями на рисунке 1 показаны температурные границы фаз в KIO_3 [4].

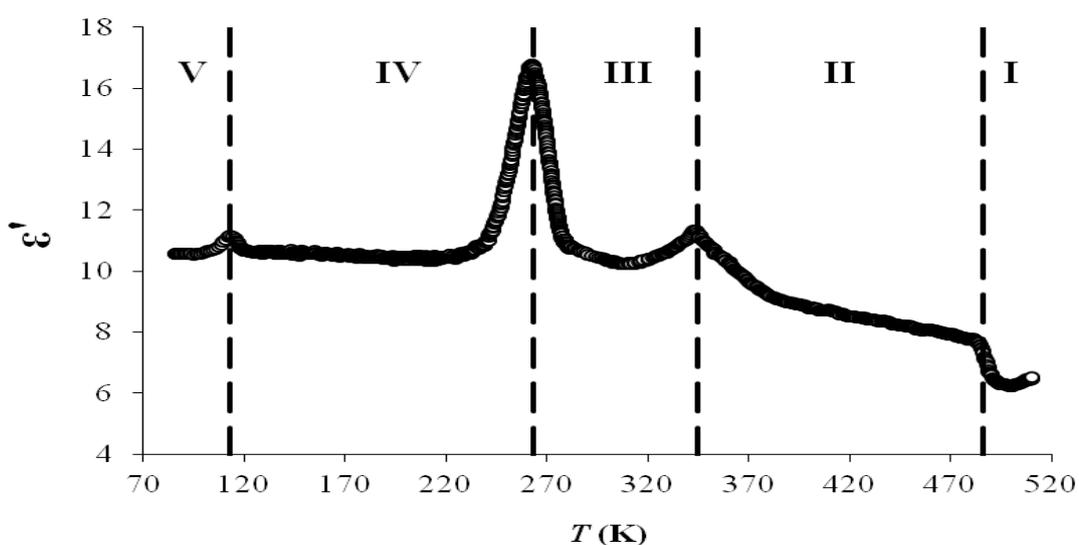


Рисунок 1 – Температурная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости ϵ' для поликристаллического образца KIO_3 [4]

1.4 Диэлектрические характеристики TGS в сегнетоэлектрических композитах

Как показали измерения диэлектрической проницаемости и третьей гармоники, включения малых частиц BaTiO_3 и PbTiO_3 приводят к повышению температуры фазового перехода TGS и к его размытию по сравнению с чистым TGS. Экспериментальные данные указывают на то, что добавка титаната бария приводит к сдвигу максимума диэлектрической проницаемости на 5°C , в то время как добавка такого же количества титаната свинца только на 3°C . При дальнейшем увеличении x от 0,1 до 0,3 происходит еще большее размытие зависимости как для композита $(\text{TGS})_{0,7}(\text{BaTiO}_3)_{0,3}$, так и $(\text{TGS})_{0,7}(\text{PbTiO}_3)_{0,3}$, но сдвиг максимума уменьшается. Для монокристалла TGS при приложении модулирующего поля вдоль Ps амплитуда третьей гармоники имеет максимум на 47°C (ниже T_c) и обращается в ноль при T_c (49°C). Для образцов TGS с добавками BaTiO_3 и PbTiO_3 положение максимума амплитуды третьей гармоники показывает, что области существования спонтанной поляризации в рассматриваемых композитах сохраняются вплоть до температур, превышающих 70°C . Полученные результаты можно объяснить в рамках термодинамической теории Ландау-Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия [5].

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

2.1 Метод диэлектрической спектроскопии

Вид частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости позволяет судить о механизмах диэлектрической поляризации и потерь, получить количественные значения характеристических частот и диэлектрических вкладов этих механизмов. В отличие от ЯМР методов, позволяющих изучать локальные свойства твердых тел, диэлектрические методы дают отклик всей системы в целом в результате пространственного усреднения локальных свойств.

В случае одного времени релаксации τ частотная зависимость диэлектрической проницаемости описывается формулой Дебая:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (1)$$

а мнимая и действительная части будут определяться как:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3)$$

где ε_0 и ε_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемости;

$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ – глубина дисперсии;

$\omega = 2\pi f$ – круговая частота.

Для нахождения выражения для τ может быть использовано уравнение Ландау-Халатникова для малых значений P и E :

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (4)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$;

T_C – температура фазового перехода;

ξ – коэффициент затухания колебаний.

Из формулы (4) можно получить выражение для τ вблизи фазового перехода при температуре $T < T_C$:

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \frac{\xi}{\alpha_0(T_C - T)}. \quad (5)$$

В теории Коула-Коула в отличие от теории Дебая используется не одно время релаксации τ , а симметричная функция распределения времен релаксации с наиболее вероятным значением τ_0 (формула 6)

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}}, \quad (6)$$

где λ – ширина спектра времен релаксации.

