


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 03.04.01 – Прикладная математика и физика
Направленность (профиль) образовательной программы Физика твердого тела

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
 Е.В. Стукова
« 06 » 07 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Влияние частиц титаната бария на сегнетоэлектрические свойства
мультиферроика оксида меди

Исполнитель
студент группы 814-ом

 А. Жежель
(подпись, дата)

Руководитель
проф., д-р физ.-мат. наук

 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Руководитель научного
содержания программы
магистратуры

 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Рецензент

 С.В. Барышников
(подпись, дата)

Благовещенск 2020

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

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 21 » 05 2020 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Жежель Станислава Анатольевича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Влияние частиц титаната бария на сегнетоэлектрические свойства мультиферроика оксида меди (утверждено приказом от 30.04.2020 №_810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15 июня 2020 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: сегнетоэлектрические композиты $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ и $0,2$, метод диэлектрической спектроскопии, температурно-частотные зависимости диэлектрических и проводящих характеристик композитов.

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): получить образцы композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ и $0,2$; измерить диэлектрические и проводящие характеристики исследуемых образцов; сделать качественную оценку изменения энергии активации; проанализировать взаимное влияние компонентов в исследуемых композитах.

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

6. Консультанты по курсовой работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 21 мая 2020 г.

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

Задание принял к исполнению (дата): 21 мая 2020 г.



(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 42 с., 23 рисунка, 28 источников.

МУЛЬТИФЕРРОИК, ОКСИД МЕДИ, ТИТАНАТ БАРИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ПРОВОДИМОСТЬ, КОМПОЗИТ, ТЕМПЕРАТУРА КЮРИ, ТЕМПЕРАТУРА НЕЕЛЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Цель работы – выявление влияния включений титаната бария на диэлектрические и проводящие свойства оксида меди в композите $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.

В ходе выполнения работы были получены образцы композитов $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ и $(\text{CuO})_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ и исследованы в широком диапазоне частот методом диэлектрической спектроскопии, проведен анализ влияния частиц титаната бария, включенных в композит, на диэлектрические и проводящие свойства, температуры фазовых переходов в оксиде меди. Установлено, что в исследуемых композитах происходит расширение температурного интервала сегнетофазы оксида меди, с увеличением объемной доли включений частиц титаната бария происходит дальнейшая стабилизация сегнетофазы оксида меди. Показано, что увеличение объемной доли включений частиц титаната бария приводит к росту значений диэлектрической проницаемости композита за счет вклада межслоевой поляризации, что характерно для многих сегнетоэлектрических неоднородных систем. Выявлено понижение температуры фазового перехода в титанате бария в составе композита при $x = 0,2$. Выполнена качественная оценка значений энергии активации композитов и показана ее зависимость от объемной доли включений.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Мультиферроики и их свойства. Особенности свойств исходных компонентов композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$	7
1.1 Особенности свойств мультиферроиков	7
1.2 Структура и свойства оксида меди	9
1.3 Структура и свойства титаната бария	10
1.4 Современные исследования свойств оксида меди и композитов с включениями частиц титаната бария	12
2 Методика получения и исследования образцов	21
2.1 Получение образцов	21
2.2 Метод диэлектрической спектроскопии	21
2.3 Широкополосный диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS-80	26
3. Исследование композитов на основе оксида меди и титаната бария	27
3.1 Исследование диэлектрических свойств композитов	27
3.2 Исследование проводящих свойств композитных образцов	31
3.3 Обсуждение полученных экспериментальных результатов	36
Заключение	39
Библиографический список	40

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует значительный интерес к исследованию свойств мультиферроиков, которые обладают двумя типами упорядочения – ферромагнитным и сегнетоэлектрическим. Это связано с широким спектром их практического применения для создания устройств с изменяемыми емкостями, электропроводности и магнитоэлектрических коэффициентами, например, качестве запоминающих устройств с множественными состояниями, в которых данные хранятся в виде электрической и магнитной поляризации [1 – 3].

Исследования свойств мультиферроиков связаны в первую очередь с изучением классического магнитоэлектрического механизма вследствие взаимодействия сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка [4, 5].

Также имеется ряд исследований, посвященных механизму неоднородного магнитоэлектрического взаимодействия [6], учет которого важен при наличии магнитной неоднородности. С другой стороны, все более актуальной становится проблема разработки и исследования активных материалов, которыми можно управлять с помощью внешних воздействий, включать их в состав различных гетерогенных структур, в частности в композиции с сегнетоэлектриками. Например, в работе [7] исследовались электрические свойства композита $(\text{BaTiO}_3)_x/(\text{CuO})_{1-x}$ и было показано, что при определенных размерах образцов и частных интервалах наблюдается резонанс, соответствующий условию равенства емкостной и индуктивной проводимостей. Такое явление может быть использовано для создания твердотельных фильтров.

В данной работе приводятся результаты исследования диэлектрических характеристик композита на основе мультиферроика CuO и сегнетоэлектрика BaTiO₃ в температурном диапазоне, охватывающем сегнетоэлектрическое упорядочение оксида меди.

Цель: выявление влияния включений титаната бария на диэлектрические и проводящие свойства оксида меди в композите $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие за-

дачи:

- 1) получить образцы композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ и $0,2$;
- 2) измерить диэлектрические и проводящие характеристики исследуемых образцов;
- 3) проанализировать влияние объемной доли включений на эти характеристики и на температуры Нееля;
- 4) выполнить качественную оценку изменения энергии активации композитов.

1 МУЛЬТИФЕРРОИКИ И ИХ СВОЙСТВА. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИТА $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$

1.1 Особенности свойств мультиферроиков

Мультиферроики – это кристаллы, одновременно сочетающие в себе свойства сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков и ферромагнетиков или антиферромагнетиков, а также сегнетоэластичность.

В мультиферроиках, помимо свойств, характерных для каждого типа упорядочения в отдельности (спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация и пьезоэлектрический эффект) присутствуют свойства, связанные с взаимодействием электрической и магнитной подсистем:

- магнитоэлектрический эффект (индуцированная магнитным полем электрическая поляризация и индуцированное электрическим полем намагниченность);

- эффект магнитоэлектрического контроля (переключение спонтанной поляризации магнитным полем и спонтанной намагниченности электрическим полем);

- магнитоэлектрический эффект (изменение диэлектрической постоянной под действием магнитного поля) [8].

Существуют два основных типа мультиферроиков:

- а) мультиферроики I типа, для которых характерно возникновение магнетизма и сегнетоэлектричества независимо друг от друга, температура магнитного упорядочения ниже температуры электрического упорядочения, при этом величина поляризации достаточно высока ($\sim 10 - 100$ мКл/см²), а связь между двумя типами упорядочения слаба [8];

- б) мультиферроики II типа для которых характерно появление сегнетоэлектрического упорядочения является следствием существования магнитного упорядочения. Мультиферроикам второго типа свойственны низкие температуры упорядочения. Поскольку сегнетоэлектричество появляется вследствие магнитного упорядочения, температура сегнетоэлектрического перехода всегда

ниже температуры магнитного перехода при этом величина поляризации низкая ($\sim 10^{-2}$ мКл/см²), а связь между двумя типами упорядочения сильна [8].

Как было показано выше мультиферроики обладают (анти-) сегнетоэлектрические и ферромагнитными, и сегнетоэластичными свойствами

Сегнетоэлектрические свойства проявляются в явлении возникновения в определенном интервале температур спонтанной поляризации в кристалле, даже в отсутствии внешнего электрического поля, которая может быть переориентирована его приложением. У антисегнетоэлектриков явление заключается в том, что в определённом интервале температуру рядом стоящих ионов кристаллической решётки электрические дипольные моменты ориентированы антипараллельно. При наложении внешнего электрического поля в материале возникает слабая поляризация, при этом максимум диэлектрической проницаемости материала наблюдается в точке Кюри. При достаточно сильных полях антисегнетоэлектриков может перейти в сегнетоэлектрическое состояние [9].

Явление ферромагнетизма состоит в том, что ниже определённой критической температуры (точки Кюри) устанавливается дальний ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов или ионов (в неметаллических кристаллах) или моментов коллективизированных электронов (в металлических кристаллах). Иными словами, такое вещество (при температуре ниже точки Кюри) способно обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля. У антиферромагнетиков магнитные моменты соседних частиц ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно), и поэтому намагниченность тела в целом очень мала [10].

Сегнетоэластическое состояние заключается в спонтанной деформации кристаллической решётки при понижении температуры и фазовом переходе. Структурный фазовый переход осуществляется из более симметричной параэластической фазы в сегнетоэластическую, и в результате такого перехода в кристалле возникают сегнетоэластические домены, различающиеся ориентацией кристаллической решётки, но, так как расположение доменов определяется исходной симметрией кристалла, в целом симметрия в кристалле сохраняется

ся. Под воздействием внешнего механического напряжения домены могут менять ориентационное состояние, что обуславливает нелинейный характер зависимости деформации от механического напряжения, он становится подобен петле гистерезиса [11].

1.2 Структура и свойства оксида меди

Оксид меди является мультиферроиком (CuO) II типа, в котором сегнетоэлектрическое упорядочение – следствие существования магнитного упорядочения. CuO имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа $C2/c$). Параметры ячейки при комнатной температуре: $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$ и $\beta = 99,54^\circ$ (рисунок 1.1). Каждый атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода, в результате чего формируется плоскость CuO₄ [12].

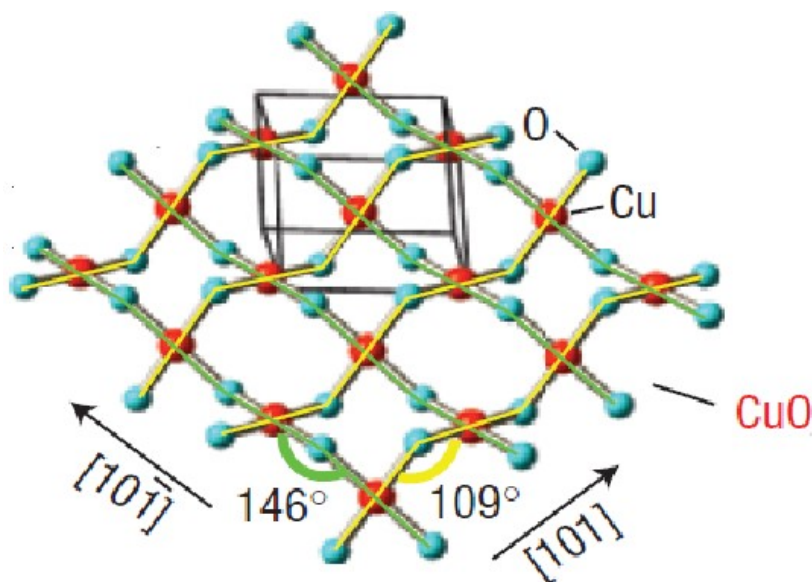


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура CuO [12]

Сегнетоэлектрическое состояние оксида меди существует в температурном интервале между $T_{N1} = 213 \text{ K}$ и $T_{N2} = 230 \text{ K}$ со спонтанной поляризацией P_s , направленной вдоль кристаллографической оси b [12]. Величина P_s составляет порядка $10^{-2} \text{ мкКл/см}^2$, что сопоставимо с наиболее известными индуцированными мультиферроиками. При охлаждении ниже 230 K происходит переход из парамагнитной фазы в несоразмерную с геликоидальным антиферромагнитным

упорядочением, которая устойчива примерно до $T_{N1} = 213$ К. При T_{N1} окись меди переходит в антиферромагнитное состояние с коллинеарным соразмерным упорядочением. Окись меди имеет магнитное упорядочение с температурами Нееля $T_{N1} = 213$ К и $T_{N2} = 230$ К [13]. Также CuO является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1,45$ эВ (при $T = 290$ К) [12].

1.3 Структура и свойства титаната бария

Титанат бария является искусственным материалом, его синтезируют из диоксида титана и карбоната бария. При температурах выше 120 °С титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита (рисунок 1.2) [14].

