

Министерство науки и высшего образования 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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова

«06» 07 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нитрата калия и титаната бария

Исполнитель

студент группы 611-об

 15.06.2020 Н.С. Контес
(подпись, дата)

Руководитель

проф., д-р физ.-мат. наук

 18.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

доцент, канд. физ.-мат. наук

 18.06.2020 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Благовещенск 2020

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

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав.кафедрой



Е.В. Стукова

« 16 » 05 2020 г,

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Контеса Никиты Сергеевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе нитрата калия и титаната бария

(утверждена приказом от 30.04.2020 № 810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15.06.2020

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: нитрат калия; титанат бария; метод диэлектрической спектроскопии; метод растровой электронной микроскопии

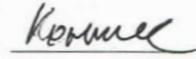
4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): 1) получить образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_x/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,00, 0,05$ и $0,10$ с разными размерами частиц включений: 3 – 5 мкм, 2 мкм, 1 мкм; 2) исследовать образцы методом растровой электронной микроскопии; 3) исследовать диэлектрические свойства полученных образцов; 4) проанализировать влияние объемной доли и размера частиц включений на устойчивость сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композите

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

6. Дата выдачи задания 16.05.2020 г

Руководитель выпускной квалификационной работы: Стукова Елена Владимировна, профессор кафедры физики, д-р физ.-мат. наук, доцент

Задание принял к исполнению (дата): 16.05.2020 г



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 38 с., 11 рисунков, 1 таблицу, 20 источников.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ТИТАНАТ БАРИЯ, НИТРАТ КАЛИЯ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ

В ходе выполнения работы были получены образцы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. Были исследованы методом диэлектрической спектроскопии диэлектрические свойства и проанализировано изменение свойств композитных образцов по сравнению с чистым KNO_3 .

Цель работы – определение зависимости устойчивости сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, входящего в состав композита с частицами включений титаната бария, от объемной доли и размера частиц включений.

По результатам работы 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. Выявлено, что значения диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрической фазы возрастают с увеличением размера частиц.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 6 |
| 1 Изменение сегнетоэлектрического состояния нитрата калия, находящегося в составе различных композитов | 8 |
| 2 Методика получения образцов и методы исследования | 12 |
| 2.1 Свойства исходных компонентов сегнетоэлектрического композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ | 13 |
| 2.2 Методика приготовления образцов | 16 |
| 2.3 Метод растровой электронной микроскопии | 19 |
| 2.4 Метод диэлектрической спектроскопии и описание аппаратуры | 21 |
| 2.5 Методика эксперимента | 24 |
| 3 Исследование диэлектрических свойств композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ | 26 |
| 3.1 Исследование образцов методом РЭМ | 26 |
| 3.2 Исследование влияния объемной доли включений на диэлектрические свойства композита | 28 |
| 3.3 Исследование влияния размеров частиц включений на температурный интервал сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в составе композита | 31 |
| 3.4 Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ | 33 |
| Заключение | 36 |
| Библиографический список | 37 |

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 сверхвысокочастотного (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 решить 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].

Цель работы – определение зависимости устойчивости сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, входящего в состав композита с частицами включений титаната бария, от объемной доли и размера частиц включений.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Получить образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,00, 0,05$ и $0,10$ с разными размерами частиц включений: 3 – 5 мкм, 2 мкм, 1 мкм.

2) Исследовать образцы методом растровой электронной микроскопии.

3) Исследовать диэлектрические свойства полученных образцов.

4) Проанализировать влияние объемной доли и размера частиц включений на устойчивость сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композите.

1 ИЗМЕНЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НИТРАТА КАЛИЯ В СОСТАВЕ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Исследованию диэлектрических свойств сегнетоэлектрических материалов посвящен ряд работ [2– 6].

В работе [2] методом нейтронной дифракции с помощью нейтронного времяпролетного фурье-дифрактометра было проведено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости нитрата калия KNO_3 в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с объёмной долей частиц включений BaTiO_3 $x = 0,25, 0,50$ и $0,53$. Измерения выполнялись в режиме охлаждения, в интервале температур, который включал области фазовых переходов в KNO_3 . Образцы предварительно нагревались до температуры $T = 180$ °С. Предварительный прогрев образцов проводился с целью создания необходимых условий, при которых становится возможным возникновение сегнетоэлектрической фазы.

Было обнаружено, что в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ составов $x = 0,25$ и $0,50$ область температур в которой может существовать сегнетоэлектрическая γ -фаза значительно шире, по сравнению с чистым KNO_3 . Увеличение концентрации частиц включений до 50 % приводит сначала к появлению вклада низкотемпературной параэлектрической α -фазы, а затем и к полному исчезновению γ -фазы при значениях x в диапазоне от $0,50$ до $0,53$. Для состава с $x = 0,53$ сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия при охлаждении наблюдается только при температурах выше 120 °С, т.е. в области, где титанат бария находится в параэлектрической фазе. Информация о микроскопическом механизме, приводящему к этому эффекту, в настоящее время неизвестна, требуется проведение дополнительных исследований.

Исследованию влияния частиц титаната бария, ниобата калия и ниобата лития на сегнетоэлектрические свойства KNO_3 в следующих композитах: $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$ посвящена работа

[3]. Образцы представляли собой таблетки диаметром 12 мм и толщиной от 1 до 2 мм, полученные путём прессования порошков исходных компонентов.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ^* на частоте 2 кГц осуществлялись с помощью цифрового измерителя импеданса LCR-819, измерения на частоте 1 МГц – измерителя импеданса E7-12. На образцы наносились электроды из индий-галлиевой пасты. Исследования проводились в области температур от 200 °С до 20 °С. В качестве эталонных использовались образцы чистого поликристаллического KNO_3 .

Проведённые исследования показали, что в сегнетоэлектрических композитах диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами может приводить к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков. Влияние частиц включений на температурный диапазон, в котором может существовать сегнетофаза для нитрата калия, определяется такими параметрами как концентрация этих частиц, их размер, спонтанная поляризация и величина ϵ^* .

В работе [4] исследовались диэлектрические свойства композитов, полученных из нитрата калия с добавкой малых частиц (30 мкм) BaTiO_3 или LiNbO_3 в соотношении от 5 до 50 объемных процентов. Контроль размера частиц осуществлялся методами электронной микроскопии. Образцы были получены путем тщательного перемешивания и последующего прессования полученной смеси в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 1 мм. Величина диэлектрической проницаемости ϵ^* определялась с помощью цифрового измерителя импеданса E7-12 на частоте 10^6 Гц. Исследования осуществлялись в области температур от 20 °С до 200 °С. Для сравнения полученных результатов использовались образцы поликристаллического нитрата калия.

Исходя из проведенных исследований можно сделать вывод о том, что в композитах на основе сегнетоэлектрических материалов между отдельными компонентами существует электрическое диполь-дипольное взаимодействие, которое может оказывать влияние на сегнетоэлектрические свойства компонентов, которые входят в состав композита.

В работе [5] были исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды третьей гармоники твердых растворов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ ($x = 0,025, 0,050, 0,075, 0,100$) в сравнении с чистым нитратом калия. Образцы $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ получали из водного раствора. Полученный раствор выпаривался при температуре от 120°C до 130°C . Из полученных порошков прессовались образцы в виде таблеток диаметром 1 см и толщиной 1,2 мм. В качестве эталона использовались образцы чистого поликристаллического нитрата калия. Величина диэлектрической проницаемости на частоте 1 МГц определялась с помощью измерителя импеданса E7-12. Измерения проводились в диапазоне температур, в котором возможно наблюдение фазовых переходов в нитрате калия. Т.к. нитрат калия является гигроскопичным материалом, для удаления адсорбированной воды образцы предварительно прогревались в печи, при температуре $T = 120^\circ\text{C}$. Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя синусоидальный генератор с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра.

