

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 – Прикладные 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: Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических компози-
зитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$

Исполнитель
студент группы 814-0м

 15.06.2020 А.В. Павлов
(подпись, дата)

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

 16.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Руководитель научного
содержания программы
магистратуры

 17.06.2020 Е.В. Стукова
(подпись, дата)

Нормоконтроль

 18.06.2020 О.В. Зотова
(подпись, дата)

Рецензент

 19.06.2020 С.В. Барышников
(подпись, дата)

Благовещенск 2020

АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 01 » 05 2020 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Павлова Алексея Владимировича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$

(утверждена 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: обработанные по методу растровой электронной микроскопии и диэлектрической спектроскопии образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x=0,05$; $0,10$ и $0,20$) и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x=0,10$)

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): получить образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ с различной объемной долей включений частиц титаната бария и титаната свинца ($x = 0,05$; $0,1$; $0,2$); измерить диэлектрические характеристики исследуемых образцов; проанализировать изменения диэлектрических свойств и температуры Кюри в исследуемых композитах в зависимости от состава.

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

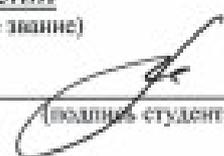
6. Консультанты по курсовой работе (с указанием относящихся к ним разделов) нет

7. Дата выдачи задания 21 мая 2020 г.

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

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

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


(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 53 с., 13 рисунков, 52 источника.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ИОДАТ АММОНИЯ, ТИТАНАТ БАРИЯ, ТИТАНАТ СВИНЦА, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, КОМПОЗИТ, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В первой главе работы выполнен обзорный анализ результатов исследований свойств сегнетоэлектрических композитов, включающих иодат аммония, титанат бария и титанат свинца и описаны физические свойства компонентов сегнетоэлектрических композитов. Во второй главе рассмотрены методы получения образцов сегнетоэлектрических композитов на основе иодата аммония, изучены теоретический подход к описанию сегнетоэлектричества и методики исследования образцов сегнетоэлектрических композитов. В третьей главе приводятся результаты исследования сегнетоэлектрических композитов методами растровой электронной микроскопии и диэлектрической спектроскопии и проводится анализ полученных данных.

Цель работы определить влияние объемной доли и рода частиц включений на диэлектрические свойства иодата аммония, входящего в состав композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$.

В ходе выполнения работы проанализированы результаты исследования образцов сегнетоэлектрических композитов на основе иодата аммония с включениями титаната бария или титаната свинца методами растровой электронной микроскопии и диэлектрической спектроскопии и был проведен сравнительный анализ полученных данных с результатами исследования чистого иодата аммония.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Диэлектрические свойства исходных компонентов исследуемых сегнето- электрических композитов	6
1.1 Основные физические свойства и структура иодата аммония NH_4IO_3	6
1.2 Основные физические свойства и структура титаната бария BaTiO_3	8
1.3 Основные физические свойства и структура титаната свинца PbTiO_3	10
1.4 Анализ экспериментальных данных исследований свойств сегнето- электрических композитов	12
2 Получение, теоретический подход к описанию сегнетоэлектричества и ме- тоды экспериментального исследования образцов	17
2.1 Получение образцов сегнетоэлектрических композитов	18
2.2 Теория фазовых переходов Ландау – Гинзбурга	18
2.3 Метод растровой электронной микроскопии	26
2.4 Метод диэлектрической спектроскопии	29
3 Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов	34
3.1 Исследование образцов композитов методом растровой электронной микроскопии	34
3.2 Диэлектрические исследования образцов композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$	35
3.3 Исследование сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{PbTiO}_3)_{0,1}$	41
3.4 Обсуждение результатов экспериментальных исследований	43
Заключение	47
Библиографический список	48

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования сегнетоэлектриков обусловлена, прежде всего тем, что в настоящее время сегнетоэлектрические материалы находят все более широкое практическое применение в различных областях техники. Высокая восприимчивость к электрическим полям ведет к применениям, в которых необходимо концентрировать энергию. Высокая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков используется в нелинейных конденсаторах большой емкости, высокоэффективных приемниках и преобразователях электромагнитного излучения в видимой и инфракрасной части спектра, энергонезависимых элементах памяти, сенсорах, аудиодатчиках.