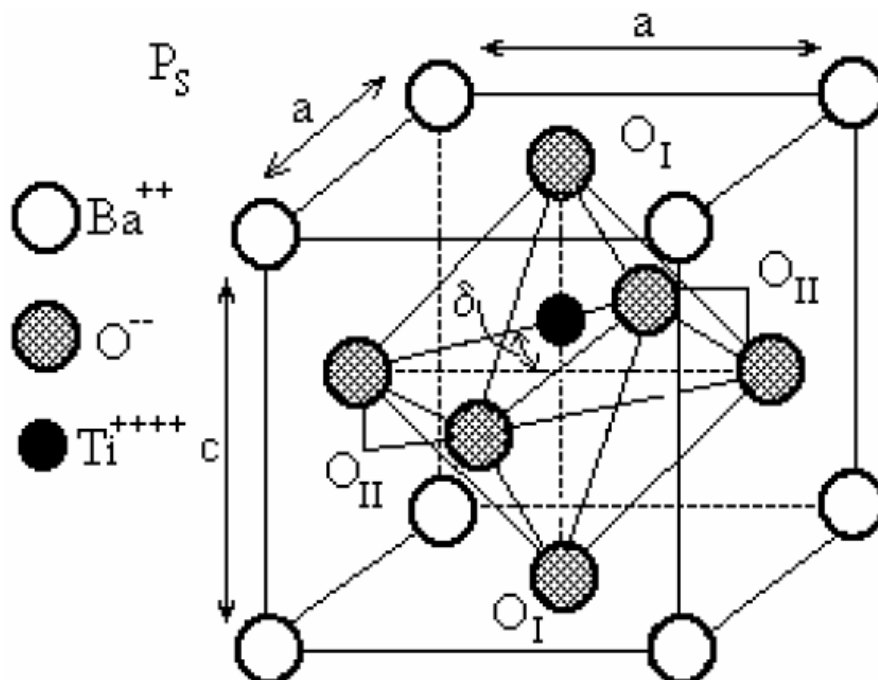
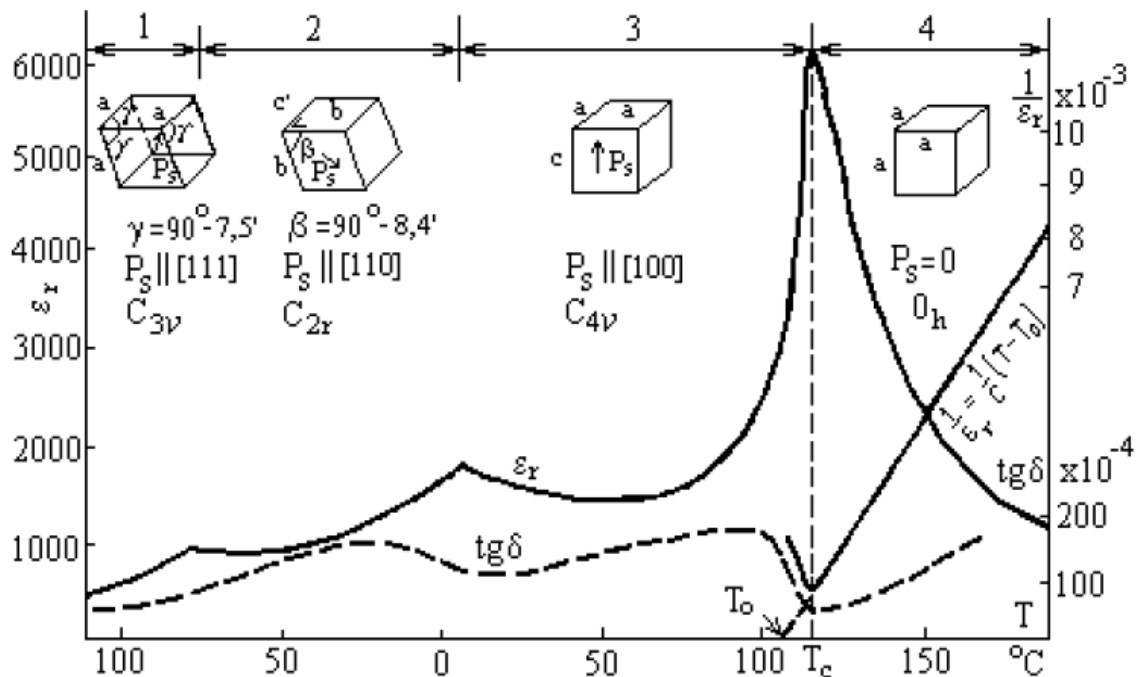


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура BaTiO₃ (структура перовскита) при комнатной температуре [14]

Основу структуры составляют кислородные октаэдры, в центре которых расположены ионы титана. Ион титана имеет некоторую свободу перемещения в пределах кислородного октаэдра. При температурах выше T_k вследствие интенсивного теплового движения ион титана непрерывно перебрасывается от одного кислородного иона к другому, так что его положение, усредненное во времени, совпадает с центром ячейки. Благодаря центральной симметрии такая

ячейка не обладает электрическим моментом [14].

Для сегнетоэлектрика титаната бария (BaTiO_3) характерно наличие трех-фазовых переходов типа смещения (рисунок 1.3) [15].



T_c – точка Кюри, T_0 – температура Кюри – Вейсса, 2 – ромбическая фаза, 1 – ромбоэдрическая фаза, 3 – тетрагональная фаза, 4 – кубическая фаза.

Рисунок 1.3 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ керамики BaTiO_3 [15]

Выше точки Кюри (393 К) BaTiO_3 обладает кубической кристаллической, относящейся к пространственной группе $R\bar{3}m$. При температуре 393 К форма ячеек скачкообразно искажается и возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от $P_s = 18$ мкКл/см² в точке Кюри до ~ 26 мкКл/см² при комнатной температуре. При понижении температуры ниже 278 К BaTiO_3 происходит второй фазовый переход, сопровождающийся сменой симметрии кристалла из тетрагонального класса $R4mm$ в ромбическую. При дальнейшем охлаждении титанат бария испытывает еще один фазовый переход (~ 176 К), где симметрия кристаллической решетки меняется с ромбической на ромбоэдрическую [15].

1.4 Современные исследования свойств оксида меди и композитов с включениями частиц титаната бария

Оксид меди относится к наиболее часто исследуемым материалам с мультиферроидными свойствами, но, как правило, эти исследования проводятся для магнитного упорядочения. По исследованию сегнетоэлектрического состояния в оксиде меди существует лишь несколько работ.

Результаты исследований диэлектрических свойств это мультиферроика представлены в работе [12]. Монокристаллы CuO выращивали методом плавающей зоны, затем методом рентгенографии была подтверждена моноклинная структура при комнатной температуре. Кристаллы были ориентированы с помощью рентгеновских дифрактометров и разрезаны на тонкие пластины с самыми широкими гранями, перпендикулярными кристаллографическим основным осям. Магнитную восприимчивость кристаллов измеряли магнитометром в Центре низких температур в университете Осаки. Для измерения диэлектрической проницаемости и пироэлектрического тока серебряные электроды распыляли на самые широкие грани образцов. Диэлектрическую проницаемость измеряли в диапазоне частот с помощью метода диэлектрической спектроскопии.

На рисунке 1.4 [12] представлены температурные профили магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости для осей a , b и c монокристалла CuO и температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости.

На профиле магнитной восприимчивости при T_{N2} наблюдается излом, а при T_{N1} – прерывистое падение. При этом для диэлектрической проницаемости демонстрируется излом T_{N1} и скачок в T_{N2} .

Измерения диэлектрической проницаемости доказывают, что магнитные переходы влияют на диэлектрические свойства. Температурная зависимость вдоль оси b на нескольких частотах для кристалла CuO демонстрирует резкий пик при $T_{N2} = 230$ К на всех представленных на графике частотах, что говорит о сегнетоэлектрическом переходе [12].

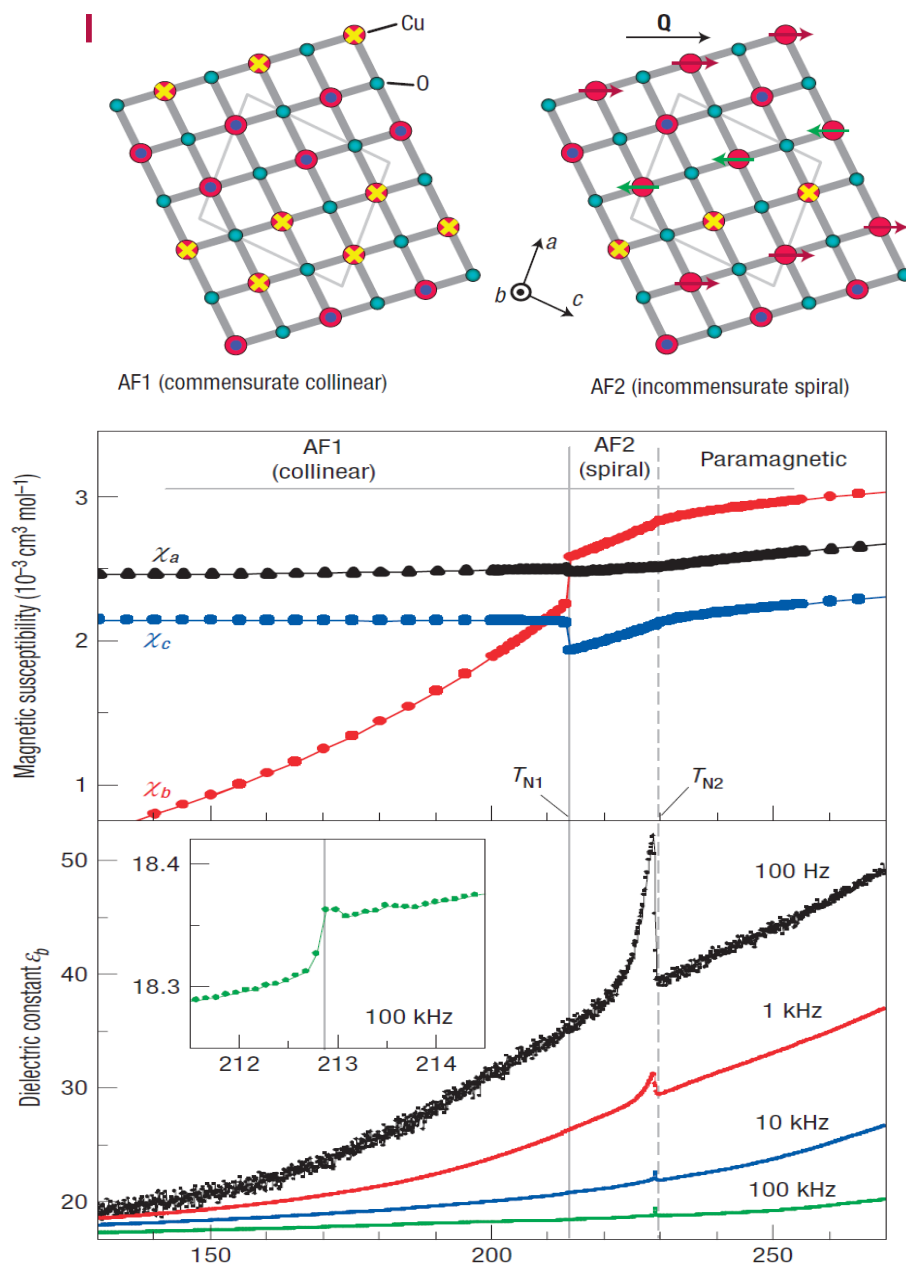


Рисунок 1.4 – Температурные профили магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости для осей a, b и c монокристалла CuO и температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости [12]

Результаты исследований по электрической поляризации были получены путем интегрирования пирозлектрического тока по времени. Также были проведены измерения удельного сопротивления. Удельное сопротивление демонстрирует высокоизолирующую особенность и не показывает никаких аномалий при температуре магнитного перехода.

Магнитные свойства CuO исследовали в ряде работ [16 – 19], где было

показано, что нарушение инверсионной симметрии и приводящее к полярным искажениям решетки являющееся следствием обменных взаимодействий вместе с геометрической фрустрацией, приводят к неколлинеарному магнитному порядку.

В работе [13] для исследования поликристаллических образцов CuO , спрессованных из соответствующего порошка, использовался метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), суть которого заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков.

Экспериментальные результаты применения метода НДС для исследования CuO указывают, что коэффициент третьей гармоники в сегнетоэлектрической фазе имеет тот же порядок, что и классические сегнетоэлектрики. Однако количественно полученные ранее теоретические выкладки для сегнетоэлектриков не совпадают с данными для мультиферроиков. Это свидетельствует о том, что в нелинейные токи дают вклад не только электрическая нелинейность, но и магнитная.

На рисунке 1.5 приведены зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от температуры $\epsilon'(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi(T)$ для CuO . Как показали исследования, для этого образца характерны возрастание ϵ' и $\text{tg}\varphi$ с увеличением температуры и незначительные аномалии при температуре перехода $T_{N2} = 230 \text{ K}$ [13].