Асимметричная функция распределения времен релаксации была рассмотрена в теории Гаврильяка-Негами. Диэлектрическая проницаемость с учетом асимметричности функции распределения представлена в формуле (7)

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\lambda}]^\alpha}, \quad (7)$$

где α – параметр, характеризующий асимметричность спектра времен релаксации.

При исследовании методом диэлектрической спектроскопии ультратонких сегнетоэлектрических пленок сополимера поливинилиденфторида с три-

форэтиленом было обнаружено, что имеет место дебаевский тип диэлектрической релаксации и время релаксации τ зависит от толщины пленки [6].

2.2 Методика приготовления образцов

Для приготовления образцов порошки исходных компонентов, взятых в соответствующих объемных долях, тщательно перемешивались. Из полученной механической смеси под давлением 6000 кг/см^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм толщиной 1 мм. В качестве электродов использовалась In-Ga-паста.

2.3 Метод растровой электронной микроскопии

Изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора.

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10^{-5} тор, или лучше.

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности

образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца.

2.4 Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-100

Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-1000 предназначен для исследования морфологии и химического состава поверхности твёрдых образцов. Микроскоп TM-1000 - это компактный, настольный микроскоп, чрезвычайно простой в эксплуатации, не требующий трудоемкой подготовки образца и сложной настройки условий наблюдения [7].

Характеристики:

- Ускоряющее напряжение - 15 кВ (неизменное).
- Степень увеличения от 20 до 10000. Максимальная просматриваемая область: 3,5мм (квадратная).
- Размер образца - менее 70 мм (диаметр), толщина образца - менее 20 мм.
- Продолжительность периода времени от включения питания микроскопа до перехода к исследованию образцов составляет всего около 3 минут.
- Диапазон перемещений столика: по оси X - 15 мм; по оси Y - 18 мм (перемещение только по осям X и Y). Перемещение столика производится вручную.
- Детектор - высокочувствительный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов.
- Размер запоминаемого кадра - 1280x960, 640x480.
- Вакуумная система: предварительная откачка - диафрагменный насос (1 м³/час); рабочий вакуум - турбомолекулярный насос (30 л/сек).

Микроскоп укомплектован детектором TM 1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца. Химический состав определяется путем измерения энергии рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца. Программное обеспечение спектрометра позволяет идентифицировать пики и предоставить качественную информацию о составе образца, а учет процессов поглощения дает возможность получения количественной информации [7].

2.5 Диэлектрический спектрометр LCRmeter Hioki 3532-50

Для измерения диэлектрической проницаемости образцов сегнетоэлектрических композитов на частоте от 100 кГц до 5 МГц использовался измеритель импеданса LCRmeter HIOKI 3532-50 представленный на рисунке 2:



Рисунок 2 – LCRmeter HIOKI 3532-50 [8]

Технические характеристики прибора:

1. Номинальная частота от 40 Гц до 5 МГц
2. Диапазоны измерений $[Z]$, R , X : от 10 мОм до 200.00 МОм,
3. Угол сдвига фаз: от -180.00° до $+180.00^\circ$,
4. Основная точность: $|Z|$: $\pm 0.08\%$ измеренной величины,
5. Угол сдвига фаз: $\pm 0,05$ [8].

Дополнительные опции:

1. тестовое приспособление (с соединительными кабелями, DC до 5 МГц);
2. термистор датчик температуры (с прямым соединением, DC до 5 МГц);
3. RS-232C интерфейс.

В качестве электродов применялась In-Ga паста. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой тер-

мопарой. Точность измерения температуры составляла 0.1 °С. Исследования проводились в температурном интервале от 50 °С до 180 °С [9].

Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволока, намотанная на латунный корпус печи. Печь представляла собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи 200 Вт, что позволяло проводить измерения до температуры 800 К. Градиент температуры в печи при скорости нагревания 0.1 К/с не превышал 0.1 К/см [9].

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$.

Перед началом диэлектрических измерений были получены электронные фотографии поверхности образцов с помощью растрового электронного микроскопа ТМ-1000 при увеличении в 100 раз. Равномерность распределения частиц включений будет существенно влиять на диэлектрические свойства композита, поэтому необходимо было визуально оценить распределение частиц иодата калия в матрице триглицинсульфата. Из полученного изображения (рисунок 3) можно сделать вывод, что частицы включения иодата калия (белого цвета) достаточно равномерно распределены в матрице частиц триглицинсульфата.