Было обнаружено расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при охлаждении, которая возрастает с увеличением количества примеси нитрита натрия. Показано, что для твердых растворов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может возникать и при нагреве.

Совместный анализ данных линейных и нелинейных диэлектрических измерений позволил выявить, что для первого цикла нагрев-охлаждение последовательность фазовых переходов в твердых растворах такая же, как и в объемном нитрате калия. Включения нитрита натрия приводят к расширению температурной области существования сегнетофазы. При определенных условиях сегнетоэлектрическая фаза в твердых растворах возникает не только при охлаждении, но и при нагреве. Полученные результаты также свидетельствуют о применимости метода генерации третьей гармоники для контроля полярных свойств твердых сегнетоэлектрических растворов с размытыми фазовыми переходами.

Исследованию диэлектрических свойств и амплитуд третьей гармоники посвящена работа [6]. В качестве образцов использовались спрессованные материалы, состоящие из частиц нитрата калия размером от 200 до 300 мкм с добавлением частиц включений титаната бария в объёмных долях от 5 % до 50 %. Образцы для измерений представляли собой таблетки диаметром 12 мм и толщиной от 1 до 2 мм, полученные прессованием смеси порошков под давлением 7000 кг/см^2 .

Величина диэлектрической проницаемости ϵ^* на частоте 2 кГц, определялась на цифровом измерителе импеданса LCR-819. Для измерений на частоте 1 МГц использовался измеритель импеданса E-712. На образцы наносились электроды на основе индий-галлиевой пасты. Для измерений температуры использовался электронный термометр CENTER-304 с хромель-алюминиевой термопарой. Исследования проводились в интервале температур от $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве эталона использовались образцы поликристаллического нитрата калия.

Влияние частиц включений титаната бария (размером от 2 до 30 мкм) на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ исследовалось при x в диапазоне от 0 до 50 процентов. Было выявлено, что диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами в композитах на основе сегнетоэлектрических материалов может привести к изменениям в свойствах исходных сегнетоэлектриков. При этом диапазон существования сегнетофазы в нитрате калия определяется не только концентрацией частиц включений титаната бария, но и их размерами.

В связи с этим целью работы было исследование диэлектрических свойств композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (с объёмной долей $x = 0,05$ и $x = 0,10$), для сопоставления полученных результатов с имеющимися литературными данными.

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследования были получены образцы композитов, представленные в таблице 1. Исследование диэлектрических свойств композитов осуществлялось методом диэлектрической спектроскопии. Размер частиц включений и равномерность их распределения в композитах контролировались методом растровой электронной спектроскопии. В качестве частиц включений в композитах были использованы частицы титаната бария, которые были получены твердофазным и золь-гель методами, для оценки влияния метода получения частиц на диэлектрические свойства композита.

Таблица 1 – Исследуемые образцы

| № | Образец | Метод получения частиц включений | Размер частиц (мкм) |
|---|---|----------------------------------|---------------------|
| 1 | чистый поликристаллический KNO_3 | | |
| 2 | $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ | золь-гель | 1 |
| 3 | $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ | твёрдофазный | 2 |
| 4 | $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ | золь-гель | 1 |
| 5 | $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ | твёрдофазный | 2 |
| 6 | $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ | стандартная методика | 3 – 5 |
| 7 | $(\text{KNO}_3)_{0,85}/(\text{BaTiO}_3)_{0,15}$ | стандартная методика | 3 – 5 |

Для проведения исследования диэлектрических свойств композитов были получены следующие образцы: чистый поликристаллический KNO_3 (в качестве эталонного); $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (с объёмной долей $x = 0,05$ и $x = 0,10$).

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 и из приготовленной смеси под давлением 7000 кг/см^2 прессовались таблетки диаметром 12 мм и толщиной от 1 до 2 мм.

Частицы титаната бария, полученные твердофазным и золь-гель методами, предоставлены Институтом материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск).

2.1 Свойства исходных компонентов сегнетоэлектрического композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$

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 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ до $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру (α -фаза). При нагреве до температуры $128 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит реконструктивный фазовый переход первого рода в параэлектрическую разупорядоченную кальцитиподобную фазу (β -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре $124 \text{ }^\circ\text{C}$ может произойти переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III, или γ -фазу и только при дальнейшем охлаждении, при $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$, происходит возврат в низкотемпературную фазу II. Необходимым условием появления γ -фазы при атмосферном давлении является предварительный нагрев нитрата калия до температуры не ниже $180 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

Многие сегнетоэлектрики кристаллизуются в структуре типа перовскита, характерной для многих соединений с общей химической формулой ABX_3 , где A и B – катионы, а X – анионы, в соответствии с рисунком 2.1.

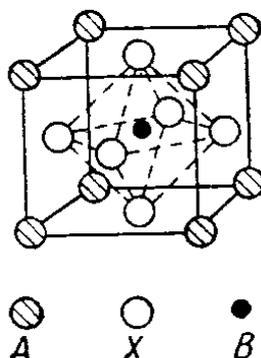


Рисунок 2.1 – Элементарная ячейка кристаллической структуры типа перовскита [8]

Структура типа перовскита построена из октаэдров BX_3 , соединённых между собой вершинами, как показано на рисунке 2.2.

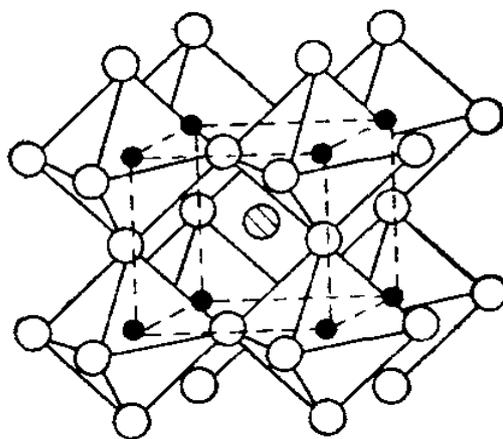


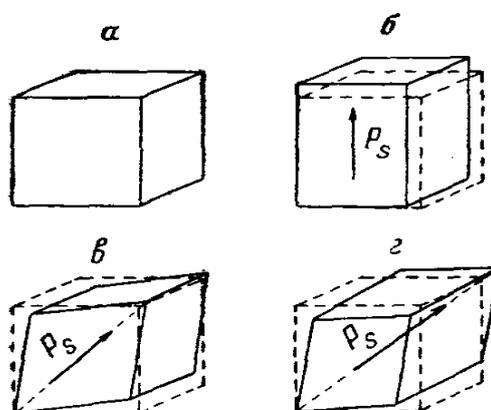
Рисунок 2.2 – Остов из октаэдров кристаллической структуры типа перовскита [8]

Соединение октаэдров происходит таким образом, что по всем трём взаимно-перпендикулярным осям можно выделить прямолинейные друг другу цепочки из октаэдров. Октаэдры соседних цепочек соединяются через свои вершины, в результате чего получают трёхмерный остов из октаэдров. В пространствах между октаэдрами располагаются катионы A . Таким образом, если

катионы В окружены шестью анионами X, то ионы А, занимая центр кубооктаэдра, окружены двенадцатью анионами [8].

Кристаллическая решетка соединений со структурой типа перовскита сегнетоэлектрических соединений в параэлектрическом состоянии и не сегнетоэлектрических имеет во многих случаях кубическую симметрию.