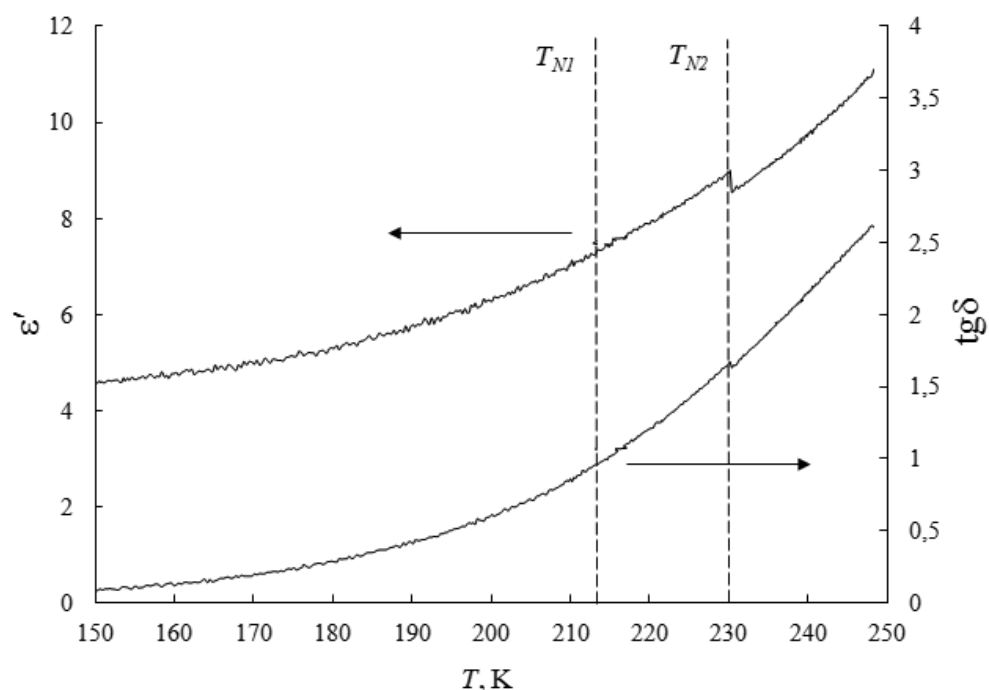


Рисунок 1.5 – Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для CuO на частоте 300 КГц и со смещающим напряжением 5 В [13]

На рисунке 1.6 приведены результаты исследования полевой зависимости коэффициентов второй $\gamma_{2\omega} = U_{2\omega}/U_{\omega}$ и третьей $\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$ гармоник для образцов CuO при температуре 220 К [13].

Из графиков следует, что максимальные значения обеих гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$.

Основные результаты эксперимента сводятся к следующему. В сегнетоэлектрической фазе коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ того же порядка, что и у классических сегнетоэлектриков, несмотря на то, что CuO имеет малые значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.

Кроме того, для CuO коэффициент второй гармоники $\gamma_{2\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе больше, чем коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (при полях, меньше коэрцитивного) (рисунок 1.7), т.е. $\gamma_{2\omega} > \gamma_{3\omega}$, в то время как для сегнетоэлектриков $\gamma_{2\omega} < \gamma_{3\omega}$ [13].

Так же в работе впервые обнаружено что в мультиферроиках CuO и композитах на их основе $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ магнитоэлектрическое взаимодействие приводит к сложению электрической и магнитной нелинейностей, что проявля-

ется в увеличении амплитуды высших гармоник по сравнению с сегнетоэлектриками с теми же значениями спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости [13].

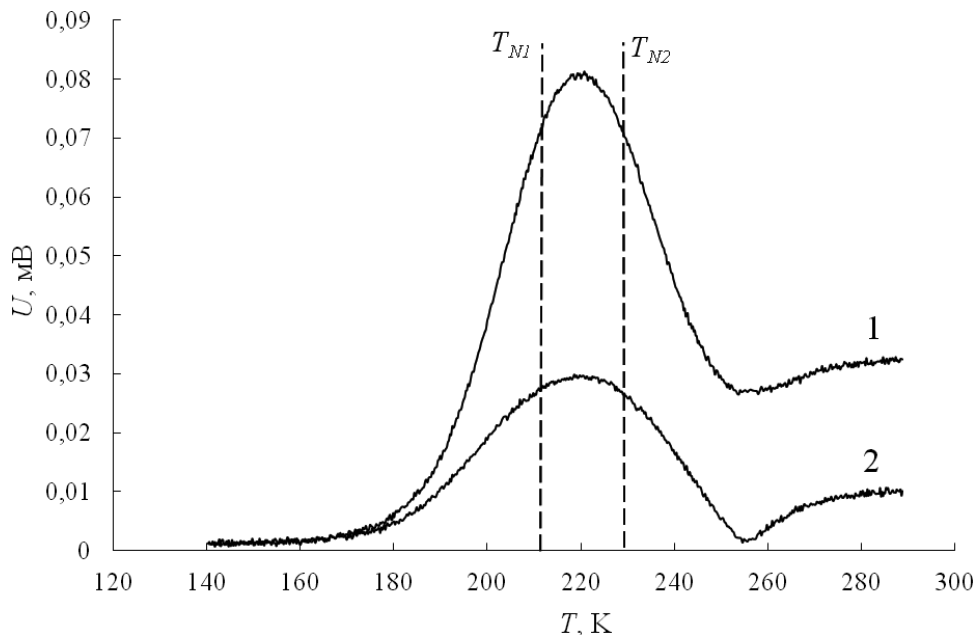


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости второй $U_{2\omega}(T)$ и третьей $U_{3\omega}(T)$ гармоник тока для CuO. Напряженность поля основного сигнала составляла 5 В/см [13]

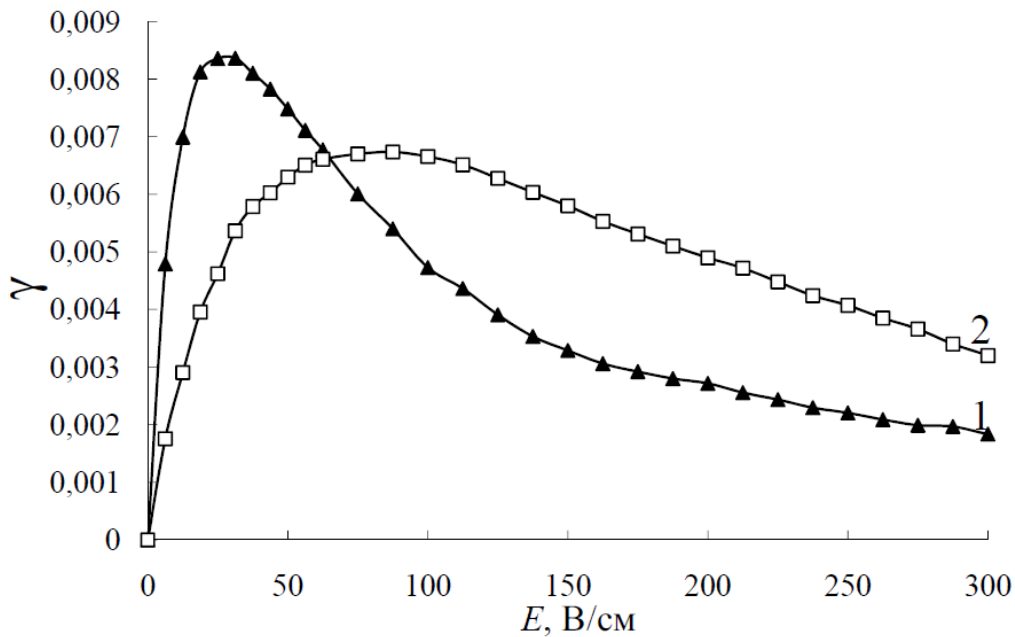


Рисунок 1.7 – Полевые зависимости коэффициента второй $\gamma_{2\omega}$ и третьей $\gamma_{3\omega}$ гармоник для CuO при температуре 220 К [13]

Таким образом из работ, рассмотренных выше, можно сделать следующий вывод: для выявления связи между электрическим и магнитным вкладом в нелинейность конкретных мультиферроиков и композитов на их основе требуются дополнительные исследования.

В современной литературе широко представлены исследования сегнетоэлектрических композитов, в которых в качестве включений используются частицы титаната бария [20 – 24].

В работе [21] было исследовано влияние полярных включений титаната бария на сегнетоэлектрические свойства TGS в композите $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$. Исследовались линейные и нелинейные диэлектрические свойства образцов $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ (при $x = 0,05$ и $0,10$). На рисунке 1.8 представлено электронное изображение поверхности образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05$), из которого следует, что распределение BaTiO_3 в TGS равномерно [21].

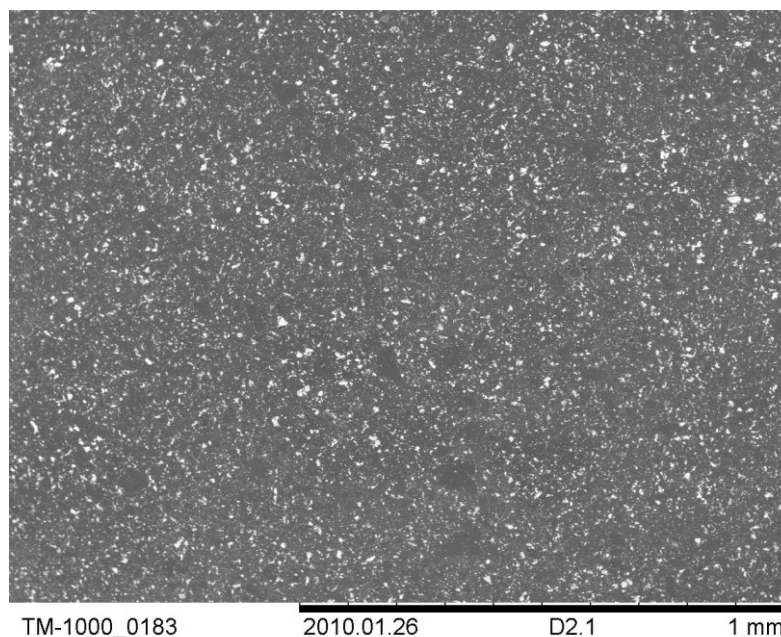


Рисунок 1.8 – Электронная фотография образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,05$ (светлые вкрапления – частицы BaTiO_3) [21]

Исследования линейных диэлектрических свойств показали, что температура фазового перехода в TGS испытывает смещение под влиянием частиц включений BaTiO_3 . На рисунке 1.9 представлены температурные зависимости

приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{\text{привед}}$ для образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05$) и для монокристаллического образца [21].

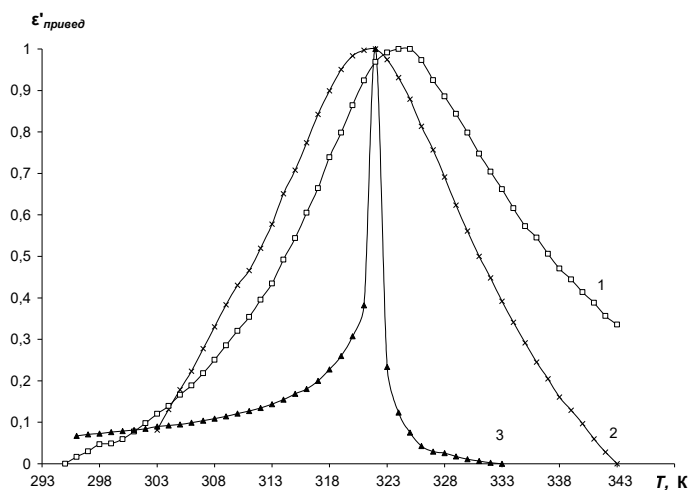


Рисунок 1.9 – Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{\text{привед}}$ для: образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05$) при нагреве (1) и охлаждении (2); для объемного образца TGS (3) [21]

Результаты измерений нелинейных диэлектрических свойств (рисунок 1.10) для образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05$) и монокристаллического образца TGS показали, что температура фазового перехода повышается примерно на 5 К по сравнению с эталонным кристаллом [21].

Результаты измерений основного сигнала для образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,10$ представлены на рисунке 1.11.

Исходя их результатов измерений, сделан вывод о том, что увеличение содержания титаната бария в TGS влечет за собой увеличение размытия фазового перехода.

Все данные были получены в цикле нагрев-охлаждение, при котором температуры амплитудных значений отличаются в зависимости от направления температурного режима (нагревается или охлаждается образец), т.е. наблюдается температурный гистерезис [21].