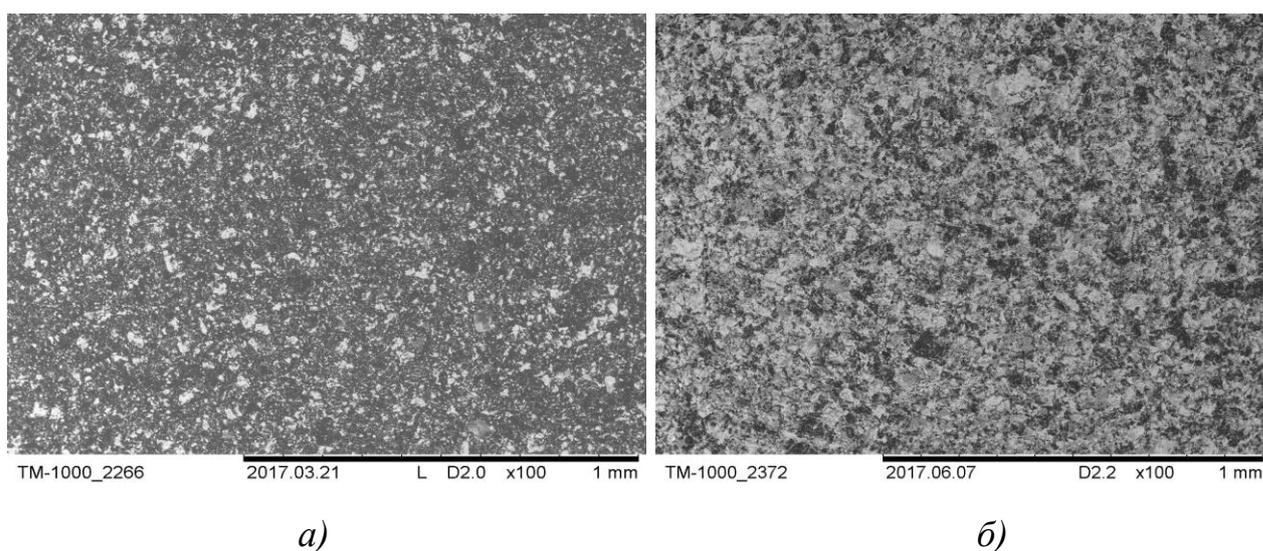


Рисунок 3 – Изображение поверхности образцов композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с объемной долей частиц иодата калия (увеличение $\times 100$): *a)* $x = 0,2$; *б)* $x = 0,4$

Исследования диэлектрических свойств проводились в температурном интервале от 30 °С до 90 °С на частотах 1 МГц, 10 кГц с помощью LCRmeter. Измерения проводились в режиме нагрев – охлаждение. Для фиксации температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара термометра НЮКІ. Точность измерения температуры составляла 0,1 градусов. В качестве электродов использовалась In-Ga-паста.

На рисунках 4 – 6 представлены температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости в цикле нагрев-охлаждение для образцов композита с $x = 0,2; 0,3; 0,4$.

Из представленных графиков следует, что для всех составов композита при нагреве температура фазового перехода в параэлектрическое состояние составляет $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при охлаждении смещается к $51\text{ }^{\circ}\text{C}$. По сравнению с монокристаллом температура при нагреве выросла на 5 градусов, и при охлаждении выросла на 2 градуса.