Титанат бария является наиболее изученным сегнетоэлектриком со структурой типа перовскита. Выше температуры Кюри ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) это соединение имеет кубическую решетку. Ниже $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ титанат бария становится тетрагональным. Вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 решётки. Ячейка приобретает моноклинное искажение в соответствии с рисунком 2.3. Вблизи минус $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит переход в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу. В ней спонтанная поляризация направлена вдоль объёмной 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 $T_c = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри.



а) кубическая; б) тетрагональная; в) ромбическая; г) ромбоэдрическая

Рисунок 2.3 – Элементарная ячейка BaTiO₃ в различных фазах [8]

В работе исследовались нитрат калия и титанат бария методом диэлектрической спектроскопии.

2.2 Методика приготовления образцов

Золь-гель метод является одним из устоявшихся синтетических подходов для получения новых металлооксидных наночастиц, а также смешанных оксидных композитов. Этот метод имеет потенциальный контроль над текстурными и поверхностными свойствами материалов. Золь-гель метод в основном проходит в несколько этапов, а именно: гидролиз, конденсация и процесс сушки. Образование оксида металла включает в себя различные последовательные стадии, вначале соответствующий предшественник металла подвергается быстрому гидролизу с образованием раствора гидроксида металла с последующей немедленной конденсацией, которая приводит к образованию трехмерных гелей. Затем полученный гель подвергают процессу сушки, и полученный продукт легко превращают в ксерогель или аэрогель в зависимости от режима сушки. Золь-гель метод может быть классифицирован на два пути, таких как водный золь-гель и неводный золь-гель метод в зависимости от природы используемого растворителя [9].

В водном золь-гель методе кислород необходим для образования оксида металла, который подается водным растворителем. Как правило, ацетаты, нитраты, сульфаты, хлориды и алкоксиды металлов используются в качестве предшественников металлов для этого способа. Однако некоторые трудности связаны с водным золь-гель методом. Ключевые этапы, такие как гидролиз, конденсация и сушка, происходят одновременно в ряде случаев, что приводит к затруднению контроля морфологии частиц. Указанные выше трудности, однако, не влияют на большую часть синтеза оксидов металлов в объеме, но сильно влияют на получение нанооксидов. Поэтому считается, что водный золь-гель метод настоятельно рекомендуется для синтеза объемных оксидов металлов, а не их наноразмерных аналогов.

Неводный или негидролитический золь-гель метод лишен некоторых основных недостатков, обнаруженных в водном золь-гель-методе. В неводном

золь-гель-процессе кислород, необходимый для образования оксида металла, подается из растворителей, таких как спирты, кетоны, альдегиды или предшественники металлов. Кроме того, эти органические растворители не только служат источником кислорода, но также предлагают универсальный инструмент для настройки нескольких ключевых компонентов, таких как морфология, свойства поверхности, размер частиц и состав конечного оксидного материала. Хотя неводный золь-гель подход не так популярен, как водный золь-гель метод; неводный золь-гель процесс показал отличное влияние на производство наноксидов по сравнению с водным золь-гель процессом. Неводный золь-гель путь можно разделить на две важные методологии, а именно подходы, контролируемые сурфактантом и контролируемые растворителем, для получения наночастиц оксида металла. Стратегия, контролируемая поверхностно-активным веществом, включает прямое превращение предшественника металла в соответствующий оксид металла при более высокой температуре в методе горячей инъекции. Этот метод обеспечивает превосходный контроль над формой, ростом и позволяет избежать агломерации частиц [9].

Когда используются твердофазные методы, наноматериалы готовятся в твердом состоянии. Так же, как паровые и жидкие методы, твердофазные методы, такие как механическое измельчение, могут быть использованы для приготовления нанопорошков. Для твердофазных методов характерно использование матрицы в твердом состоянии, преимущественно в виде порошка, фольги или компактного металла. Волокна могут быть непрерывными, дискретными, в виде ткани и жгутов. Для получения композиционного материала используют высокопроизводительные методы обработки давлением. Кроме волокон используются нитевидные кристаллы, полученные осаждением из газовой фазы. Волокна изготавливаются с аморфной (стекловолокно, Si-волокна), композиционной, кристаллической углеродной структурой.

Производственные процессы, отнесенные к твердофазному синтезу или механическому синтезу, включают механическое измельчение, твердофазные реакции, твердофазную фазовую сегрегацию и твердофазный синтез. Метод

твердофазного синтеза технически классифицируется как синтез аэрозольной фазы и включает реакцию между твердыми и газовыми прекурсорами. Этот метод синтеза трудно контролировать, что приводит к агломерации частиц, и поэтому он используется редко [10].

Механическое фрезерование – это самая простая технология производства, которая может быть выполнена с химической реакцией или без неё, в твердом состоянии. При простом механическом фрезеровании переменными, которые определяют характеристики продукта, являются: метод фрезерования (шариковый или истирающий фрезер), приложенная мощность, измельчающая среда (например, шарик из карбида вольфрама), решение для управления процессом (например, толуол), скорость (оборотов в минуту) и время. При механохимическом измельчении химическая реакция сопровождает процесс измельчения для синтеза наночастиц металла, оксида или сложных металлов. Компоненты этого процесса включают материалы-предшественники, например металл, сплав или смеси порошков (оксиды, карбонаты, сульфаты, хлориды, фториды и гидроксиды); соответствующие реагенты, чтобы помочь или завершить твердофазную реакцию для получения желаемого состава наноматериала; модифицирующие поверхность агенты (например, карбоновая кислота или другие кислоты); и растворы для контроля процесса, такие как стеариновая кислота или толуол. Конечные продукты обычно имеют широкое распределение по размерам и переменную форму, содержат примеси и дефекты и, таким образом, в основном используются для нанозернистого сыпучего материала или нанокомпозитов, но не для специального точного применения. Твердотельные реакции также могут проводиться в отсутствие измельчения в высокотемпературных (например, 850 °C) джоулевых печах для синтеза наночастиц или нанопроводов. Как отмечено выше, необходимые компоненты включают материал-предшественник, растворы, способствующие росту наноматериалов, поверхностно-активное вещество, такое как эфир нонилфенола, и раствор для контроля процесса. Материалы-прекурсоры необходимо размолоть и тщательно перемешать, чтобы предотвратить неоднородность в конечном продукте [10].

2.3 Метод растровой электронной микроскопии.

Электронные микроскопы используют те же основные принципы, что и световые микроскопы, но фокусируют пучки электронов, а не фотонов, чтобы увеличить объект.

Растровые электронные микроскопы (РЭМ) состоят из следующих компонентов: источник электронов, термический пистолет, полевая эмиссионная пушка, электромагнитные или электростатические линзы, вакуумная камера, камера для образцов, компьютер с необходимым программным обеспечением, детекторы (один или несколько).

Кроме того, РЭМ требуют стабильного источника питания, вакуума и системы охлаждения, свободного от вибрации пространства и должны быть размещены в зоне, изолирующей прибор от внешних магнитных и электрических полей.