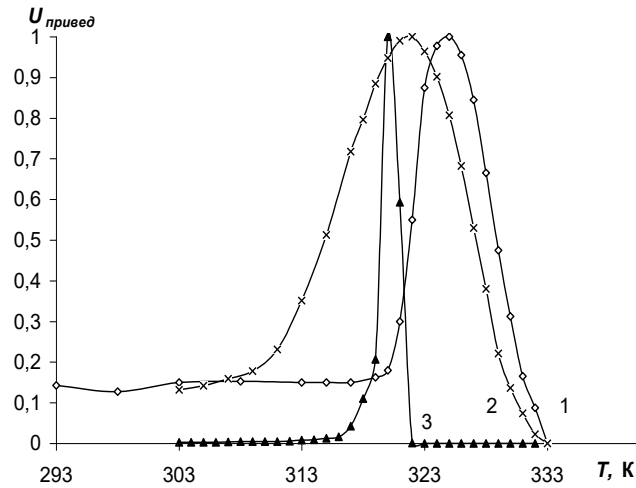


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости приведенных значений амплитуды третьей гармоники для: образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05$) при нагреве (1) и охлаждении (2); для объемного образца TGS (3) [21]

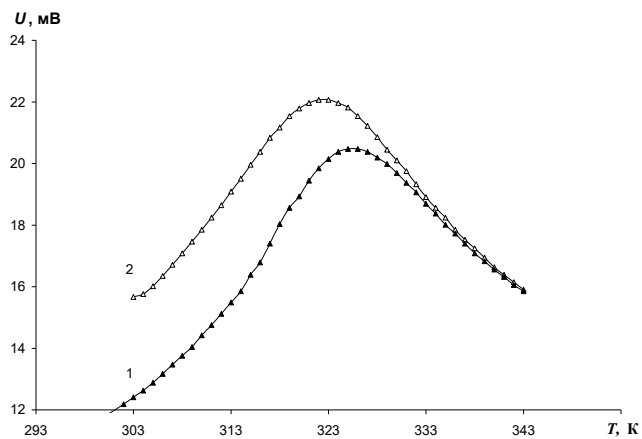


Рисунок 1.11 – Температурные зависимости основного сигнала для образца $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,1$): нагрев (1) и охлаждение (2) [21]

В работе выделены следующие особенности поведения композита $(\text{TGS})_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$:

- 1) Эффект взаимодействия увеличивает T_0 при нагревании; сдвиг фазового перехода сопровождается значительным его размытием; на зависимости $\varepsilon'(T)$ [21].

2) Наблюдается температурный гистерезис, что может указывать на изменение типа фазового перехода со второго рода на фазовый переход первого рода [21].

Первая особенность объясняется тем, что дипольные моменты частиц TGS ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц BaTiO_3 , так как энергия диполь-дипольного взаимодействия больше нуля и температура фазового перехода возрастает, потому что переориентация каждого диполя затруднена, так как для этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольным моментом частиц BaTiO_3 . Чем ближе расположены частицы друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, при более высоких температурах присутствуют полярные области [21].

Вторая особенность объясняется в рамках теории Ландау – Гинзбурга с учетом диполь-дипольного взаимодействия.

В общем случае по результатам работ можно сказать что в сегнетоэлектрических композитах $(X)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ степень влияния частиц BaTiO_3 на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для X определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами [20 – 24].

Эффекты взаимодействия частиц в композитах приводят к расширению сегнетофазы X ; степень влияния частиц включений на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для X определяется концентрацией частиц включений, их размерами, спонтанной поляризацией и величиной диэлектрической проницаемости [20 – 24].

Для композитов наблюдается значительный рост как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сильная частотная дисперсия проницаемости [20 – 24].

Таким образом, показано, что частицы титаната бария существенно влияют на сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата в композите.

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1 Получение образцов

Образцы композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ (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 $\sim 2,3$ мм. После чего спекались при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве электродов использовалась индий-галлиевая эвтектика.

2.2 Метод диэлектрической спектроскопии

Под методами диэлектрической спектроскопии понимают исследования зависимости диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля.

Такие исследования (температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости) дают возможность оперировать большим количеством наглядных данных о различных поляризационных вкладах в диэлектрическую проницаемость и их временах релаксации. Для понимания этих зависимостей необходимо учитывать все поляризационные процессы, дающие вклад в диэлектрическую проницаемость образца [25].

В диэлектриках могут существовать одновременно несколько областей дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$, каждая из которых внося свой вклад образуют диэлектрический спектр:

$$\varepsilon(T, \omega) = \varepsilon_1(T, \omega) + \varepsilon_2(T, \omega) + \varepsilon_3(T, \omega) + \varepsilon_4(T, \omega) + \dots, \quad (2.1)$$

где $\varepsilon_1(T, \omega)$ – вклад за счет спонтанной поляризации;

$\varepsilon_2(T, \omega)$ – ионный вклад;

$\varepsilon_3(T, \omega)$ – вклад дефектов;

$\varepsilon_4(T, \omega)$ – вклад поляризации Максвелл-Вагнера и т.д.

Из сказанного выше следует что по $\varepsilon_x(T, \omega)$ можно судить о физической природе, механизмах, вкладе и потерях от того или иного вида диэлектрической поляризации в различных веществах. Так же существует возможность получать не только оценочные данные но и количественные о характеристических частотах (Ω_k) и диэлектрических вкладах $\Delta\varepsilon_k = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]_k$ этих механизмов поляризации. Исследование диэлектрических спектров в температурном интервале, т.е. $\varepsilon^*(\omega, T)$, позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. В ряде случаев значительный интерес представляет также исследование влияния напряженности электрического поля на свойства сегнетоэлектрика, т.е. исследуется сложный комплекс зависимостей $\varepsilon^*(\omega, T, E)$. Чтобы провести подробное исследование диэлектрического спектра, необходимо выполнить диэлектрические измерения в весьма широком диапазоне частот и температур [25].

Существующие методики измерения диэлектрической проницаемости можно разделить на несколько видов:

- 1) по частотному диапазону (низкочастотные, высокочастотные, сверхвысокочастотные);
- 2) по способу включения исследуемого образца (контактные и бесконтактные);
- 3) по методу измерения (резонансные или нет) и т.д.

В настоящее время аппаратура позволяет измерять диэлектрический отклик в широком диапазоне частот от ультранизких (10^{-6} Гц) до оптических (10^{15} Гц) (рисунок 2.1). Для введения поля в образец диэлектрика в низкочастотных методах необходимо подключение к поверхности образца металлических электродов, что лучше всего делать с помощью эвтетики для исключения дополнительных погрешностей. Таким образом образец становится частью измерительной установки, и требует правильный выбор схемы балансировки плеч для верного расчета величин дисперсии и поглощения вещества. Такая диэлектрическая спектроскопия называется импедансной. Измеряются действительная

и мнимая части импеданса не самого образца, а выполненной на его основе измерительной ячейки (образца с подведенными к нему контактами) [25].

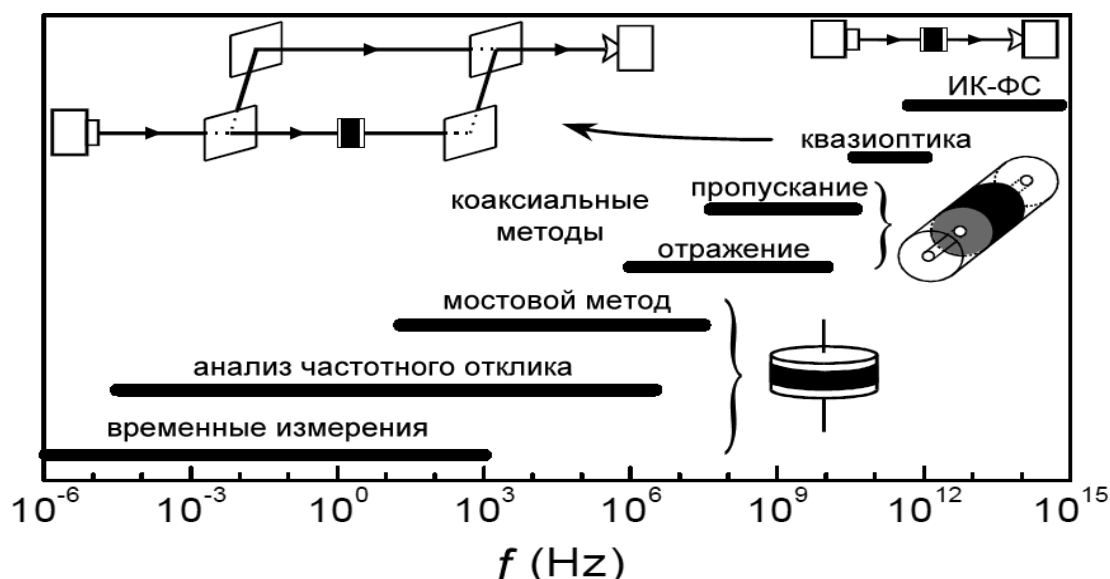


Рисунок 2.1 – Обзорный рисунок показывающий геометрию образцов и схемы установок и охватывающий возможные методики и соответствующие им частотные диапазоны [25]

В низкочастотном диапазоне емкость и проводимость образца можно измерить напрямую. Из материала готовят конденсатор известной геометрии. Конденсатор состоит из двух проводящих пластин-электродов (золото, нержавеющая сталь, серебро, платина) площади S , между которыми зажат образец известной толщины d [25].

На ультранизких частотах (от 10^{-6} до 10^4 Гц) комплексную диэлектрическую проницаемость можно определить, измеряя временную зависимость поляризационного тока после приложения постоянного напряжения к конденсатору с образцом:

$$\varepsilon(t) = \frac{c(t)}{C_0}, \quad (2.2)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{I(t)}{C_0 U_{pol}}, \quad (2.3)$$

где $I(t)$ – поляризационный ток;

U_{pol} – поляризующее напряжение;

C_0 – емкость конденсатора той же геометрии без образца.

Таким образом, временную зависимость диэлектрической проницаемости можно получить из временной зависимости поляризационного тока. Типичная схема измерительной установки показана на рисунке 2.2. В низкочастотном диапазоне емкость и проводимость образца можно измерить напрямую. Из материала готовят конденсатор известной геометрии. Конденсатор состоит из двух проводящих пластин-электродов (золото, нержавеющая сталь, серебро, платина) площади S , между которыми зажат образец известной толщины d [26].

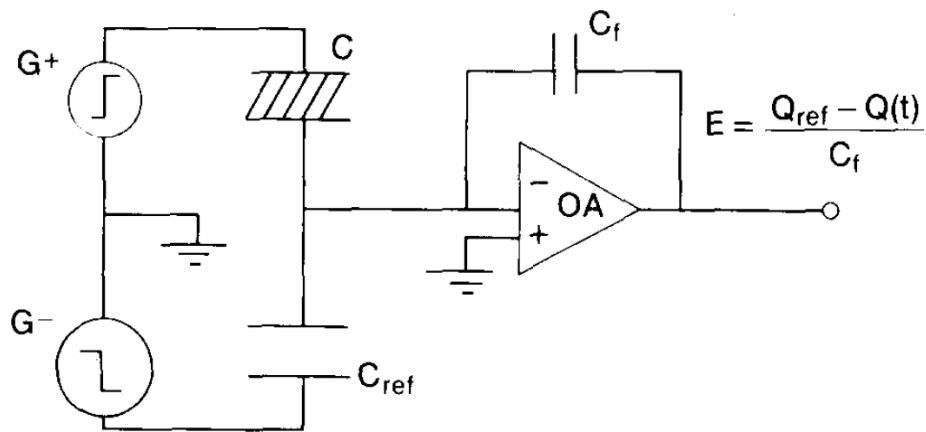


Рисунок 2.2 – Основная схема для измерений во временной области [26]

Генераторы G^+ и G^- дают положительные и отрицательные ступеньки напряжения на образец C и емкость сравнения C_{ref} . Детектор заряда, состоящий из операционного усилителя (OA) и конденсатора обратной связи C_f , выдает сигнал, пропорциональный полному заряду, индуцированному ступенчатым напряжением [26].

Для этого используют в основном мостовые методы.

Ячейку с диэлектриком принято изображать электрически эквивалентной схемой, состоящей из идеального (т. е. не имеющего потерь энергии) конденсатора емкости C_s , соединенного, как правило, параллельно с идеаль-

ным сопротивлением R_s , не имеющим реактивной проводимости. В этом случае тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta = 1/\omega C_s R_s$ и его определение сводится к измерению C_s и R_s . В области частот от 10^{-1} до 10^7 Гц используют мостовые методы, в которых в одном из плеч электрического измерительного моста находится ячейка с исследуемым диэлектриком, в других плечах – конденсаторы и сопротивления, которые подбирают так, чтобы скомпенсировать сдвиг фаз между током и напряжением в ячейке. Примером схемы может быть так называемый мост Вина (рисунок 2.3), в котором для балансировки неизвестного последовательного внутреннего сопротивления измеряемого конденсатора используются параллельно соединённые стандартные конденсатор C_c и резистор R_c [27].