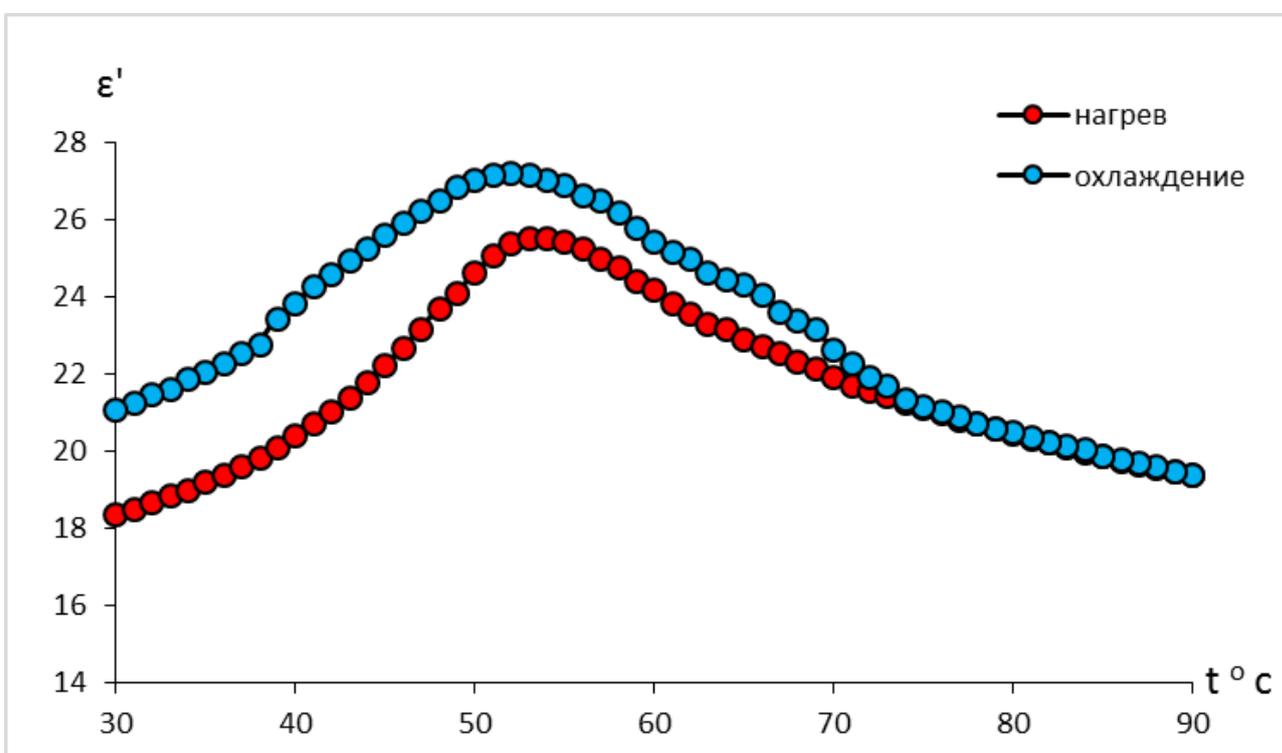


Рисунок 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ с объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,2$) на частоте 10 кГц

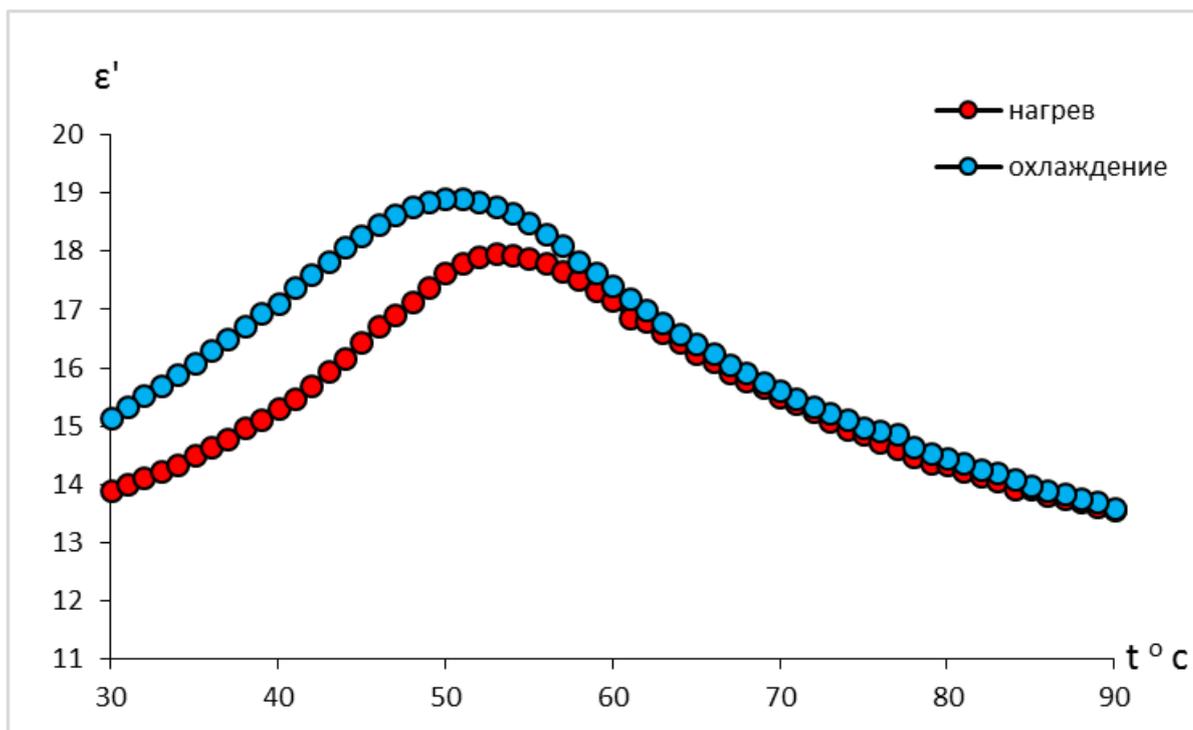


Рисунок 5 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,3$) на частоте 10 кГц