Сканирующий электронный микроскоп предоставляет подробную информацию о поверхности путем отслеживания образца в растровой схеме с помощью электронного луча. Процесс начинается с того, что электронная пушка генерирует пучок электронов вниз по колонне и на ряд электромагнитных линз. Эти линзы представляют собой трубки, обернутые в катушку и называемые соленоидами. Катушки отрегулированы так, чтобы фокусировать падающий электронный пучок на образец; эти регулировки вызывают колебания напряжения, увеличивая или уменьшая скорость, с которой электроны вступают в контакт с поверхностью образца. Оператор, управляющий РЭМ с помощью компьютера может регулировать луч для управления увеличением, а также определять площадь сканируемой поверхности. Луч фокусируется на тумбе, где размещается твердый образец. Большинство образцов требуют некоторой подготовки перед помещением в вакуумную камеру. Кроме того, все образцы должны выдерживать низкое давление внутри вакуумной камеры. Взаимодействие падающих электронов с поверхностью образца определяется скоростью ускорения падающих электронов, которые несут значительные количества кинетической энергии, прежде чем сфокусироваться на образце. Когда падающие электроны всту-

пают в контакт с образцом, высокоэнергетические электроны высвобождаются с поверхности образца. Рассеянные электроны, дают информацию о размере, форме, структуре и составе образца [11].

Различные детекторы используются для анализа определённых типов рассеянных электронов, включая вторичные и обратно рассеянные электроны, а также рентгеновские лучи. Электроны обратного рассеяния – это случайные электроны, отраженные назад; изображения предоставляют данные о композиции, связанные с обнаружением элементов и соединений. Топографическая информация может быть получена с использованием детектора обратного рассеяния. Дифрагированные электроны обратного рассеяния определяют кристаллические структуры, а также ориентацию минералов и микротканей. Рентгеновские лучи, испускаемые с поверхности образца, могут предоставить информацию об элементах и минералах.

РЭМ производит черно-белые изображения. Увеличение изображения может достигать 10 нанометров, интенсивные взаимодействия, происходящие на поверхности образца, обеспечивают большую глубину обзора, более высокое разрешение и, в конечном итоге, более детальную поверхностную картину, чем просвечивающие электронные микроскопы [11].

РЭМ имеют множество применений в ряде научных и отраслевых областей, особенно там, где характеристика твердых материалов выгодна. В дополнение к топографической, морфологической и композиционной информации, сканирующий электронный микроскоп может обнаруживать и анализировать поверхностные трещины, предоставлять информацию о микроструктурах, исследовать поверхностные загрязнения, выявлять пространственные изменения в химическом составе, обеспечивать качественный химический анализ и идентифицировать кристаллические структуры. РЭМ могут быть важным инструментом исследований в таких областях, как естественные науки, биология, медицина и криминалистика, металлургия.

В представленной работе размер частиц включений и их распределение в композите контролировались с помощью сканирующего электронного микро-

скопа Hitachi TM 1000, предназначенного для исследования морфологии и химического состава поверхностей твёрдых образцов. 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. Детектор TM 1000 EDS позволяет определять химические элементы, начиная с натрия. Охлаждение детектора производится ячейкой Пельтье.

2.4 Метод диэлектрической спектроскопии и описание аппаратуры

Диэлектрическая спектроскопия или импедансная спектроскопия, часто используется для изучения отклика образца, на который воздействует электрическое поле фиксированной или изменяющейся частоты. Диэлектрическая спектроскопия описывает диэлектрические свойства материала как функцию частоты. Радио- и микроволновые частотные области электромагнитного спектра были успешно созданы для взаимодействия с материалами с целью изучения поведения молекул. Взаимодействие приложенных переменных электрических полей с диполями, обладающими переориентационной подвижностью в материалах, также можно описать с помощью метода диэлектрической спектроскопии. Диэлектрическая спектроскопия является универсальным и мощным инструментом для изучения мягкой материи, принцип которого в основном заключается в определении частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости материала. Данный метод позволяет получить информацию о молекулярной динамике, а также о важных параметрах материала, таких как статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ) и электропроводность постоянного тока (σ). Метод диэлектрической спектроскопии имеет дело с током и напряжением (амплитудой и фазой системы переменного тока) и также используется для оценки диэлектрических свойств, таких как диэлектри-

ческая проницаемость (ϵ'), и диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$). Данный метод позволяет работать в очень низких частотных диапазонах (мкГц), где полезно знать состояние различных интерфейсов, существующих между изоляционными компонентами, вплоть до очень высоких частот (ТГц) [12].

Действительная часть диэлектрической проницаемости (ϵ') и мнимая часть диэлектрической проницаемости (ϵ'') или коэффициент потерь ($\text{tg } \delta$), подвергнутые переменному синусоидальному напряжению питания, могут быть определены из следующих уравнений:

$$\epsilon' = \frac{dC_p}{A\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{\omega R_p C_p}, \quad (2)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме;

d – толщина материала образца;

A – площадь электрода;

ω – угловая частота;

C_p – ёмкость;

R_p – сопротивление.

На низкой частоте статическая (постоянная) проводимость может быть извлечена из измерений проводимости переменного тока по формуле:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega\epsilon_0 \epsilon''(\omega) = \sigma_{dc} + K \omega^n, \quad (3)$$

где K представляет эмпирический параметр;

n – высокочастотный наклон проводимости переменного тока в диапазоне от 0 до 1.

Также можно выявить динамические изменения диэлектрической проницаемости и частоты сканирования. Метод может предоставить огромное коли-

чество информации о структуре вещества, смещении ионов, искажении валентного облака, смещении дефектов, ориентации электрического момента и состояния локального пространственного заряда.

Диэлектрические исследования в основном выполняются по следующим двум причинам. Во-первых, полученные данные предоставляют подробную информацию об электрических свойствах образцов, которая дает теоретическую информацию, а также имеет практическое применение в электронной промышленности, в частности, в разработке полупроводниковых приборов, а также в характеристике изоляторов. Во-вторых, этот метод служит аналитическим инструментом, с помощью которого полученные диэлектрические данные могут быть связаны с другими свойствами, такими как изменения морфологии геля или кристалла. Метод диэлектрической спектроскопии может быть использован для измерения важных параметров, таких как комплексное сопротивление, проводимость переменного тока и диэлектрическая релаксация. Емкость и тангенс угла потерь ($\text{tg } \delta$) или проводимости при различных температурах в частотном диапазоне могут быть измерены с использованием спектроскопии импеданса переменного тока. Можно рассчитать четыре комплексные диэлектрические функции, используя измеренные значения емкости и $\text{tg } \delta$, а именно импеданс (Z), электрический модуль (M), диэлектрическую проницаемость (ϵ) и адмиттанс (Y).

Активные диэлектрики, как правило, исследуются в переменных электрических полях. Поэтому важной является информация о том, как проявляются различные механизмы поглощения электромагнитной энергии в динамическом режиме. Динамические свойства упругой и тепловой поляризации различны. Механизмы диэлектрических потерь различаются, т.к. в одном случае дисперсия диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ имеет резонансный характер и имеет максимум и минимум в зависимости $\epsilon'(\omega)$, а в другом – релаксационный характер, характеризующийся пологим снижением $\epsilon'(\omega)$ в области дисперсии. В обоих случаях в области дисперсии наблюдается максимум диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$. Диэлектрические потери, обуславливающие превращение части

электрической энергии в тепловую, являются важным физическим параметром диэлектрика. Величина потерь, а также их зависимость от частоты и температуры свидетельствуют о тех или иных особенностях механизма поляризации. Диэлектрические потери, как правило, изменяются при введении в диэлектрик различных примесей. В твердых диэлектриках в зависимости от процентного содержания примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки и сотни раз, тогда как изменение диэлектрической проницаемости может оказаться сравнительно небольшим. Таким образом, диэлектрические потери являются индикатором изменения структуры диэлектрика. Исследование диэлектрических потерь и их зависимости от структурных дефектов диэлектрика и различных внешних факторов (температуры, напряженности электрического поля и др.) представляет значительный интерес для решения различных технических задач [12].