Композиционные материалы на основе сегнетоэлектриков могут иметь широкий диапазон структур: полярные частицы в слабо или сильнополяризуемой матрице, полярные включения в полярной матрице и так далее.

Цель – определить влияние объемной доли и рода частиц включений на диэлектрические свойства иодата аммония, входящего в состав композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Проанализировать имеющиеся в литературе результаты экспериментальных исследований сегнетоэлектрических композитов.
- 2) Получить образцы композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05, 0,10$ и $0,20$); $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,10$).
- 3) Измерить диэлектрические характеристики полученных композитных образцов.
- 4) Проанализировать влияние объемной доли и рода частиц включений на диэлектрические свойства иодата аммония, входящего в состав композитов.

1 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИССЛЕДУЕМЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

1.1 Основные физические свойства и структура иодата аммония NH_4IO_3

Иодат аммония – неорганическое соединение, соль аммония и йодноватой кислоты с формулой NH_4IO_3 , в виде бесцветных кристаллов, растворимых в воде. Другие известные и используемые в литературе названия иодата аммония – иодноватокислый аммоний, соль аммония и иодноватой кислоты или трийодат аммония [1, 2].

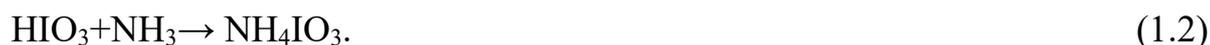
Иодат аммония представляет собой неорганическую соль, которая является умеренно растворимой в холодной, и умеренно растворимой в горячей воде, так же как и все иодаты, она является сильным окислителем.

В отличие от других иодатов, иодат аммония не может быть получен путем растворения йода в растворе гидроксида аммония, вместо этого образуется взрывоопасный трийодид азота.

Иодат аммония получается путем сливания холодных растворов (при температуре $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$) хлорида аммония и иодата натрия [3]:



Иодат аммония может быть получен путем нейтрализации раствора йодной кислоты с аммиаком [4]:



Используя его низкую растворимость в воде, он также может быть осажден из раствора иодата с солью аммония [4]:



Поскольку иодат аммония состоит из восстанавливающего иона аммония и иона окисляющего иодата, он уже начинает разлагаться при 150 °С на азот, кислород, йод и воду [4]:



Сегнетоэлектрические свойства иодата аммония были открыты японскими учеными Ока, Мицуи, Широиси и Савада в 1976 году [5]. При температуре выше $T = 120$ °С иодат аммония находится в кубической α -фазе. Ниже этой температуры кристалл переходит в орторомбическую пьезоэлектрическую β -фазу ($\text{Pc}2_1\text{n}$) с постоянными решетки $a = 6,426$ Å, $b = 9,104$ Å, $c = 6,466$ Å. При дальнейшем понижении температуры, в области около $T=85$ °С, происходит трансформация в сегнетоэлектрическую γ -фазу ($\text{Pm}2_1\text{b}$), которая тоже является орторомбической, с постоянными решетки $a = 6,413$ Å, $b = 9,156$ Å, $c = 6,411$ Å.

Структурная трансформация вблизи $T = 85$ °С между неполярной пьезоэлектрической β -фазой и сегнетоэлектрической γ -фазой обусловлена изменением наклона октаэдров IO_6 в перовскитоподобной структуре. В то же время происходят небольшие смещения иона аммония NH_4^+ вдоль полярной оси b и возникновение спонтанной поляризации (при комнатной температуре модуль вектора спонтанной поляризации $P_s \sim 1,8$ мкКл/см²).

Хотя пространственная группа высокотемпературной β -фазы является полярной, дипольный момент ячейки равен нулю. Фазовый переход относится к переходу первого рода с аномалиями диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант [6].