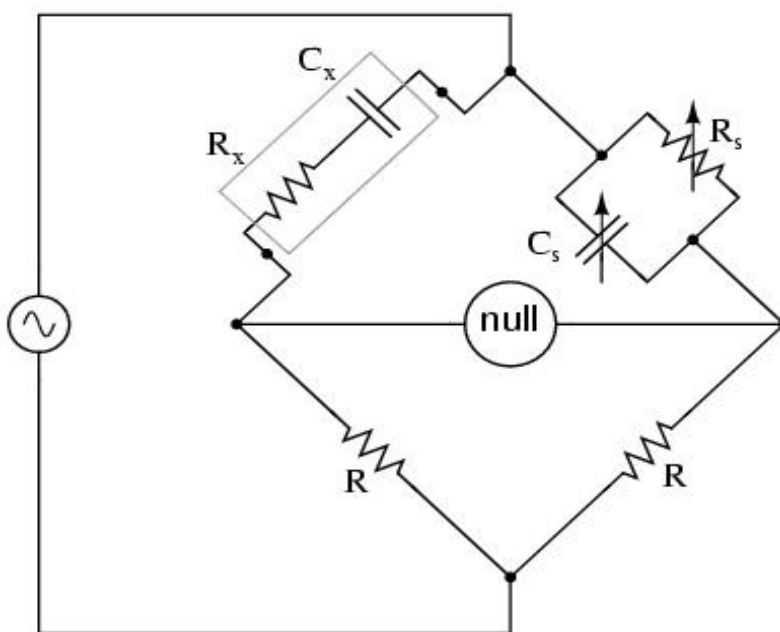


Рисунок 2.3 – Мост Вина измеряет ёмкость C_x и сопротивление R_x "реального" конденсатора [27]

Детектором нуля для мостов переменного тока могут служить чувствительные электромагнитные индикаторы, осциллографы, наушники (с усилителями или без), или любое другое устройство, способное зарегистрировать очень слабый сигнал [27].

Необходимо регулировать амплитуду и фазу до тех пор, пока мост не сбалансирован. Когда мост сбалансирован, значения C_s и R_s определяются с их калибровочных шкал, а неизвестные ёмкость и сопротивление вычисляются из уравнения баланса моста. Вычислив C_s и R_s , можно рассчитать диэлектрическую проницаемость образца:

$$\varepsilon' = \frac{4\pi d}{S} C_x, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta = \frac{\varepsilon'}{\omega C_x R_x}. \quad (2.5)$$

2.3 Широкополосный диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS-80

Измерения проводились с помощью прибора Novocontrol BDS-80.

Novocontrol BDS-80 имеет криосистему QUATRO, которая является высококачественным регулятором температуры и состоит из криостата BDS-1110, модуля газового отопления BDS-1310, герметического модуля BDS-1320, вакуумной системы с BDS-1350, сосуда Дьюара с жидким азотом, Quatro контроллера BDS-1330 и блока питания BDS-1340. Диапазон измерений: частотный диапазон от $3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^7$ Гц; импеданса от 10^{-3} до 10^{15} Ом; емкости от 10^{-15} до 1 Ф; температуры от 113 до 673 К [28].

Скорость измерения температуры может варьироваться от 0,01 К/с до 30 К/с, стабильность поддержания температура составляет 0,01 К. Для калибровки, управления и обработки данных двухмерных и трехмерных представлений, включая нелинейную спектроскопию, применяется управляющее программное обеспечение WinDETA.

Исследования образцов происходили в режиме нагрева и охлаждения в температурном интервале от 123 до 297 К, интервале частот от 14 Гц до 3МГц [28].

3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ И ТИТАНАТА БАРИЯ

3.1 Исследование диэлектрических свойств композитов

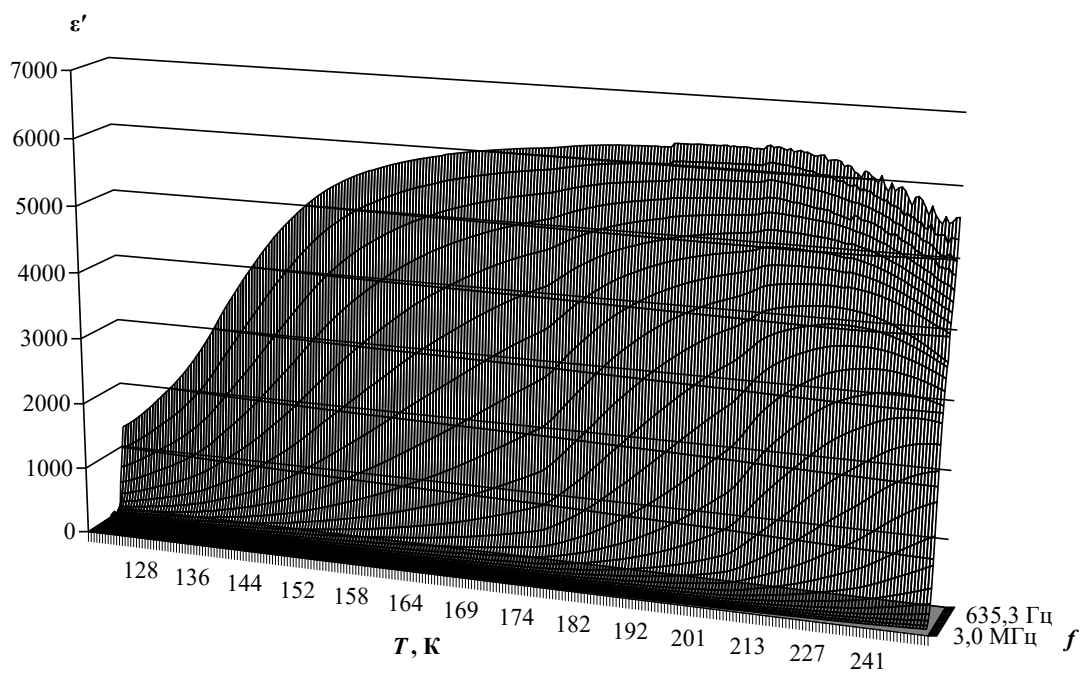
Для диэлектрических исследований были получены два состава композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ для $x = 0,1$ и $x = 0,2$. Измерения проводились в широком диапазоне частот от 14 Гц до 3 МГц в интервале температур, включающих сегнетоэлектрический фазовый переход в оксиде меди, в режимах нагрева и охлаждения, методом диэлектрической спектроскопии.

На первом этапе были проанализированы температурно-частотные зависимости диэлектрических свойств полученных образцов. На рисунке 3.1 представлены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов с разной объемной долей включений. Из представленных зависимостей следует, что добавление частиц титаната бария к оксиду меди приводит к существенной низкочастотной дисперсии в образцах композитов. Причем с увеличением объемной доли титаната бария дисперсия увеличивается. Это следует из максимальных значений диэлектрической проницаемости для образцов, которые находятся в области температур Нееля, которая соответствует температурной области существования сегнетоэлектрического состояния в оксиде меди. Однако по данным зависимостям сложно сделать вывод о влиянии частиц титаната бария на этот температурный интервал.

В связи с этим были проанализированы зависимости диэлектрической проницаемости на отдельных частотах для данных образцов. На рисунке 3.2 представлен температурный ход диэлектрической проницаемости для образца композита $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ при нагреве на отдельных частотах. На каждой из представленных диэлектрических кривых как при нагреве (рисунок 3.2 а), так и при охлаждении (рисунок 3.2 б) присутствует перегиб при температуре 213 К, что соответствует T_{N1} , также присутствует перегиб при $T_{N2} = 232$ К. Как известно, интервал между температурами Нееля соответствует сегнетоэлектрической фазе в оксиде меди. Это означает, в данном образце температурный

интервал сегнетофазы в оксиде меди расширяется на 2 градуса за счет влияния частиц включений титаната бария.

а)



б)

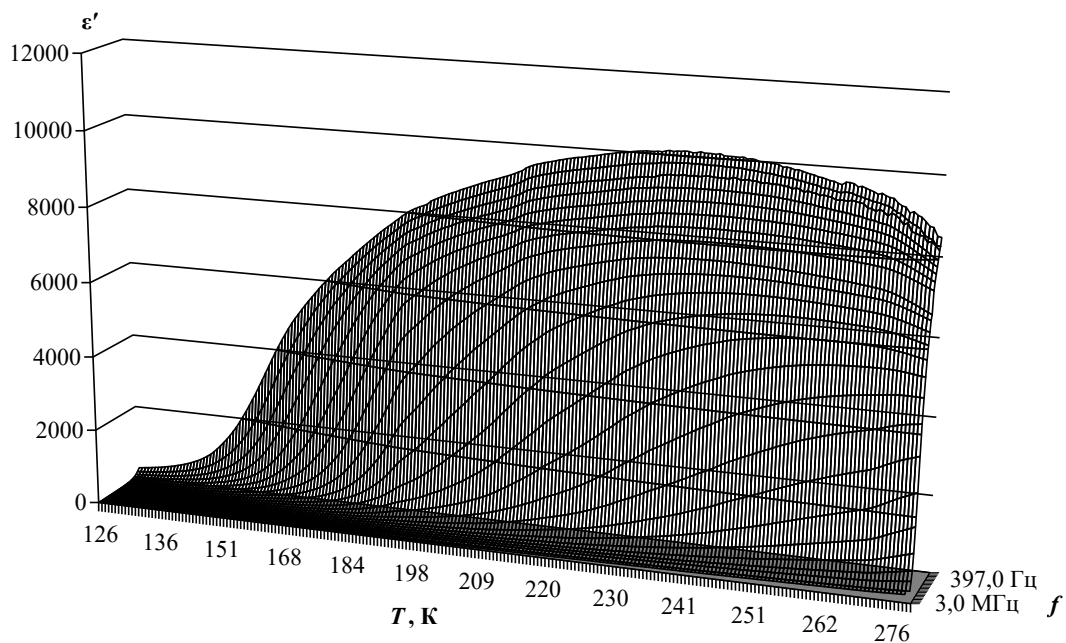


Рисунок 3.1 – Температурно-частотные зависимости образцов композита $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ (а) и $(\text{CuO})_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ (б) при нагреве

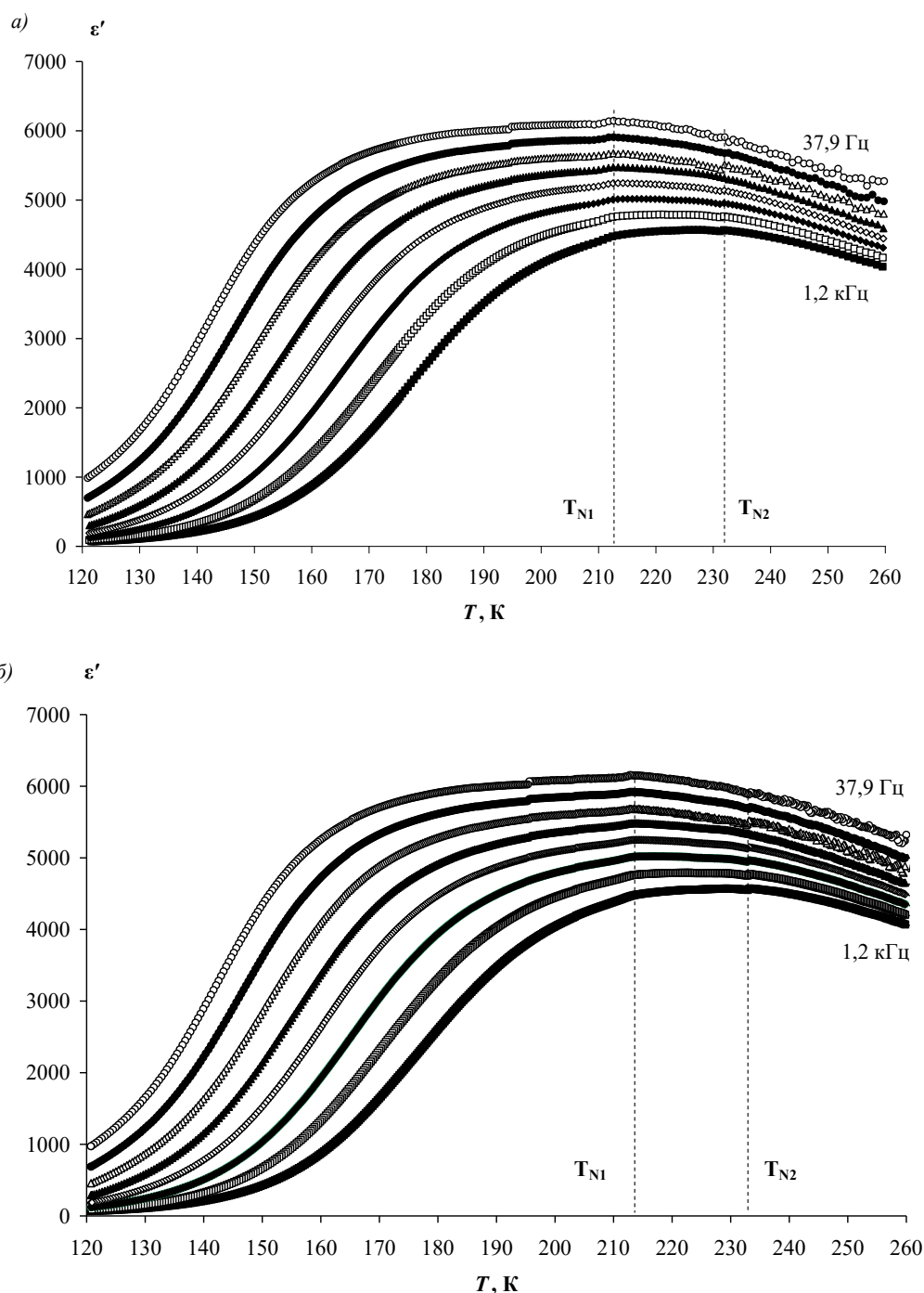


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ в диапазоне частот от 37,9 Гц до 1,2 кГц при нагреве (а) и охлаждении (б)

Далее необходимо было определить, будет ли этот температурный интервал зависеть от объемной доли включений титаната бария, поэтому были проанализированы аналогичные зависимости для образца $(\text{CuO})_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ (рисунок 3.3). Из представленных зависимостей следует, увеличение объем-

ной доли включений до $x = 0,2$ приводит к дальнейшему расширению температурного интервала сегнетофазы в оксиде меди, $T_{N1} = 213$ и $T_{N2} = 234$, что на 4 градуса больше по сравнению с чистым оксидом меди. Также присутствует еще один перегиб при температуре 262 К. Это может быть связано с тем, что у титаната бария около 268 К происходит один из фазовых переходов. Можно предположить, что в композите эта температура опускается и таким образом осуществляется взаимное влияние компонентов в композите.