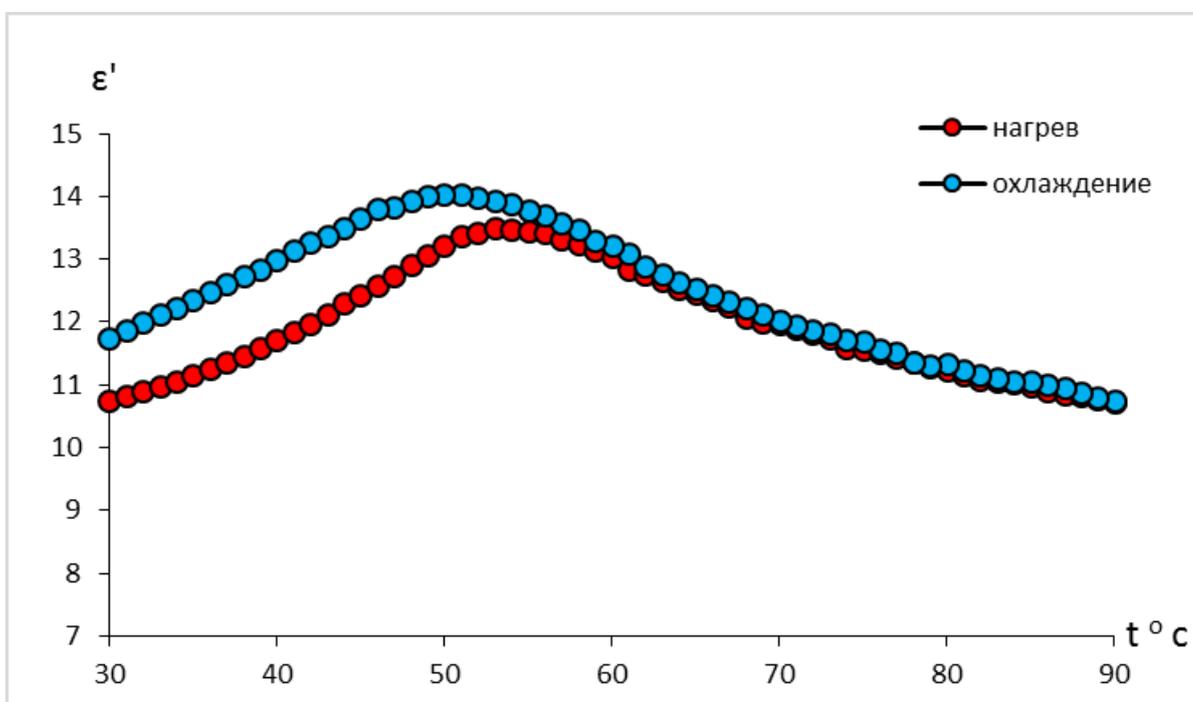


Рисунок 6 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,4$) на частоте 10 кГц

Таким образом, можно сделать вывод о том, что температура фазового перехода TGS в композите как при нагреве, так и при охлаждении изменяется, но не зависит от объемной доли включений частиц иодата калия. При этом значения диэлектрической проницаемости в сегнетофазе при охлаждении выше, чем при нагреве.

Обсудим природу наблюдаемых явлений. Энергия диполь-дипольного взаимодействия между частицами триглицинсульфата и иодата калия будет оказывать влияние на температуру фазового перехода в композите. В зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц эта энергия может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить, что дипольные моменты в частицах TGS ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц KIO_3 , тогда энергия диполь-дипольного взаимодействия и устойчивость сегнетофазы возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя в триглицинсульфате затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольными моментами частиц KIO_3 . Как было показано в работе [10], чем ближе частицы расположены друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале, т.е. стабилизация сегнетоэлектрического состояния должна зависеть от объемной доли включений. В случае композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ эта зависимость отсутствует по следующим причинам. Для сегнетоэлектрических композитов главным фактором, определяющим их свойства является диполь-дипольное взаимодействие, энергия которого зависит в большей степени от значений спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости частиц включений, а для иодата калия они достаточно малы.

Для исследуемых образцов также наблюдается температурный гистерезис, нехарактерный для чистого триглицинсульфата, обладающего сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода. Это может указывать на изменение типа фазового перехода (второго рода \rightarrow первого рода). Аналогичные дан-

ные были получены для композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ [11], в той же работе была описана возможность смены рода перехода в рамках теории Ландау-Гинзбурга.