В данной работе исследование диэлектрических свойств композитов проводилось на измерителе LCR-meter НЮКИ 3532 – 50. Измеритель импеданса НЮКИ обладает верхней границей частотного диапазона 5 МГц, что позволяет выполнить все необходимые исследования в настоящей работе. Установка обладает следующими особенностями:

- 1) Точность $\pm 0,05$ % с широким диапазоном измерений.
- 2) Встроенный низкоимпедансный высокоточный режим.
- 3) Проверка частоты развертки.
- 4) Сенсорный экран с интуитивно понятным управлением.

2.5 Методика эксперимента

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

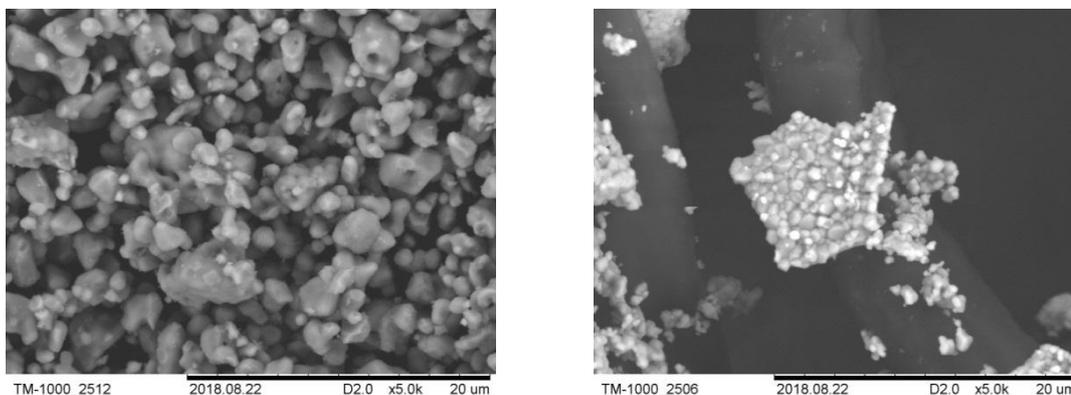
Размер частиц включений и равномерность их распределения в композите контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

В качестве частиц включений в композитах были использованы частицы титаната бария, полученные твердофазным методом, золь-гель методом и поликристаллические частицы, полученные по стандартной методике.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА (KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x

3.1 Исследование образцов методом РЭМ

Перед началом формирования образцов были исследованы частицы титаната бария методом растровой электронной микроскопии с помощью микроскопа Hitachi TM-1000. На рисунке 3.1 представлены электронные фотографии частиц титаната бария, синтезированные разными методами. Из полученных изображений был определён средний размер частиц. Частицы титаната бария, полученные золь-гель методом, имеют средний размер ~ 1 мкм, частицы, полученные твердофазным методом, ~ 2 мкм.



а)

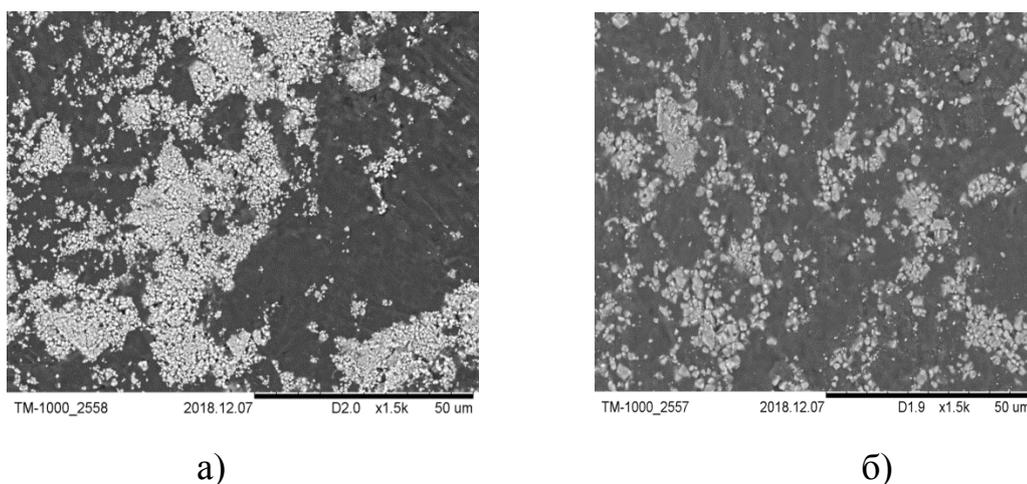
б)

а) частицы, полученные твердофазным методом; б) частицы, полученные золь-гель методом

Рисунок 3.1 – Электронное изображение частиц титаната бария при увеличении в 5000 раз

На следующем этапе были получены электронные фотографии композитов (KNO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x. На рисунке 3.2 представлены электронные фотографии сегнетоэлектрического композита (KNO_3)_{0,9}/(BaTiO_3)_{0,1} с включениями частиц титаната бария, полученными различными методами. Из данных фотографий можно сделать вывод о том, что распределение частиц титаната бария в нитрате калия при одном и том же составе различается. Необходимо выяснить, каким

образом данный факт отразится на эффективных диэлектрических свойствах композита.



а) образец композита с частицами титаната бария, полученными методом золь-гель, б) композита с частицами титаната бария, полученными твёрдофазным методом

Рисунок 3.2 – Электронное изображение композита $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$, при увеличении в 1500 раз

На следующем этапе были исследованы диэлектрические свойства чистого поликристаллического образца KNO_3 , который использовался в качестве эталонного. Согласно литературным данным сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия является метастабильной и температурный интервал ее существования зависит от многих факторов, поэтому для повышения точности результатов было необходимо экспериментально определить область существования сегнетофазы поликристаллического образца нитрата калия, из которого в последующем получали композиты. На рисунке 3.3 показаны температурные зависимости диэлектрических свойств образца чистого нитрата калия. Из представленных зависимостей следует, что при нагреве до $T = 120^\circ\text{C}$ наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости, которое нехарактерно для чистого нитрата калия. Данный факт можно объяснить наличием в образце воды, так как KNO_3 является гигроскопичным. В ходе охлаждения при температурах 122°C и 107°C наблюдаются фазовые переходы, соответствующие сегнетоэлектрическому состоянию в этом температурном интервале (15°C).