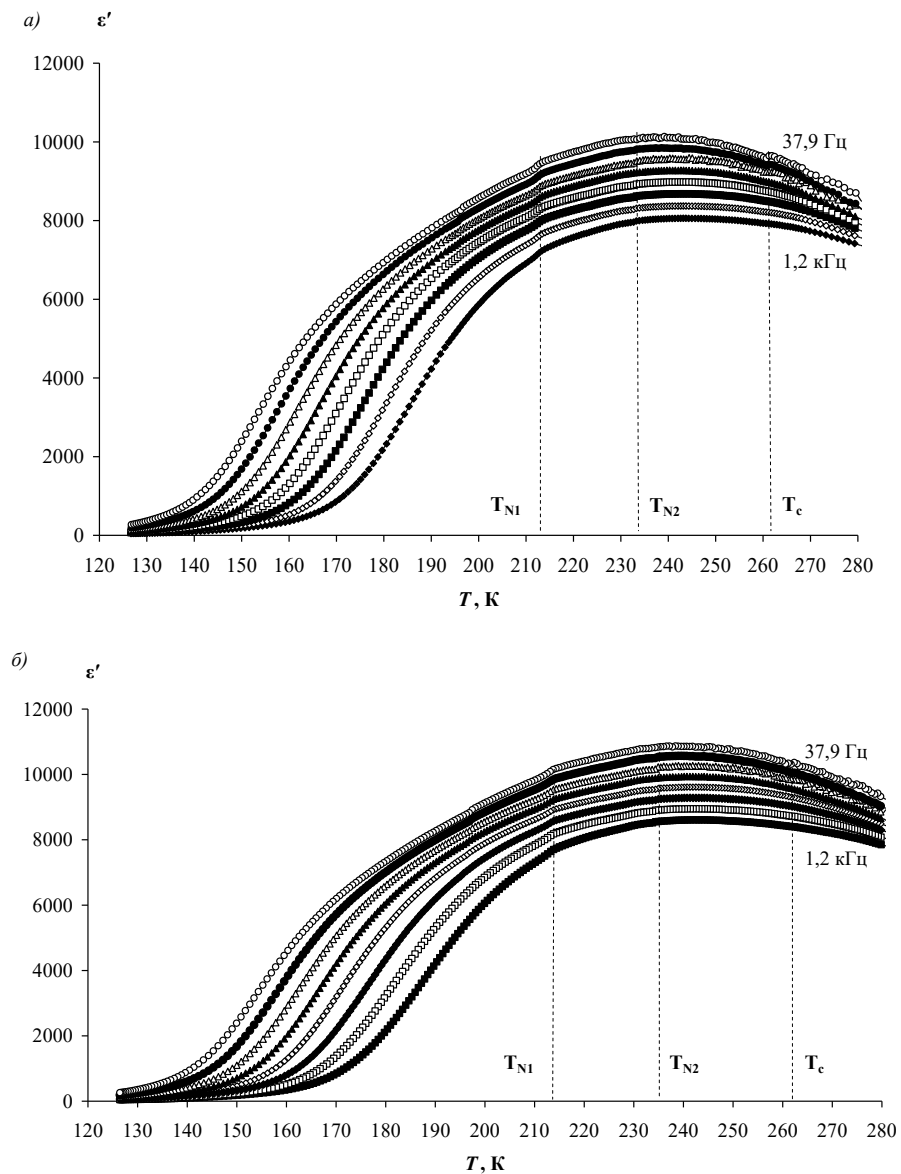


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца композита $(\text{CuO})_{0.8}/(\text{BaTiO}_3)_{0.2}$ в диапазоне частот от 37,9 Гц до 1,2 кГц при нагреве (а) и охлаждении (б)

Таким образом, включение частиц титаната бария в композит с оксидом меди приводит к взаимному влиянию компонентов, а именно:

- 1) происходит расширение температурного интервала сегнетофазы оксида меди в композите при $x = 0,1$;
- 2) увеличение объемной доли включений частиц титаната бария до $x = 0,2$ происходит дальнейшая стабилизация сегнетофазы оксида меди и увеличению значений диэлектрической проницаемости композита;
- 3) при $x = 0,2$ предположительно наблюдается фазовый переход титаната бария с понижением его температуры.

3.2 Исследование проводящих свойств композитных образцов

На втором этапе были проведены исследования проводящих характеристик композитных образцов. На рисунке 3.4 представлена температурная зависимость проводимости $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ в широком диапазоне частот при нагреве (рисунок 3.4а) и охлаждении (рисунок 3.4б). Из графиков следует экспоненциальный рост проводимости на всех частотах. В диапазоне низких частот проводимость не зависит от частоты и экспоненты проводимости совмещаются. При повышении частоты измерений мы наблюдаем зависимость проводимости от частоты, так как с повышением частоты возрастает вклад емкостной составляющей тока. На кривых охлаждения присутствует экспоненциальный спад значений, начиная с 290 К.

Аналогичное поведение проводимости наблюдается и для образца $(\text{CuO})_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ (рисунок 3.5). Экспоненциальный рост наблюдается при нагреве (рисунок 3.5 а) и при охлаждении – экспоненциальный спад, начиная с 290 К (рисунок 3.5 б).

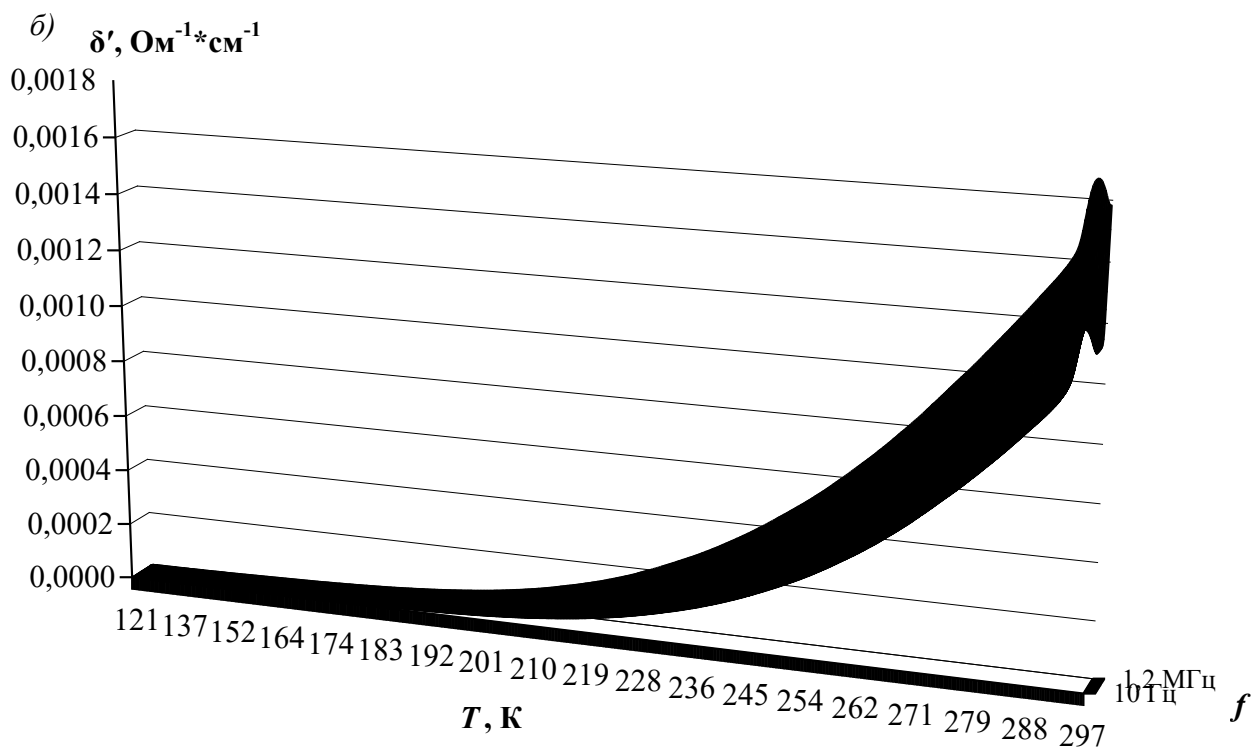
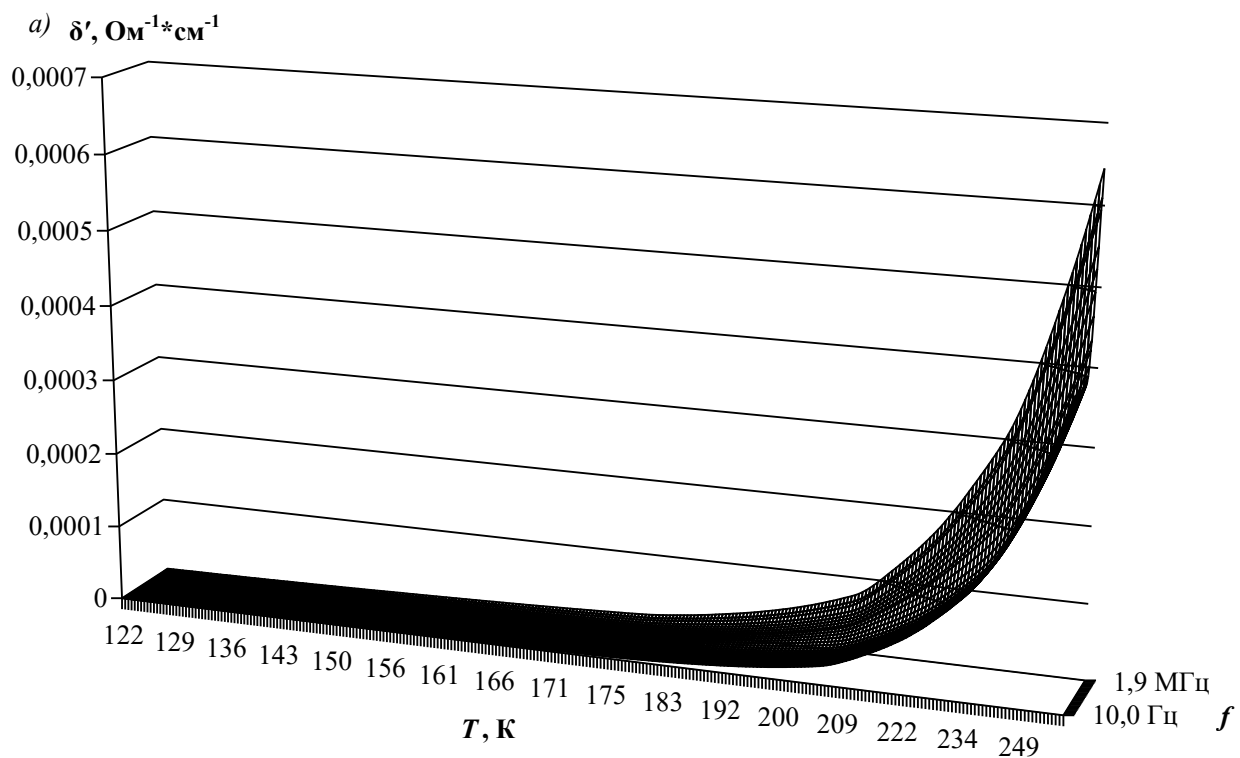