Объемная доля частиц включений может оказывать влияние и на значения диэлектрической проницаемости композитного материала. Как было показано в [12 и 13], для композитов на основе нитрита натрия увеличение объемной доли включений частиц титаната бария [12] и нитрита калия [13] приводит к гигантскому росту значений диэлектрической проницаемости. На следующем этапе исследовалось влияние включений на диэлектрические свойства композита.

Из представленных на рисунках 7 и 8 температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов композита с разной долей включений в ходе нагрева и охлаждения следует, что с увеличением объемной доли включений значения диэлектрической проницаемости уменьшаются. Это связано с небольшими значениями спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости частиц иодата калия.

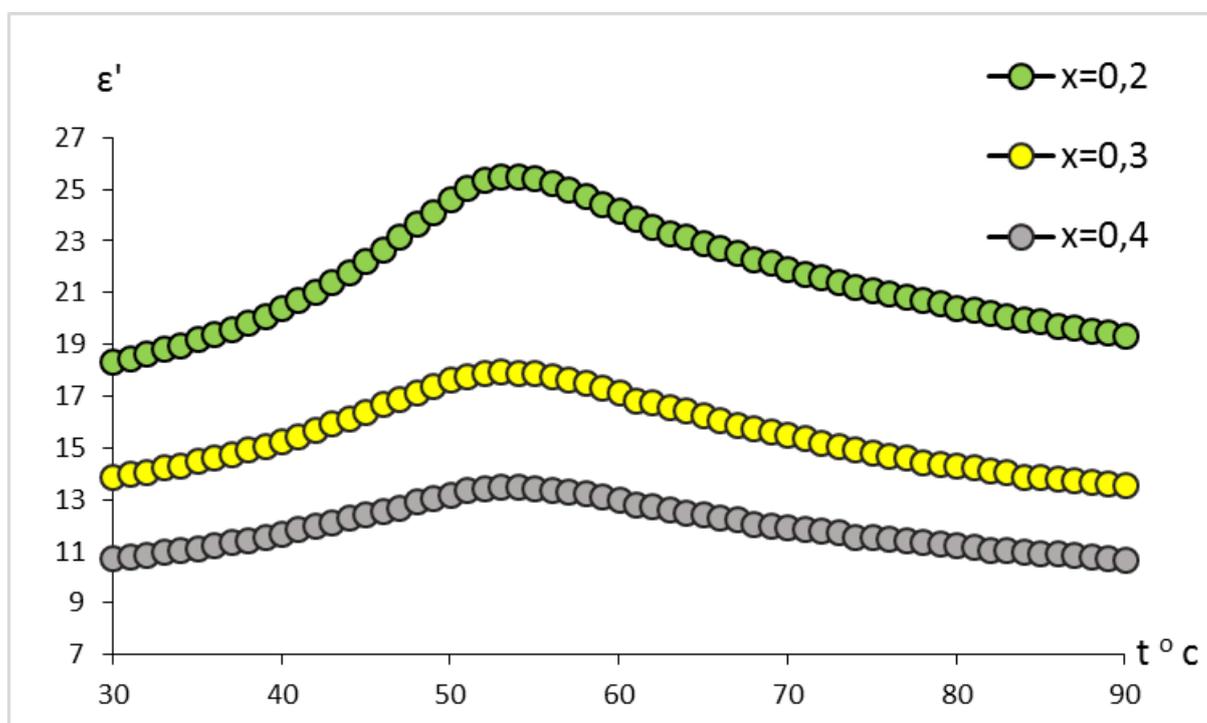


Рисунок 7 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ с различной объемной долей включений частиц иодата калия при нагреве на частоте 10 кГц