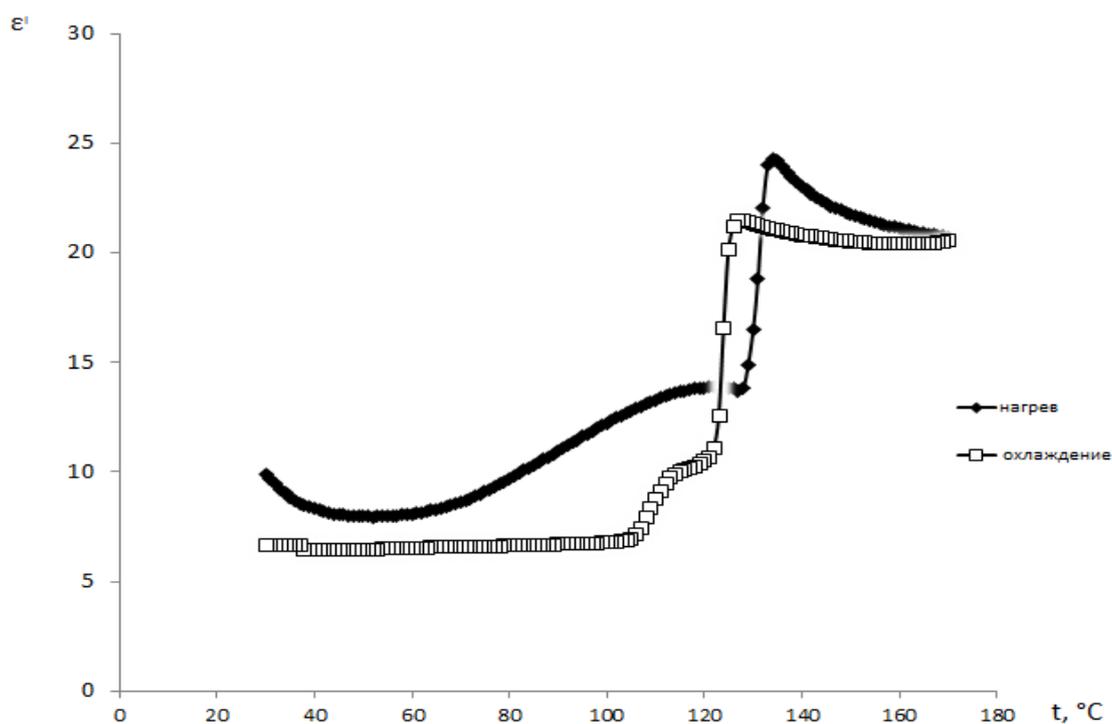


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического KNO_3 на частоте 100 кГц

3.2 Исследование влияния объемной доли включений на диэлектрические свойства композита

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

На рисунке 3.4 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 градусов, в образцах композитов этот интервал увеличивается: для $x = 0,05$ – до 22 градусов; для $x = 0,10$ – до 42 градусов.

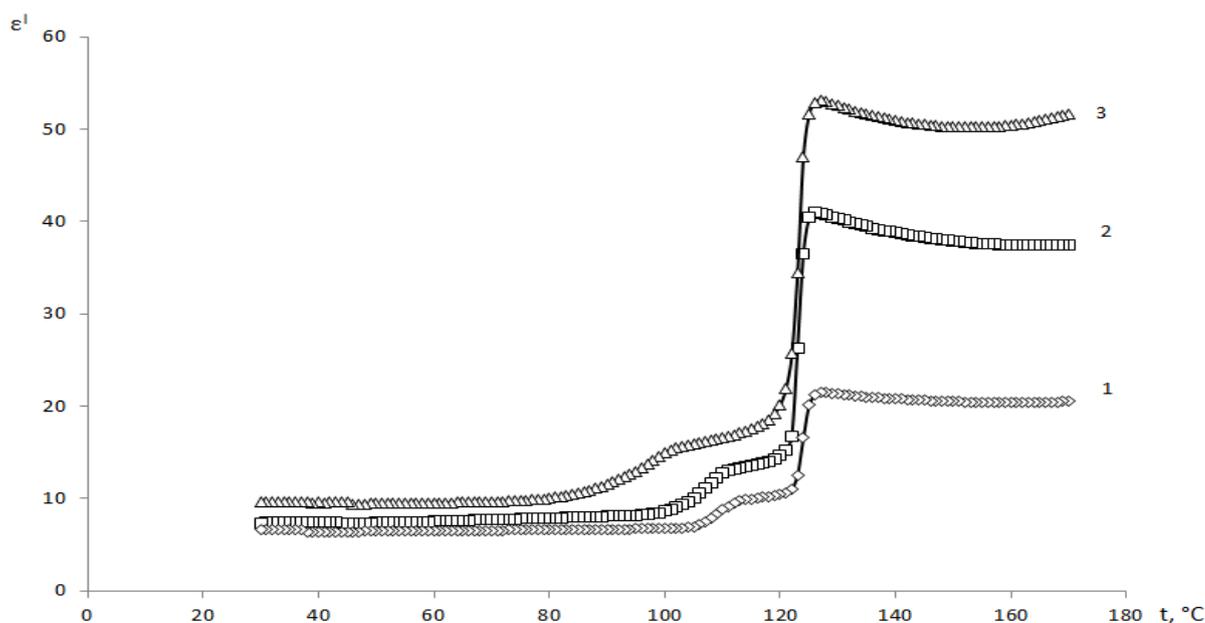


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (частицы включений получены твердофазным методом) на частоте 100 кГц: 1) $x = 0,00$; 2) $x = 0,05$; 3) $x = 0,10$

Аналогичные исследования были проведены для образцов композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с включениями частиц BaTiO_3 , полученными золь-гель методом (рисунок 3.5). В образце $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ фазовые переходы, соответствующие сегнетоэлектрическому состоянию, наблюдаются в интервале температур от 123 °С до 101 °С, тогда как для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ сегнетоэлектрическая фаза находится в интервале температур от 123 °С до 95 °С. При сравнении с чистым нитратом калия, у которого температурный интервал сегнетоэлектрического состояния составляет 15 градусов, в образце композита этот интервал увеличивается: для $x = 0,05$ – до 22 градусов; для $x = 0,10$ – до 28 градусов. При этом в обоих случаях происходит смещение начала перехода примерно на 1 градус выше по температуре.

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы о влиянии объемной доли включений на сегнетоэлектрическое состояние нитрата калия в композите:

1) с увеличением объемной доли частиц включений титаната бария в композитах происходит расширение температурного интервала существования

сегнетофазы в нитрате калия и увеличение значений диэлектрической проницаемости образцов;

2) величина расширения сегнетоэлектрического состояния нитрата калия зависит не только от объемной доли включений, но и от размера частиц включений, который зависит от метода получения этих частиц.

Таким образом, сегнетоэлектрические свойства композита определяются не только объемной долей частиц включений, но и их размером.