Структура одиночных кристаллов NH_4IO_3 была определена при помощи дифракции рентгеновских лучей. Полученные данные указали, что, комплекс кристаллизуется в призматическую систему со свободной группой $\text{Pc}2_1\text{n}$ и четырьмя формами в элементарной ячейке. Константы решетки: $a = 6,4115$ Å, $b = 9,1706$ Å и $c = 6,3740$ Å [7].

1.2 Основные физические свойства и структура титаната бария BaTiO₃

Титанат бария представляет собой соединение оксидов титана и бария BaTiO₃. Соль бария несуществующей в свободной форме метатитановой кислоты – H₂TiO₃. Титанат бария – бесцветный кристалл, нерастворимый в воде. Это наиболее типичный представитель сегнетоэлектрика с фазовым переходом первого типа. Обычно его получают в виде мелкозернистой керамики – поликристалла, спеканием при температурах от 1300 °С до 1400 °С диоксида титана TiO₂ и карбоната бария BaCO₃:



Титанат бария с модификацией кристаллической структуры типа перовскит является сильным сегнетоэлектриком, обладающим фоторефрактивным и пьезоэлектрическим эффектами [8].

В парафазе атомы бария расположены в кубическом кристалле при вершинах ячеек, атомы титана – в центре куба, атомы кислорода – в центрах граней. Параметр элементарной кубической ячейки $a = 4 \text{ \AA}$ при температуре 127 °С. В парафазе BaTiO₃ относится к пространственной группе симметрии Pm₃m.

При охлаждении до $T = 120 \text{ °С}$ в BaTiO₃ происходит сегнетоэлектрический переход из кубической парафазы в тетрагональную сегнетофазу, пространственная группа симметрии которой P4mm. Наблюдается смещение атомов Ti вдоль одного из шести эквивалентных направлений типа {001}. Вдоль этого же направления смещаются атомы кислорода O – один из них ближе к Ti, другой – дальше. Атомы Ba и O, практически, не меняют своих положений. Таким образом выделяется одна из полярных осей, вдоль которой возникает дипольный момент, носителем которого является одна элементарная ячейка, она представляется как тетрагонально искаженный куб с геометрическими параметрами $a = 3,992 \text{ \AA}$, $c = 4,036 \text{ \AA}$.

При понижении температуры в BaTiO_3 происходят и фазовые переходы из одной сегнетофазы в другую, сопровождающиеся изменениями симметрии. При $T = 0$ °С направления и смещения атомов в кристалле скачкообразно меняются. Теперь атомы титана смещаются вдоль одного из двенадцати эквивалентных в кубической фазе направлений типа $\{110\}$ (вдоль диагонали грани кристалла). В этой фазе кристалл относится к ромбической пространственной группе $C2mm$.

Наконец, при $T = -90$ °С происходит еще один переход из ромбической фазы в ромбоэдрическую сегнетофазу, пространственная группа которой $R3m$. В ней атомы титана смещены вдоль одного из восьми направлений типа $\{111\}$ исходной кубической ячейки. Отметим, что все упомянутые фазовые переходы сопровождаются аномалиями физических свойств кристалла. Все указанные три перехода – фазовые переходы первого рода, то есть при понижении температуры диэлектрическая проницаемость изменяется скачкообразно [9].

У титаната бария диэлектрическая проницаемость выше температуры $T_c = 120$ °С соответствует закону Кюри – Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (1.6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость;

C – постоянная Кюри – Вейсса;

T_0 – температура Кюри – Вейсса [10].

Титанат бария BaTiO_3 характеризуется очень высокими значениями диэлектрической проницаемости (до десятков тысяч), поэтому на его основе выпускают сегнетоэлектрическую керамику, используемую для создания конденсаторов, пьезоэлектрические датчики, нагреватели и температурные датчики.

Кроме кубической модификации кристалла титаната бария со структурой перовскита, известна гексагональная модификация с пространственной группой $R6_3/mmc$, устойчивая при температуре выше 1430 °С.

1.3 Основные физические свойства и структура титаната свинца PbTiO_3

Титанат свинца – химическое неорганическое соединение с химической формулой PbTiO_3 , свинцовая соль метатитановой кислоты, или смешанный оксид титана-свинца $\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$. Широко используемый сегнетоэлектрик со структурой перовскита.