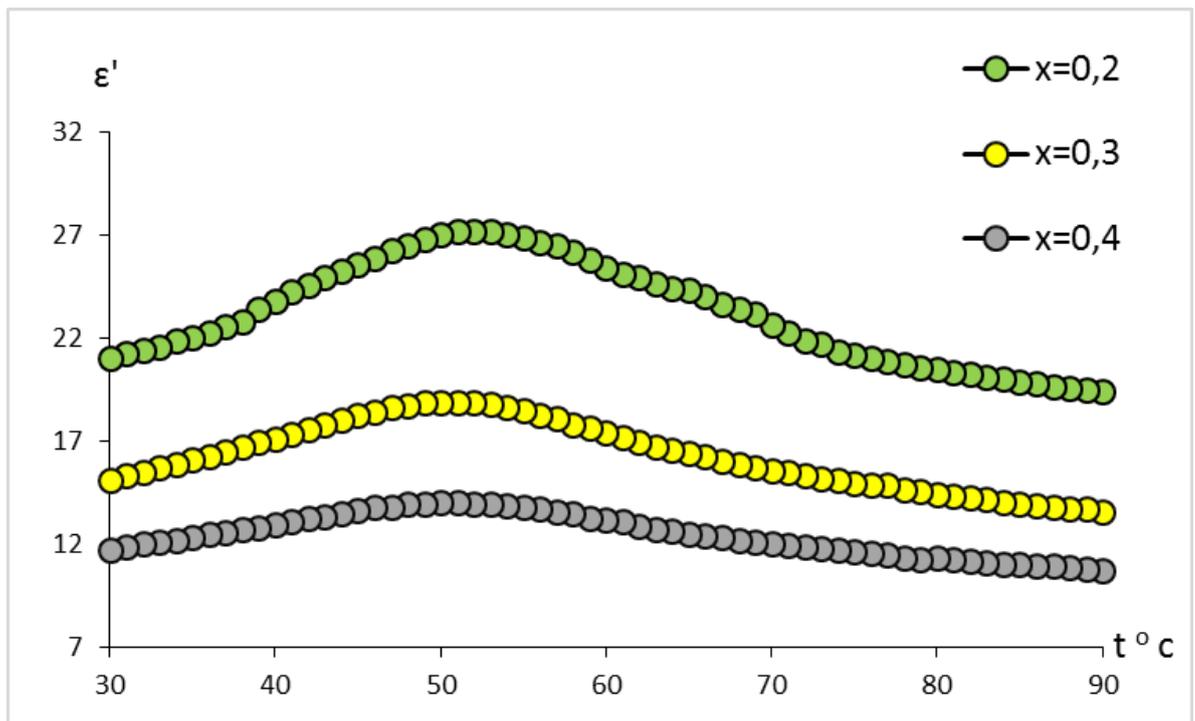


Рисунок 8 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с различной объемной долей включений частиц иодата калия при охлаждении на частоте 10 кГц

Зависимость значений диэлектрической проницаемости от объемной доли включений можно объяснить тем, что композит состоит из сегнетоэлектриков, которые имеют различные диэлектрические свойства. Это может приводить к увеличению значений диэлектрической проницаемости как было показано выше. Для композита $(NaNO_2)_{1-x}/(LiNbO_3)_x$ исследования диэлектрических свойств показали [13], что значения диэлектрической проницаемости могут уменьшаться, если величина спонтанной поляризации и диэлектрическая проницаемость частиц включений малы. В нашем случае значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости частиц иодата калия незначительны и это приводит к уменьшению значений ϵ' с увеличением объемной доли частиц включений в композите

С увеличением объемной доли включений наблюдается размытия максимума, соответствующего фазовому переходу. Размытие максимума диэлектрической проницаемости связано с тем, что с увеличением объемной доли включений в композите его неоднородность становится больше. Это будет влиять на

то, что фазовый переход в композите будет осуществляться постепенно в определенном температурном интервале за счет наличия поверхностных границ. Чем больше этих границ, тем медленнее будет происходить переход в параэлектрическое состояние и максимум будет более размытым.

При исследовании диэлектрических свойств композита на различных частотах наблюдалась низкочастотная дисперсия, характерная для многих сегнетоэлектрических композитов (рисунок 9). Для исследуемого композита эта дисперсия является несущественной по сравнению с другими сегнетоэлектрическими неоднородными системами.