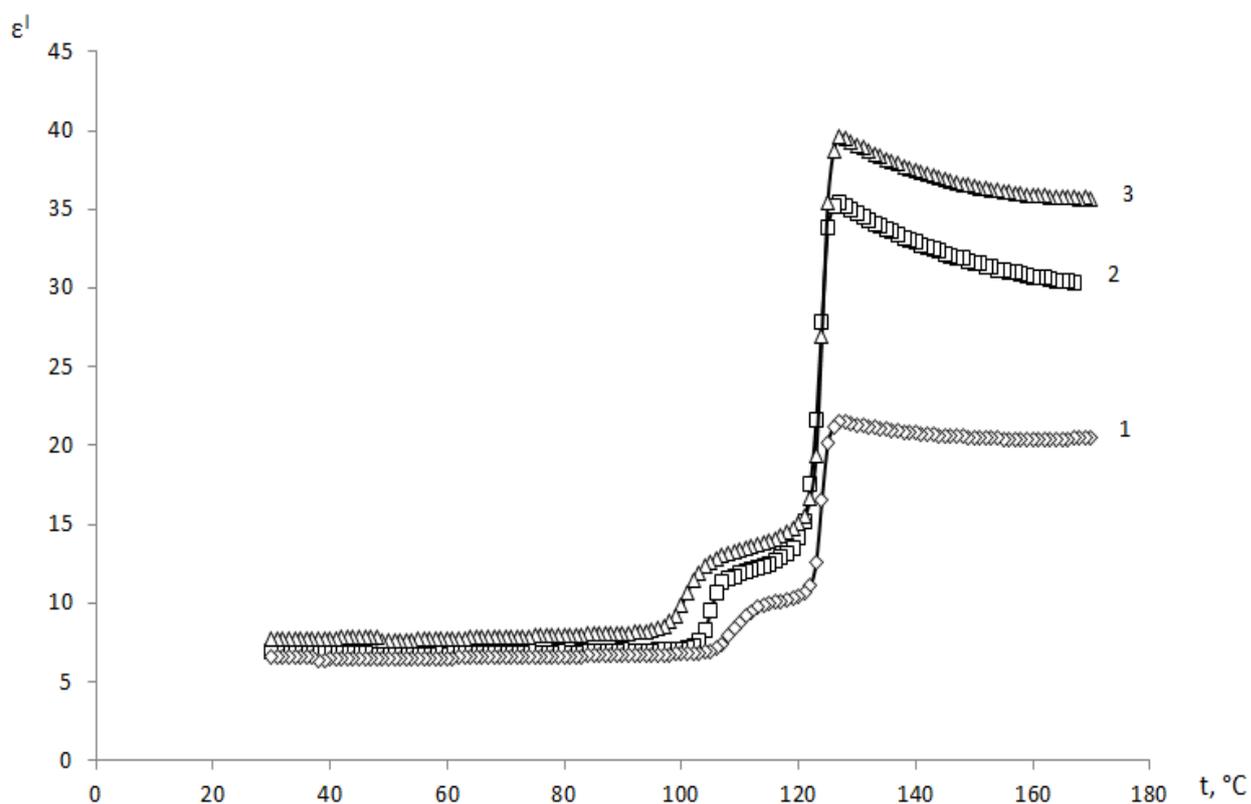


Рисунок 3.5 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (частицы включений получены золь-гель методом) на частоте 100 кГц: 1) $x = 0,00$; 2) $x = 0,05$; 3) $x = 0,10$

3.3 Исследование влияния размеров частиц включений на температурный интервал сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в составе композита

На основании полученных результатов, описанных выше, необходимо было исследовать влияние размера частиц титаната бария на расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в нитрате

калия. Размер частиц включений зависит от метода синтеза этих частиц. Для проведения исследований были использованы так же 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 рисунке 3.6 представлены температурные зависимости ϵ' композитных образцов $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ в сравнении с чистым поликристаллическим нитратом калия. 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 градуса сегнетоэлектрическая фаза находится в температурном интервале от 122 °С до 100 °С. Температурный интервал сегнетофазы для образца $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ЗГМ тоже составляет 22 градуса, но смещается на 1 градус выше по температуре.

При увеличении объемной доли включений в композит до $x = 0,10$ наблюдается другая картина. Из рисунка 3.7 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 градуса, а для образца $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ЗГМ этот интервал составляет 28 градусов.

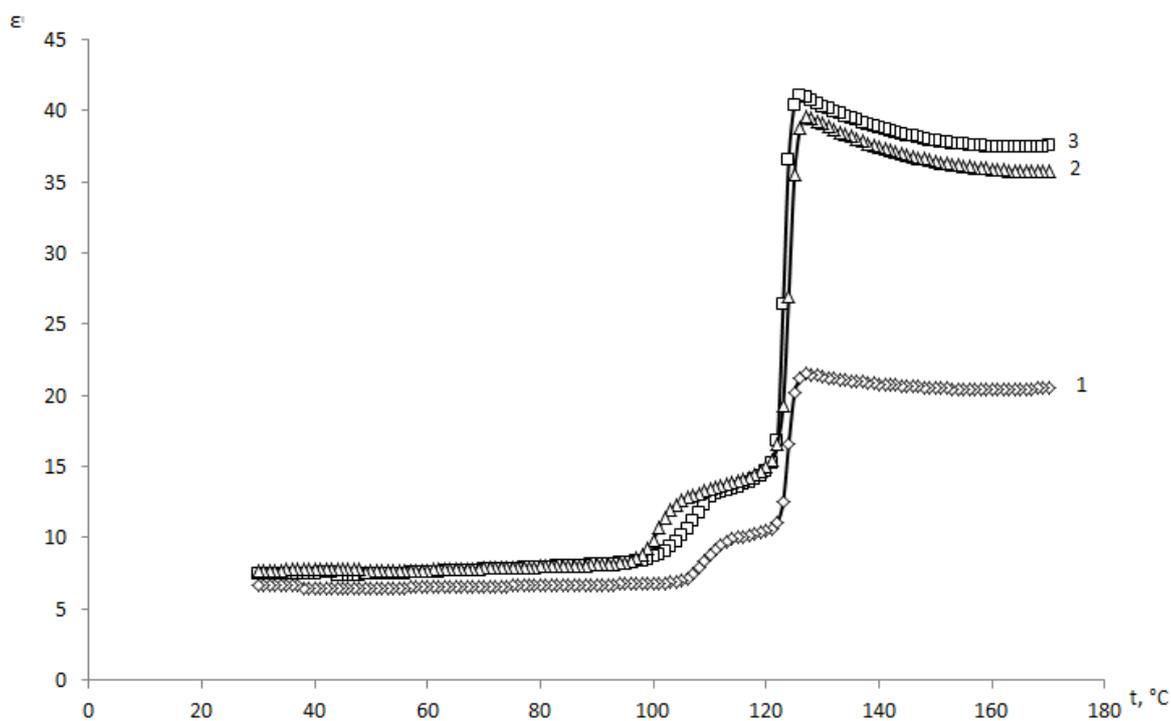


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ с частицами включений ЗГМ (2), с частицами включений ТФМ (3) на частоте 100 кГц

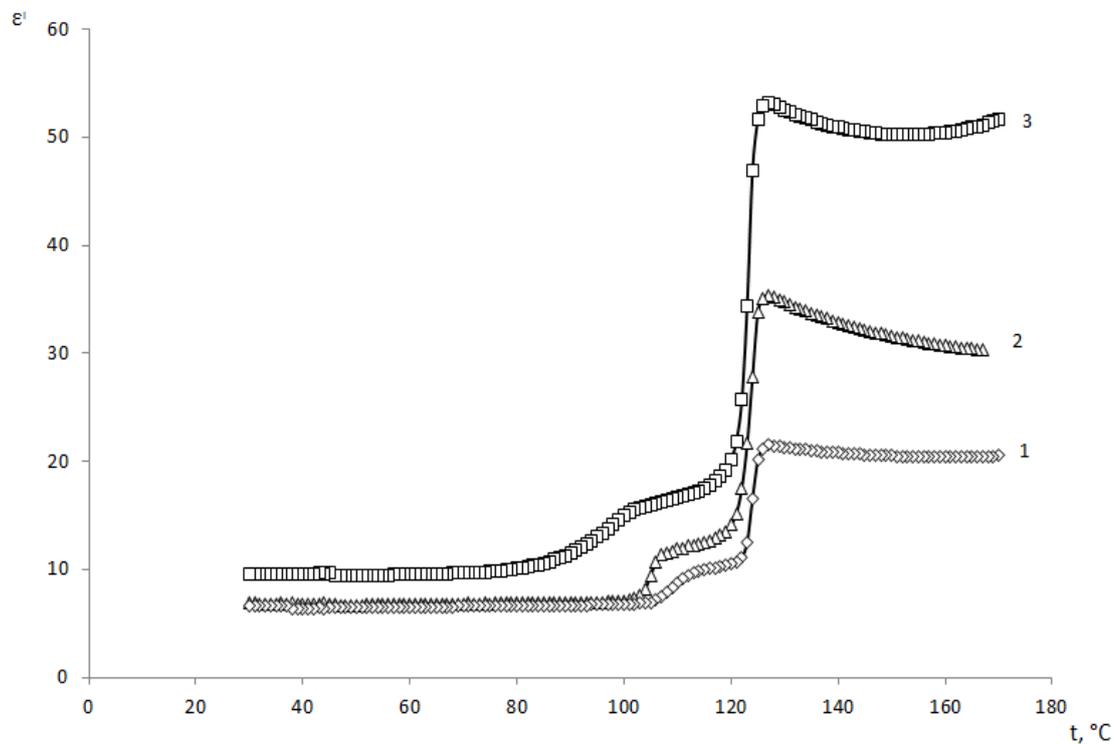


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ с частицами включений ЗГМ (2), с частицами включений ТФМ (3) на частоте 100 кГц

Таким образом, размер частиц включений будет оказывать влияние на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композите $(\text{KNO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$. 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.