Жёлтый порошок, или желтые кристаллы очень плохо растворим в воде, растворяется в горячей концентрированной серной кислоте. Растворимость зависит от кислотности среды, при $\text{pH} = 3$ растворимость равна $4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при $\text{pH} \approx 7,7$: $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л падает до неразрешимых применённым методом измерения концентраций менее $3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, в диапазоне pH от 10 до 11 [11].

Титанат свинца представляет собой кристаллы с тетрагональной, искаженной решеткой ($a = 3,904 \text{ \AA}$, $c = 4,150 \text{ \AA}$, $z = 1$, пространственная группа $\text{P4}/\text{mmm}$), при повышении температуры параметры решетки изменяются (a увеличивается, c уменьшается). При охлаждении при температуре Кюри, равной $T = 493 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в кубическую модификацию типа перовскита с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (рисунок 1.1).

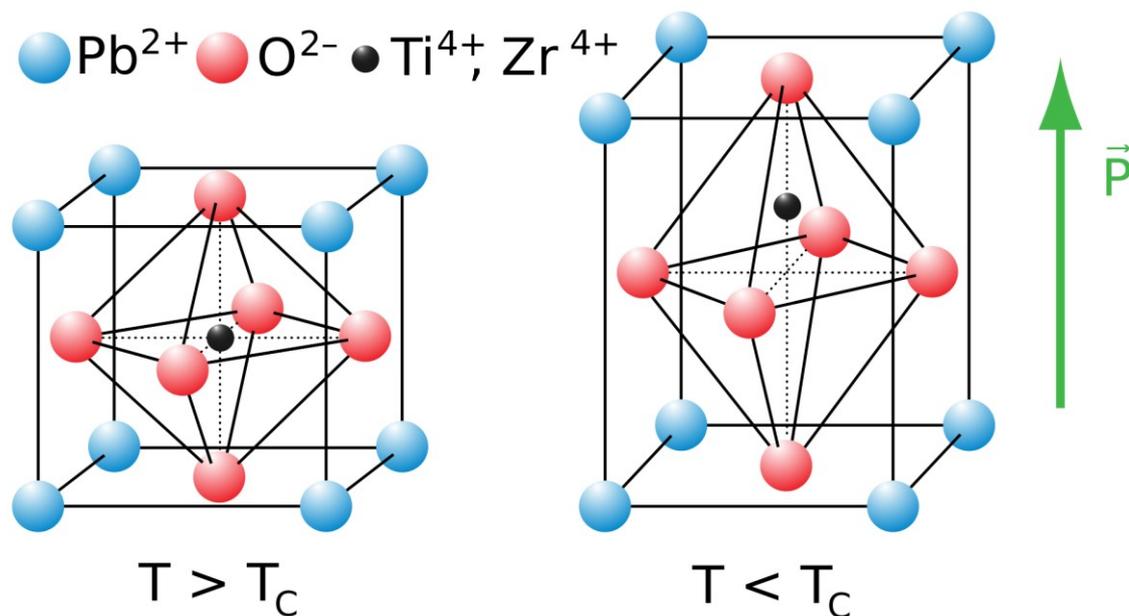


Рисунок 1.1 – Структура элементарной кристаллическая ячейки титаната свинца при температуре ниже точки Кюри – структура перовскита (справа) и при температуре выше точки Кюри (слева) [11]

Согласно [12], титанат свинца обладает следующими физическими и химическими свойствами: «выше температуры $T = 400$ °С в кристалле титаната свинца наблюдается полисинтетическое двойникование с образованием сегнетоэлектрических доменов по направлениям [101] и [011] с шириной доменов 0,1-10 мкм, около $T = 500$ °С домены исчезают. Температура плавления кристалла $T = 818$ °С; плотность $7,3$ г/см³; показатель преломления $n^{20} = 2,65-2,71$; двулучепреломление при $T = 400$ °С и $\lambda = 589,6$ нм; в инфракрасном спектре полосы поглощения 590 и 420 см⁻¹ (по другим данным 575 и 405 см⁻¹); диэлектрическая проницаемость монокристаллов $\epsilon = 30-170$ (при $T = 20$ °С), $\epsilon = 10000$ (при $T = 495$ °С), пористой керамики $\epsilon = 50$, при добавлении MnO_2 $\epsilon = 210-280$; тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = 0,01-0,07$ (при $T = 20$ °С для монокристалла титаната свинца); коэффициент электромеханической связи K от 4 % до 5 %; $\rho = 10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$ Ом·см».