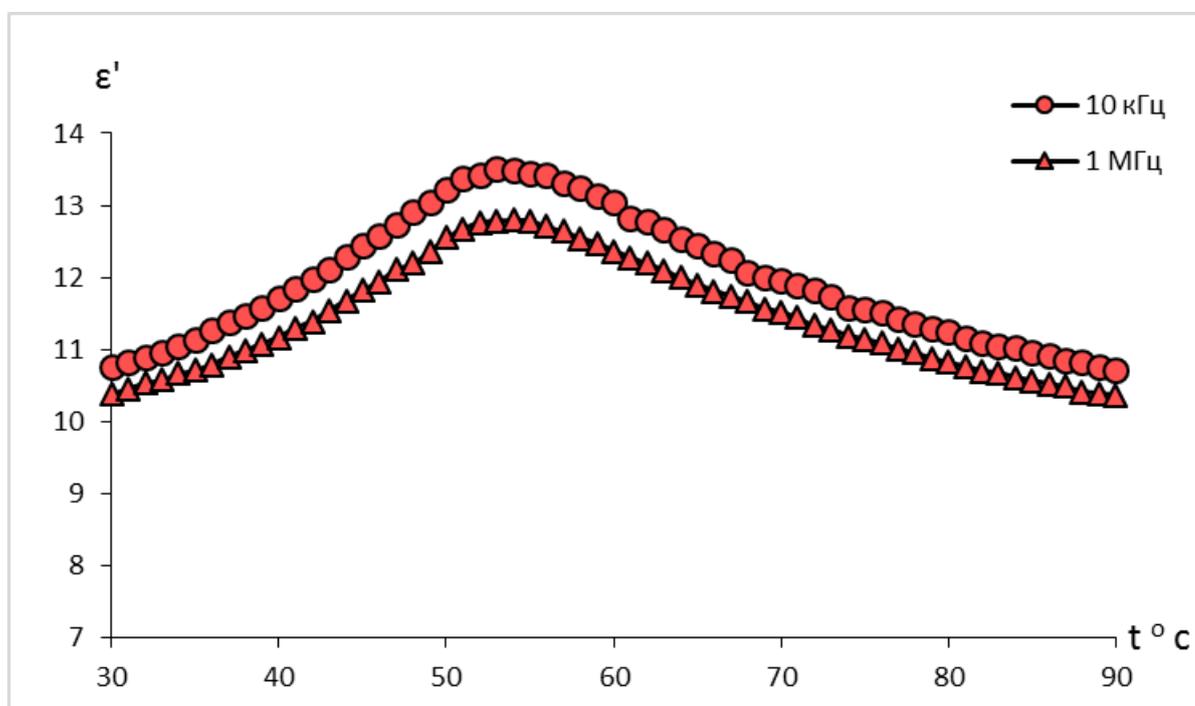


Рисунок 9 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$ с объемной долей включений частиц иодата калия ($x = 0,4$) при нагреве на разных частотах (1 МГц, 10 кГц)

Изложенные выше экспериментальные данные позволяют выделить следующие основные особенности поведения композита $(TGS)_{1-x}/(KIO_3)_x$: эффект взаимодействия увеличивает T_0 при нагревании; сдвиг фазового перехода сопровождается значительным его размытием; на зависимости $\epsilon'(T)$ наблюдается

температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы были получены образцы сегнетоэлектрического композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ с объемной долей включений $x = 0,2; 0,3; 0,4$. Были измерены диэлектрические свойства исследуемых композитов. Проанализировано влияние состава композита на его диэлектрические свойства и температуру фазового перехода.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что для образцов композита $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4$) температура фазового перехода смещается в область более высоких температур при нагреве на 5 градусов, при охлаждении на 2 градуса и не зависит от объемной доли включений.

2. Показано, что для композитов $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{KIO}_3)_x$ с увеличением объемной доли включений с $x = 0,2$ до $x = 0,4$ происходит размытие максимума диэлектрической проницаемости, соответствующего фазовому переходу.

3. Выявлено, что значения диэлектрической проницаемости в исследуемых образцах с увеличением объемной доли включений уменьшаются. Это связано с диэлектрическими параметрами частиц иодата калия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ferroelectrics – Material Aspects: Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011.
2. Ferroelectrics – Applications: Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011.
3. Михайлов, М.М. Сегнетоэлектрические кристаллы / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, Н.В. Дедов // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №3. – С. 45 – 50.
4. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. / Г.А. Смоленский., Н.Н. Крайник., Р.Е. Пасынков., М.С. Шур // Издательство «Наука», Ленинград. – Л., 1971. – 476 с.
5. Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе триглицинсульфата / Е.В. Стукова, В.В. Маслов, С.В. Барышников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2011. – №138. – С. 39 – 45.
6. Стукова, Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Перспективные материалы. – 2011. – №13. – С. 791 – 799.
7. Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-100. Руководство по эксплуатации.
8. LCR-метр НЮКИ 3532-50. Руководство по эксплуатации.
9. Измерители температуры CENTER-300-309. Руководство по эксплуатации. – М., 2005. – 32 с.
10. 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. – N5. – P. 434 – 438.
11. Baryshnikov, S. Dielectric properties of the ferroelectric composite / S. Baryshnikov, E. Stukova, E. Koroleva // Composites: Part B. – 2014. – V. 66. – P. 190–193.

12. Stukova, E.V. Shift of Phase Transitions in a $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{KNO}_2)_x$ Ferroelectric Composite / E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov, E.Yu. Koroleva // Russian Physics Journal. – 2015. – V. 58. – Issue 2. – P. 221-227.

13. Ефимова О.В. Влияние включений частиц ниобата лития на Шацкая, Ю.А. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах / Ю.А. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2010. – №1. – С. 36 – 41.

14. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического композита $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ / О.В Ефимова, Е.В. Стукова // Вестник Амурского государственного университета. – 2015. – Вып.69. – С. 33 – 36.