Рисунок 3.4 – Температурно-частотная зависимость δ' для композита $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ при нагреве (а) и охлаждении (б)

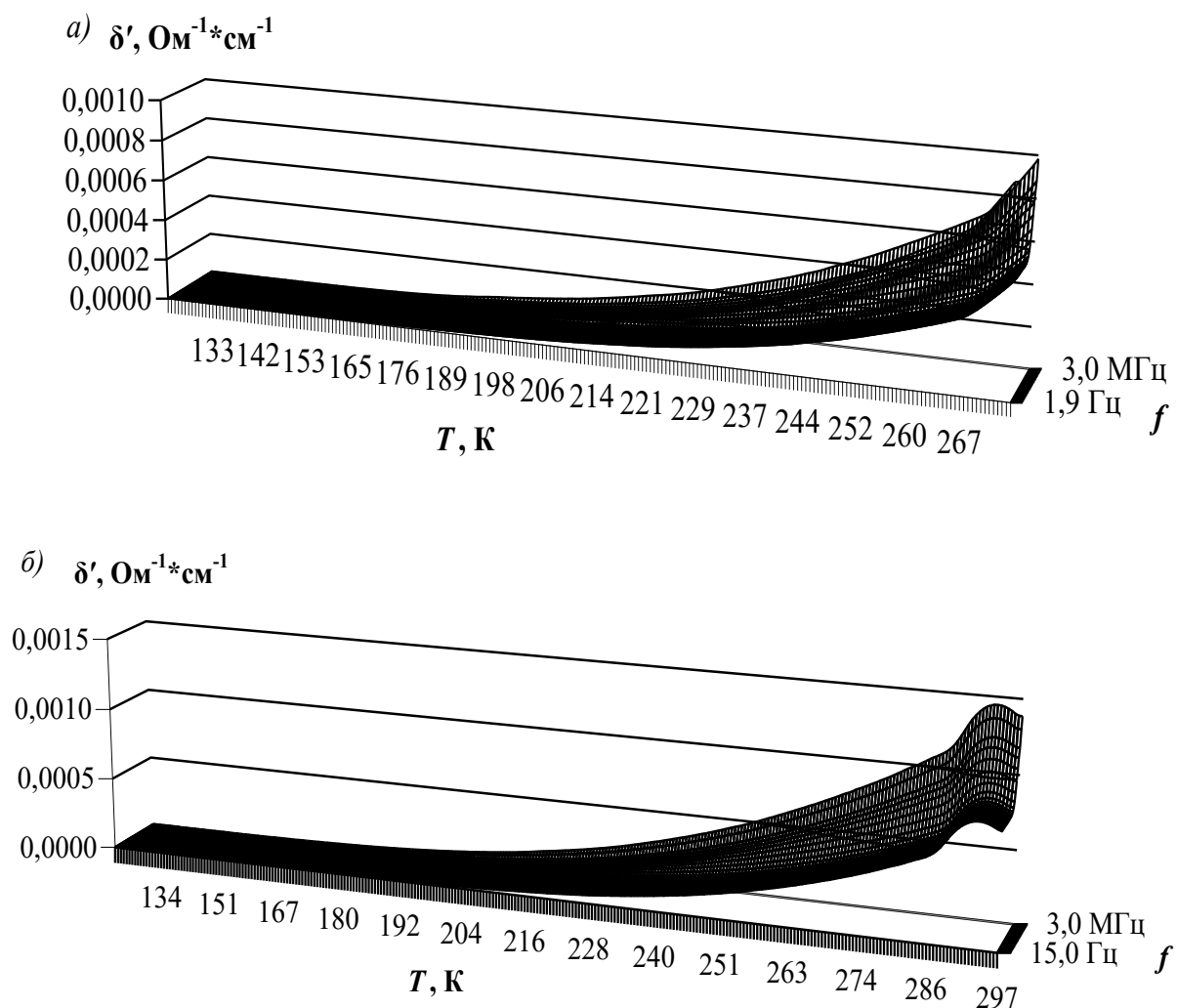


Рисунок 3.5 – Температурно-частотная зависимость δ' для композита $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ при нагреве (а) и охлаждении (б)

Из сравнения температурного хода проводимости на низкой частоте, чтобы исключить вклад емкостной составляющей, образцов с разной объемной долей включений частиц титаната бария (рисунок 3.6) следует, что с увеличением объемной доли включений значения проводимости уменьшаются.

На высоких частотах также наблюдается небольшая разница в значениях проводимости – с увеличением объемной доли включений значения проводимости уменьшаются (рисунок 3.7).

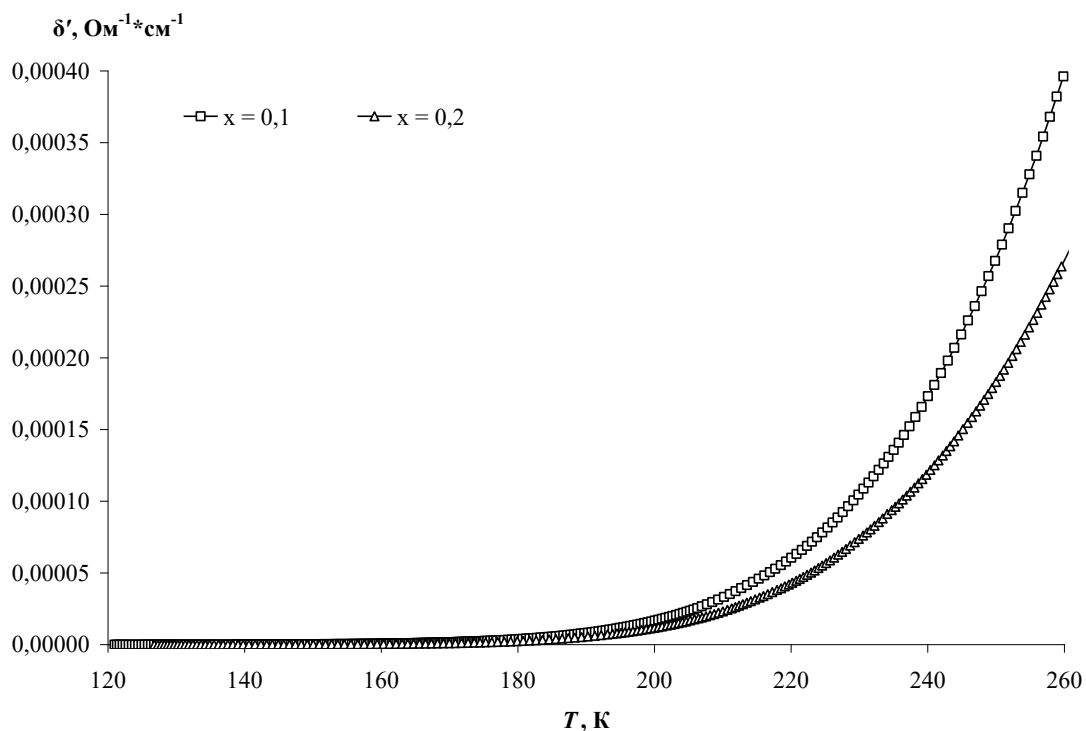


Рисунок 3.6 – Температурная зависимость δ' для композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ на частоте 15 Гц при нагреве

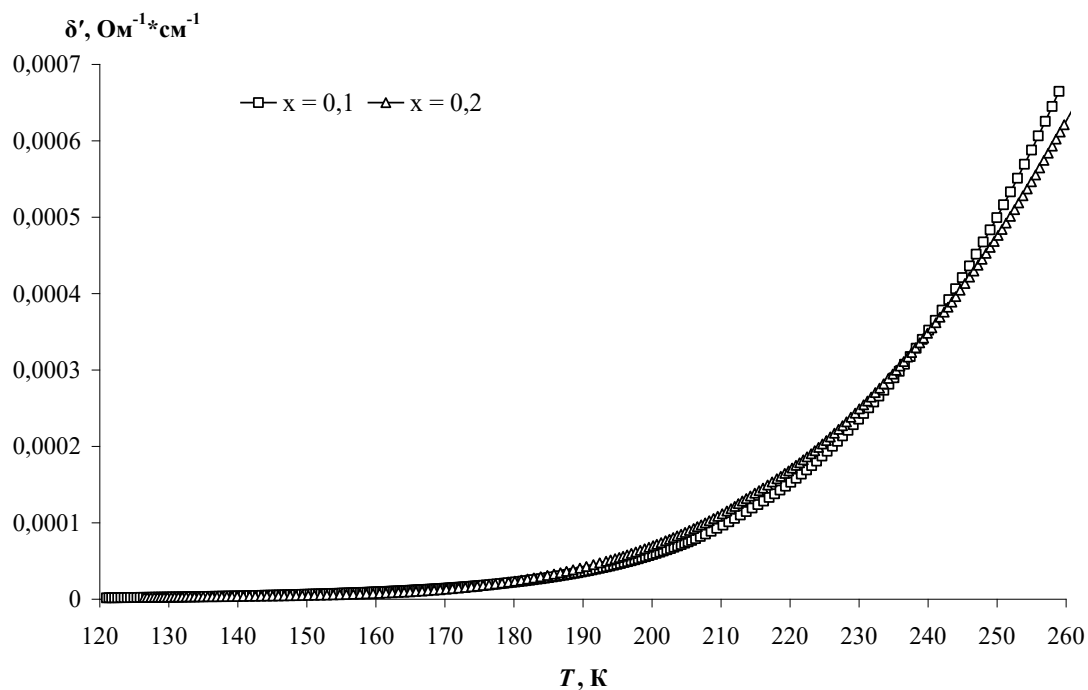


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость δ' для композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ на частоте 3 МГц при нагреве

На следующем этапе была сделана попытка качественной оценки энергии активации композитных образцов. Для этого по температурным зависимостям проводимости был выполнен расчет некоторых эффективных значений энергии активации и построены зависимости ее значений от температуры и состава образца.

На рисунке 3.8 представлена температурная зависимость энергии активации образца чистого оксида меди и образца композита с $x = 0,1$. Из данных зависимостей следует, что до температуры ~ 270 К значения энергии активации для образца композита выше, чем для чистого оксида меди. В температурном интервале между температурами Нееля эти значения уменьшаются.

Для оценки влияния объемной доли включений аналогичные зависимости были построены и для образцов с $x = 0,2, 0,3, 0,4$. Измерения проводимости образцов с $x = 0,2, 0,3, 0,4$ были предоставлены лабораторией сегнетоэлектриков Благовещенского государственного педагогического университета.

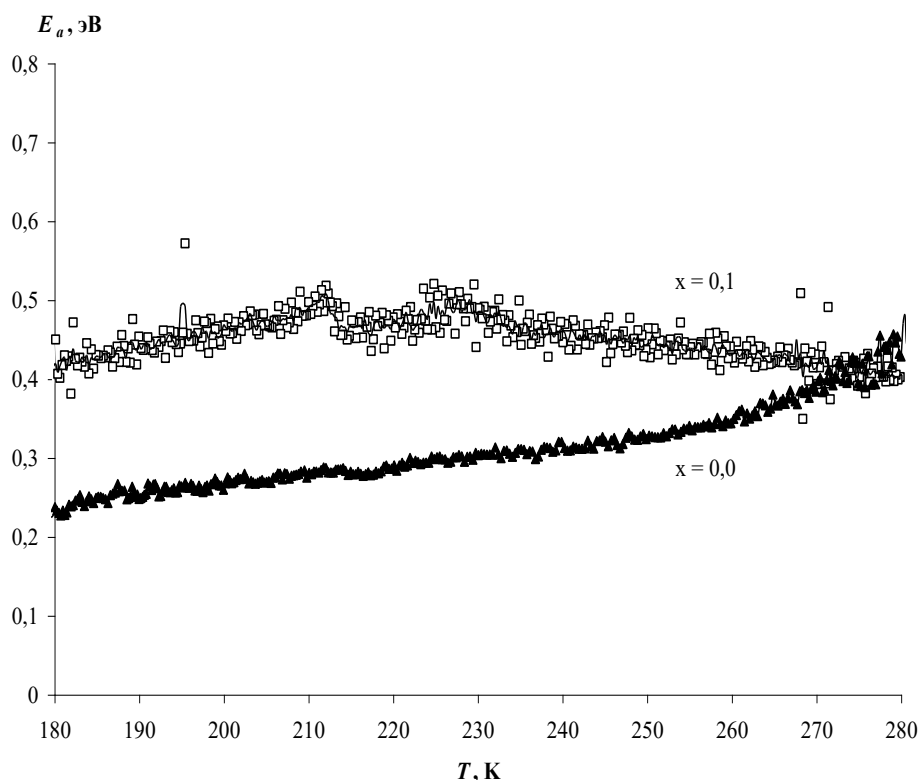


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость энергии активации для CuO $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$

На рисунке 3.9 представлены зависимости расчетных значений энергии активации от температуры для всех композитных образцов. Данные зависимости показывают, что для составов композитов $x = 0,1$ и $0,2$ эти зависимости практически совпадают.