Получают титанат свинца $PbTiO_3$ спеканием оксидов свинца PbO и титана TiO_2 при наличии керамических добавок, а также совместным осаждением из растворов гидроксидов, оксалатов или карбонатов свинца и титана с последующим нагревом их выше $T = 1000$ °С. Монокристаллы титаната свинца выращивают из раствора в расплаве смеси оксидов $(PbO)_{0,65}/(TiO_2)_{0,15}/(B_2O_3)_{0,2}$ при $T = 1000$ °С, тонкие пленки титаната свинца толщиной 0,1-0,3 мкм получают катодным распылением. Чаще всего в промышленности применяется керамика на основе твердых растворов титаната-цирконата свинца $Pb(Ti, Zr)O_3$, а также керамика с примесью лантана [12].

При комнатной температуре имеет тетрагональную структуру типа перовскита (пространственная группа $R4mm$). При охлаждении из высокосимметричной высокотемпературной области в низкосимметричную низкотемпературную область до температуры Кюри в титанате свинца происходит сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода из тетрагональной со спонтанной поляризацией структуры в кубическую неполярную структуру с пространственной группой $Rm3m$. Титанат свинца выделяется среди сегнетоэлектриков

одним из наиболее высоких значений спонтанной поляризации при комнатной температуре – $0,75 \text{ Кл/м}^2$.

1.4 Анализ экспериментальных данных исследований свойств сегнетоэлектрических композитов

В настоящее время известно небольшое количество научных работ, посвященных исследованию иодата аммония [5 – 7, 13 – 16], что вызывает большой интерес к исследованию его физических и, в частности, сегнетоэлектрических свойств.

В 1990 году в Ташкенте была защищена кандидатская диссертация [15], автором работы были проведены исследования в том числе физических свойств иодата аммония, как сегнетоэлектрика.

Авторы работы [16] делают выводы о том, что исследование диэлектрических свойств иодата аммония NH_4IO_3 , внедренного в наноразмерные пористые матрицы SBA-15 и MCM-41 показывает, что для наноразмерного иодата аммония наблюдается рост эффективного диэлектрического отклика композитов измеренных на низких частотах. Фазовый переход в иодате аммония в сегнетоэлектрическую фазу сохраняется, но размывается с уменьшением частиц, температура фазового перехода немного повышается. Также авторами исследована зависимость диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композиционных материалов от многократности циклов «охлаждение-нагревание».

В 2018 году [6] группа ученых также изучала особенности сегнетоэлектрического фазового перехода в иодате аммония NH_4IO_3 , внедренного в нанопористую матрицу оксида алюминия Al_2O_3 . В работе авторов исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости иодата аммония и коэффициента гармоник композитных материалов на основе иодата аммония в матрице оксида алюминия Al_2O_3 . Авторами обнаружено, что фазовый переход несколько размывается, а температура перехода смещается в область с низкими температурами на $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Титанат бария как сегнетоэлектрик был открыт и исследован впервые членом-корреспондентом Академии Наук СССР Б.М. Вулом в 1944 г. За эту ра-

боту ему была присуждена Сталинская премия. Как пишет автор одной из первых кандидатских диссертаций [17], посвященных титанату бария: «Титанат бария, наряду со сверхвысокой диэлектрической проницаемостью 1000, обладает целым рядом интересных свойств». Именно поэтому этот компонент сегнетоэлектрического композита описан наиболее широко в отечественной и зарубежной физической литературе.

Публикации, посвященные исследованию диэлектрических свойств титаната бария появляются с момента открытия сегнетоэлектрических свойств в 1944 году (например, [17] – в 1948 году, [18] – 1949 год) и по настоящее время.