3.4 Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$

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 рисунке 3.8 проведены зависимости диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ в сравнении с чистым нитратом калия. Из сравнения этих зависимостей следует, что для образца композита с поликристаллическими частицами включений BaTiO_3 , размер которых составляет 3 – 5 мкм, что в разы больше других частиц включений, сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия стабильна существует в области температур от 123 °С до 91 °С, что составляет 32 градуса и на 10 градусов 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.

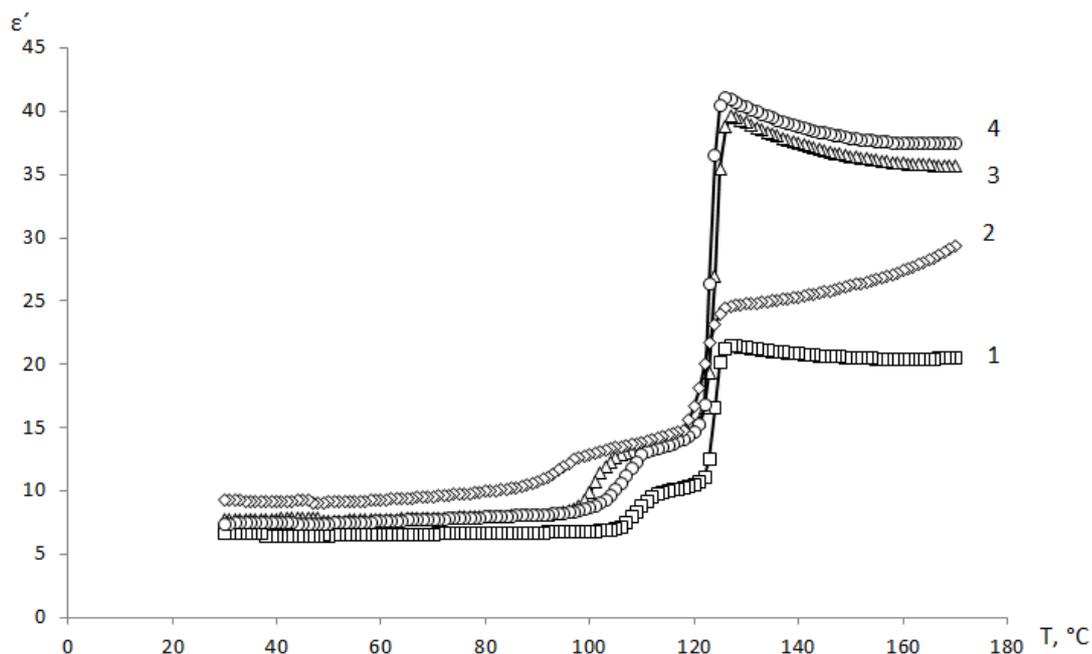


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов чистого KNO_3 (1) и композита $(\text{KNO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$: с размером частиц 3 –5 мкм (2); с размером частиц 1 мкм (3); с размером частиц 2 мкм (4) на частоте 100 кГц

Проанализируем наблюдаемые нами физические явления. В образцах сегнетоэлектрических композитов определяющим фактором будет являться энергия диполь-дипольного взаимодействия между частицами компонентов композита ΔF_{dd} . Вклад в энергию будут давать дипольные моменты частиц композита. Величина энергии будет определяться расположением и ориентацией этих дипольных моментов. Если сделать предположение, исходя из общефизических соображений, о том, что в частицах нитрата калия дипольные моменты будут ориентированы таким образом, чтобы поле, создаваемое частицами титаната бария, было скомпенсировано. В этом случае энергия диполь-дипольного взаимодействия в композите будет величиной положительной, в результате чего сегнетоэлектрической состояние нитрата калия будет более устойчивым, т.е. температурный интервал сегнетоэлектрического состояния будет увеличиваться. Данный факт объясняется тем, что для осуществления 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 и, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения бакалаврской работы были получены образцы 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. Частицы включений титаната бария и композитные образцы были исследованы методом растровой электронной микроскопии. Диэлектрические свойства полученных образцов исследованы методом диэлектрической спектроскопии и проведен анализ изменений свойств композитов по сравнению с чистым нитратом натрия.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- 1) показано, что устойчивость сегнетоэлектрического состояния нитрата калия растет с увеличением объемной доли включений;
- 2) установлено, что на устойчивость сегнетофазы нитрата калия в композите также оказывает влияние размер частиц включений, чем больше размер, тем более устойчива сегнетофаза;
- 3) выявлено, что значения диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрической фазы возрастают с увеличением размера частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: наука, 1996. – 301 с.
- 2 Стукова, Е.В. Изменение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы в композитах на основе нитрата калия / Е.В. Стукова, А.Д. Лукьянченко. – Санкт-Петербург: Физико-математические науки, 2016. – 9 с.
- 3 Стукова, Е.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе $(\text{KNO}_3)/(\text{BaTiO}_3)$ и $(\text{KNO}_3)/(\text{LiNbO}_3)$ / Е. В. Стукова, В. В. Маслов, С. В. Барышников. – Благовещенск: Физика, 2015. – 7 с.
- 4 Милинский А.Ю. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в твердых растворах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ / А.Ю. Милинский, Ю.О. Иванюк, С.В. Барышников. – Благовещенский государственный педагогический университет: Физика и электроника, 2012. – 7 с.
- 5 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.
- 6 Стукова, Е.В. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в его сегнетоэлектрических композитах с титанатом бария / О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, Е.В. Стукова. – Санкт-Петербург: Физико-математические науки, 2017. – 8 с.
- 7 Головков, Б.Ю. Калий в прошлом, настоящем и будущем / Б.Ю. Головков, А.Г. Ломакин. – Санкт-Петербург: ИПК «НП-Принт», 2001. – 180 с.
- 8 Ржанов, А.В. Титанат бария – новый сегнетоэлектрик /А.В. Ржанов. – М.: Август, 1949. – 488 с.
- 9 Brinker C. J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – Academic Press, 1990. – 908 p.
- 10 Бабаев, Е.В. Твердофазный синтез для начинающих / Е.В. Бабаев – М.: Август, 2009. – 72 с.

- 11 Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. 303 с.
- 12 Гусев, Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии / Ю.А. Гусев. – Казань: Физический факультет Казанского государственного университета, 2008. – 122 с.
- 13 Поплавко, Ю.М. Физика активных диэлектриков / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И. П. Раевский. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2009. – 340 с.
- 14 Тялина, Л.Н. Новые композиционные материалы / Л.Н. Тялина, А.М. Минаев – М.: ГОУ ВПО ТГТУ, 2011. – 82 с.
- 15 Стукова, Е.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ / Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – №2. – С. 22 – 27.
- 16 Кербер, М.Л. Композиционные материалы / Соросовский Образовательный Журнал, 1999. – 54 с.
- 17 Струков, Б.А. Сегнетоэлектричество / Б.А. Струков – М.: Наука, 1979. – 92 с.
- 18 Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф.Иона, Д. Ширане. – М.: Мир, 1984. – 277 с.
- 19 Свирская, С.Н. Пьезокерамическое материаловедение: учебное пособие / С.Н. Свирская – Ростов-на-Дону, 2009. – 82 с.
- 20 Хуберт, А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах / А. Хуберт – М.: Мир, 1977. – 306 с.