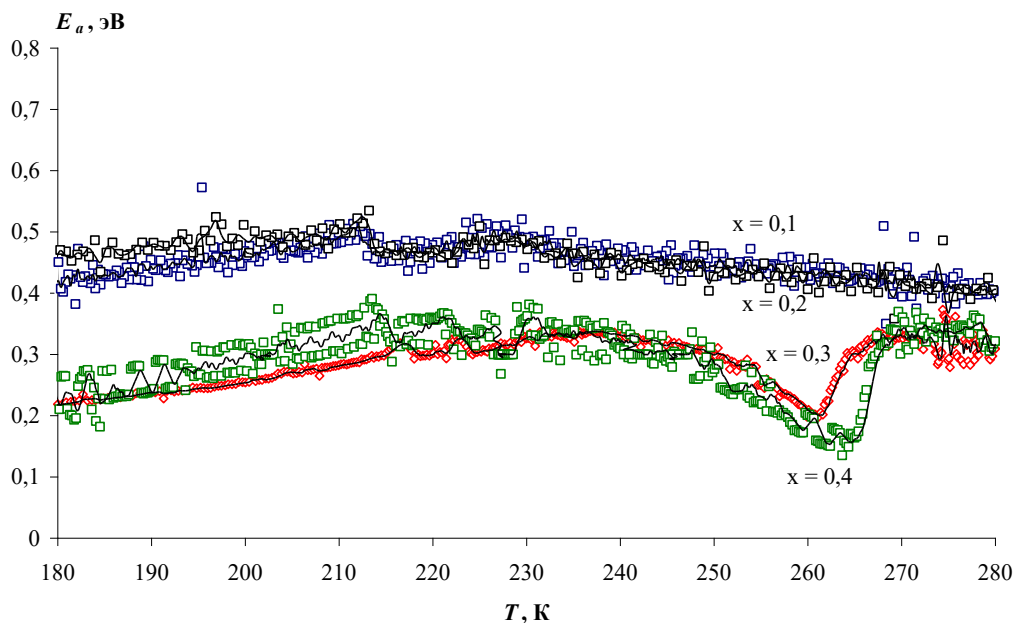


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость энергии активации для образцов композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ разного состава

Для составов при $x = 0,3$ и $0,4$ имеются существенные отличия. Обе зависимости для этих составов имеют минимум при температуре, соответствующей фазовому переходу в титанате бария. Причем с увеличением объемной доли включений минимум становится глубже и смещается в сторону более высоких температур.

Таким образом, включение частиц титаната бария в композит с оксидом меди будет оказывать влияние на проводящие свойства оксида меди, на значения энергии активации, которые будут зависеть от объемной доли включений.

3.3 Обсуждение полученных экспериментальных результатов

Обсудим явления, наблюдаемые при исследовании свойств композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. Расширение температурного интервала сегнетофазы оксида меди в композите обусловлено диполь-дипольным взаимодействием частиц оксида меди и титаната бария. В температурном интервале, в котором происходит стаби-

лизация сегнетофазы, оба компонента композита находятся в сегнетоэлектрическом состоянии. Титанат бария имеет высокие значения диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации по сравнению с оксидом меди. Находясь в сегнетофазе, частицы титаната бария индуцируют свои сегнетоэлектрические свойства окружающим их частицам оксида меди, что задерживает переориентацию дипольных моментов частиц оксида меди и позволяет удерживать сегнетоэлектрическое состояние в оксиде меди в более широком температурном интервале. Увеличение количества частиц титаната бария приводит к еще большему расширению интервала стабилизации сегнетофазы в оксиде меди. Эти данные подтверждаются и результатами исследований других сегнетоэлектрических композитов с включениями BaTiO_3 , в которых показано, что при увеличении объемной доли частиц титаната бария до определенного значения [20 – 24].

Увеличение значений диэлектрической проницаемости с повышением объемной доли включений на низких частотах определяется большим вкладом поляризации Максвелл-Вагнера. Рост доли включений означает увеличению границ раздела между частицами в композите с разными диэлектрическими свойствами. Это приводит к накоплению свободных зарядов на границах зерен, которые образуют дополнительные диполи и дают свой вклад в поляризацию, а, следовательно, и в диэлектрические свойства.

Уменьшение значений проводимости с увеличением частиц титаната бария объясняется тем, что большее количество частиц включений создает большее количество барьеров для свободных носителей. Это ведет к понижению значений проводимости.

Оценка значений энергий активации для композитов была проведена на качественном уровне. Для количественного определения учитывать проводимости каждого из компонентов композита:

$$\ln \sigma = \ln(\sigma_1 + \sigma_2) = \ln \sigma_1 + \ln \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) = \ln a e^{-\frac{E_1}{kT}} + \ln \left(1 + \frac{b e^{-\frac{E_2}{kT}}}{a e^{-\frac{E_1}{kT}}} \right), \quad (3.1)$$

$$\ln \sigma = \ln a - \frac{E_1}{kT} + \ln \left[1 + \frac{\mu_2 n_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}}{\mu_1 n_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}} \right]. \quad (3.2)$$

При условии, что $\mu_1 n_1 \gg \mu_2 n_2$:

$$\ln \sigma = \ln(e\mu_1 n_1) - \frac{E_1}{kT}. \quad (3.3)$$

При условии, что $\mu_1 n_1 \ll \mu_2 n_2$

$$\ln \sigma = \ln(e\mu_1 n_1) - \frac{E_1}{kT} + \ln \left(\frac{\mu_2 n_2}{\mu_1 n_1} \right) - \frac{E_2}{kT} + \frac{E_1}{kT} = \ln(e\mu_1 n_1) + \ln \left(\frac{\mu_2 n_2}{\mu_1 n_1} \right) - \frac{E_2}{kT}, \quad (3.4)$$

$$\ln \sigma = \ln(e\mu_2 n_2) - \frac{E_2}{kT}, \quad (3.5)$$

где E_1 – энергия активации оксида меди;

E_2 – энергия активации титаната бария;

μ_1 и μ_2 – подвижности носителей оксида меди и титаната бария соответственно;

n_1 и n_2 – концентрация носителей оксида меди и титаната бария соответственно;

σ_1 и σ_2 – вклад проводимости CuO и BaTiO₃ соответственно.

Таким образом, необходимо учитывать вклад каждого из механизмов проводимости, присутствующих в компонентах композита, и на каком температурном интервале каждый из них влияет на общее значение энергии активации необходимо учитывать концентрацию носителей и их подвижность для каждого из компонентов. Это является отдельной математической задачей. В результате качественной оценки поведения энергии активации было показано, что включение частиц титаната бария будет оказывать влияние на итоговое значение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения магистерской диссертации были получены образцы композитов $(\text{CuO})_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ и $(\text{CuO})_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$. Полученные образцы исследованы в широком диапазоне частот методом диэлектрической спектроскопии. Был проведен анализ влияния частиц титаната бария, включенных в композит, на диэлектрические и проводящие свойства, температуры фазовых переходов в оксиде меди.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы о том, что в данных композитах происходит взаимное влияние компонентов, а именно:

- 1) установлено, что в исследуемых композитах происходит расширение температурного интервала сегнетофазы оксида меди, с увеличением объемной доли включений частиц титаната бария происходит дальнейшая стабилизация сегнетофазы оксида меди;
- 2) показано, что увеличение объемной доли включений частиц титаната бария приводит к росту значений диэлектрической проницаемости композита за счет вклада межслоевой поляризации, что характерно для многих сегнетоэлектрических неоднородных систем;
- 3) выявлено понижение температуры фазового перехода в титанате бария в составе композита при $x = 0,2$.
- 4) выполнена качественная оценка значений энергии активации композитов и показана ее зависимость от объемной доли включений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Струков Б.А., Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / Б.А. Струков, А.И. Лебедев, / пер. с англ. под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. –М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. –440 с.2.
- 2 Wang, K.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders/ K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren // Adv. Phys. –2009. –V.58. –P.321-448.3.
- 3 Ma, J. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan // Adv. Mater. –2011. –V.23. –P. 1062-1087.4.
- 4 Смоленский, Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис// УФН. –1982. –Т.137,№3. –С.415-448.5.
- 5 Белоус, А.Г. Мультиферроики: синтез, структура и свойства [Текст,]/ А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов// Укр. хим. журн. –2012. –Т.78,№7. –С. 41-70.6.
- 6 Звездин, А.К. Неоднородное магнитоэлектрическое взаимодействие в мультиферроиках и вызванные им новые физические эффекты [Текст,]/ А.К. Звездин., А.П. Пятаков// УФН. –2009. –Т.179. –С. 897-904.7.
- 7 Антонов, А.А. Генерация гармоник в системах с электрическим и магнитным упорядочением [Текст, рисунок]/ А.А. Антонов, С.В. Барышников, Ю.А. Долгова, А.Ю. Милинский // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: материалы XIV региональной научной конференции, Хабаровск, 22-24 сентября 2016 г. / под ред. А. И. Мазура. –Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2016. –С. 153-156.
- 8 Мультиферроики [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1569849>. –05.03.2020
- 9 Мультиферроики [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.osc.phys.msu.ru/mediawiki/upload/4/4e/2008-12-26_Shust_V_A.pdf.
- 10 Мультиферроики [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ngpedia.ru/pg3053534xkgUEUA0007626348/>. –05.03.2020

11 Мультиферроики [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/4640/. –14.12.2019

12 Kimura T. Cupric oxide as an induced-multiferroic with high TC [Текст, рисунок]/ Т. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P.Ramirez// Nature Mater. 2008. V.7. P. 291-294.

13 Антонов А.А. Исследование нелинейных диэлектрических свойств мультиферроика CuO [текст, рисунок]/ Антонов А.А., Шацкая Ю.А., Барышников С.В. //Благовещенский государственный педагогический университет. – 2015. т.17, No2, с.37-42.

14 Рез, И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике [Текст, рисунок]/ И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. – М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.

15 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы [Текст, рисунок]/ М. Лайнс, А. Гласс/ пер. с англ.;под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. –М: Мир, 1981. –736с.

16 Esbrink S. A refinement of crystal structure of copper(2) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s [текст, рисунок]/ Esbrink, S., Norrby L.-J.// Acta Crystallographica. B. 1970. V. 26. P. 8-15.

17 Ain M. Magnetic excitations in CuO [текст]/ M. Ain, W. Reichardt B. Hennion, G. Pery, B.M. Wanklyn// Physica C. 1989. V.162. P. 1279-1280.

18 Boothroyd A.T. High-energy magnetic excitations in CuO [текст]/ A.T.Boothroyd, A. Mukher-jee, S. Fulton, T.G. Perring, R.S. Eccleston, H.A. Mook, B.M. Wanklyn// Physica B. 1997. V.234. P. 731–733.

19 Babkevich P. Electric field control of chiral magnetic domains in the high-temperature multiferroic CuO [текст]/ P. Babkevich, A. Poole, R.D. Johnson, B. Roessli, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd// Phys. Rev. B. 2012. V.85. P. 134428–134435.

20 Стукова, Е.В. Взаимное влияние компонентов в сегнетоэлектрических композитах [текст]/ Е.В. Стукова // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77. – №8. – С.1122 – 1125.

21 Шацкая, Ю.А. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах [текст, рисунок]/ Ю.А. Шацкая, Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2010. – №1. – С. 36 – 41.

22 Stukova, E.V. Stabilization of the ferroelectric phase in $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ Composites [текст]/ E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov// Inorganic materials: applied research. – 2011. – V.2. – N5. – P.434 – 438.

23 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 [текст]// Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2011. – №138. – С.58 – 65.

24 Стукова, Е.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(\text{NaNbO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ [текст]/ Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Т.А. Трюхан, С.В. Барышников // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – №2. – С. 22 – 27.

25 Поплавко Ю.М. Физика активных диэлектриков. [текст, рисунок]/ Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П./ изд., ЮФУ 2009.

26 Schneider U., Lunkenheimer P., Pimenov A., Brand R., Loidl A. "Wide range dielectric spectroscopy on glass-forming materials: an experimental overview"[текст, рисунок]// Ferroelectrics, 2001. V.249. N1-2. P. 89-98.

27 Mopsik F.I. "Precision time-domain dielectric spectrometer"[текст]/ F.I. Mopsik/// Rev. Sci. Instrum. 1984. V55. N1. P.79-87.

28 Novocontrol BDS-80 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://ncm.spbstu.ru/equipment/22-ultrashirokopolosnyj-diyelektricheskij-spektrometr-novontrol-concept-80.html> . –10.05.2020