В статье [18], всего через пять лет после открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария проводится довольно обширный литературный обзор работ, посвященных исследованию титаната бария, в том числе иностранных. В статье приводятся выводы о широком применении титаната бария: «Пьезоэлементы из титаната бария могут быть с успехом применены для изготовления пьезотелефона и пьезогромкоговорителя, индикатора давления, пьезоадаптера ... в самых различных отраслях электронной техники и радиотехники» [18].

В настоящее время интерес к исследованию титаната бария не ослабевает, защищено множество кандидатских и докторских диссертаций. Современные исследования в области наноструктурированных сегнетоэлектриков, обладающих отличными от объемных структур свойствами открыли новое направление исследования для сегнетоэлектриков. Исследованию титаната бария в наноструктурном состоянии посвящена работа [19] группы ученых. В работе на основе экспериментальных данных делается вывод, что наноструктурированный титанат бария обладает свойствами не только сегнетоэлектрика, но и ферромагнетика, то есть является мультиферроиком.

Исследованию влияния примесей на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов, содержащих титанат бария посвящены работы [20] и [21], в работах показано влияние примесей на смещение фазового перехода в сегнетоэлектрическом композите, влияние допирования титаната бария редкоземельными элементами для снижения уровня диэлектрических потерь, а «так-

же повышение коэффициента управляемости диэлектрической проницаемости электрическим полем».

Исследованию физических свойств титаната свинца PbTiO_3 посвящено большое количество научных работ, так как этот сегнетоэлектрик широко применяется для изготовления «акустоэлектронных (как преобразователи электрической энергии в акустическую и наоборот), оптоэлектронных (элементы оптической связи) и запоминающих устройств, а также в технике СВЧ, дефектоскопии» [12], а также исходя из того, что титанат свинца широко используемый сегнетоэлектрик со структурой перовскита [11].

Часто в научной литературе встречаются исследования не только титаната свинца, но и сегнетоэлектрика цирконата-титаната свинца – твёрдого раствора титаната свинца и цирконата свинца с общей формулой $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Цирконат-титанат свинца широко используется на практике в виде поляризованной пьезокерамики благодаря своим высоким пьезоэлектрическим свойствам.

В нашей работе представим несколько отечественных диссертационных исследований [22 – 27] последних двадцати лет, посвященных исследованиям физических свойств титаната свинца.

В диссертации [22] автором предложен новый способ получения пленок титаната свинца обладающих сегнетоэлектрическими свойствами на металлических и полупроводниковых подложках прямым синтезом из исходных компонентов. В работе показано, что, варьируя условия синтеза и комбинацию исходных элементов пленки можно получать конечную фазу, обладающую в зависимости от состава и технологии диэлектрическими, сегнетоэлектрическими или полупроводниковыми свойствами.

В 2001 году выполнена была работа [23] в рамках проекта «Особенности фазовых состояний, возникающих при последовательных структурных превращениях в пространственно неоднородных кристаллических сегнетоэлектрических средах».

В работе [24] исследуются синтез и управление субструктурой нанодисперсных пленок соединений при активации процессов высокоэнергетическими

пучками, такими как лазерная обработка, импульсная обработка заряженными частицами и импульсная обработка некогерентным светом.

В 2006 году была защищена кандидатская диссертация [25], в которой автором последовательно исследовано влияние материала подложки на структуру и физические свойства синтезированных пленок титаната свинца. В работе приведены экспериментальные данные о влиянии переключения тонких пленок титаната свинца в составе сложных структур: электрод-пленка-подложка. Автор показывает усиление влияния внутренних смещающих полей на процессы переполяризации в тонкопленочных образцах титаната свинца по сравнению с объемным сегнетоэлектриком. Экспериментально определены параметры, характеризующие структуру и подвижность границ доменов в тонких пленках сегнетоэлектрика. Полученные в ходе исследования результаты применяются для оптимизации технологии изготовления и улучшения рабочих характеристик запоминающих устройств на тонких пленках титаната свинца.

В диссертации [26] описано многостороннее исследование свойств тонких пленок PbTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, «включая фазовый анализ, диэлектрические спектры, переключение поляризации во внешнем поле, явление усталости; определен характер диэлектрической дисперсии для пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца, полученных различными методами». Автором проводится анализ явления усталости для тонких пленок PbTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, анализируется влияние на усталостные процессы температуры и амплитуды внешнего поля; определяются частотные зависимости коэрцитивного и внутреннего поля смещения тонких пленок PbTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Автор диссертации [27] выясняет зависимости переключения поляризации в тонкопленочных сегнетоэлектриках на примере титаната свинца, в том числе в присутствии внутреннего поля смещения. Автором впервые показано влияние усталости на токи переключения в тонких пленках сегнетоэлектриков PbTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; исследованы зависимости эмиссионных и пироэлектрических явлений в пленках с внутренним полем; «исследовано влияние параметров, контролирующего коэрцитивное поле на размеры доменов, формируемых в

атомном силовом микроскопе». Обнаруженные автором зависимости позволяют контролировать процессы усталости пленок и, как следствие, дают возможность продлевать количество циклов переключения в элементах памяти при эксплуатации сегнетоэлектрических пленок. Целенаправленное воздействие на величину коэрцитивного и внутреннего полей пленок позволит добиться необходимых пьезоэлектрических и эмиссионных характеристик тонких пленок и проконтролировать размеры нанодоменов, формируемых в атомном силовом микроскопе.

2 ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В 1920 году И. Валашек обнаружил, что кристаллы сегнетовой соли ведут себя подобно ферромагнетику: показывают гистерезис поляризации и фазовые переходы из неполярной фазы в полярную. Первые качественные размышления о причинах появления спонтанного поляризованного состояния в некоторых кристаллах были высказаны еще в тридцатые годы прошлого столетия И.В. Курчатовым, и по его инициативе кристаллы, с физическими свойствами, подобные сегнетовой соли, стали называться в России сегнетоэлектриками. В зарубежной литературе за ними утвердилось название ферроэлектриков (по аналогии с ферромагнетиками) [28]. Основы микроскопической теории сегнетоэлектричества были основаны несколько позже Дж. Слэтером.

Возникновение и формирование феноменологической теории сегнетоэлектричества, заложенной на идеях Л.Д. Ландау и В.Л. Гинзбурга [29–32] и А.Ф. Девоншира [33], происходило в середине прошлого века. В настоящее время элементы этой теории в том или ином виде включены во все монографии, справочники или учебники по сегнетоэлектричеству [10, 28, 34 – 39].

В рамках создания феноменологической теории В.Л. Гинзбургом впервые была установлена прямая зависимость между коэффициентами при квадратичном члене разложения свободной энергии по степеням параметра порядка и коэффициентом упругости кристалла относительно некоторого нормального колебания решетки. Исчезновение этого коэффициента в точке фазового перехода второго рода «должно соответствовать существованию в системе критического колебания, частота которого стремится к нулю при $T \rightarrow T_c$ » [30].

Эта идея получила дальнейшее развитие в работах П. Андерсона и В. Кокрена, окончательно связавших вопрос о возникновении спонтанной поляризации с проблемой динамики решетки. В нашем исследовании мы рассмотрим теорию фазовых переходов Ландау – Гинзбурга более подробно, так

как она лежит в основе большинства работ, посвященных исследованию диэлектрических свойств сегнетоэлектриков в районе фазового перехода.

2.1 Получение образцов сегнетоэлектрических композитов

Образцы сегнетоэлектрического композита получают из химически чистых поликристаллических порошков исходных компонентов: иодата аммония NH_4IO_3 , титаната бария BaTiO_3 и титаната свинца PbTiO_3 с размерами частиц 3-5 мкм. Для приготовления образцов порошки исходных компонентов, взятых в соответствующих объемных долях, тщательно перемешивались. Из полученной механической смеси под давлением 6000 – 7000 кг/см² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм толщиной 1 мм или 2,3 мм.

В результате получены следующие образцы сегнетоэлектрических композитов: при добавлении в матрицу иодата аммония 5 % титаната бария – $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$; при смешении 90 % иодата аммония и 10 % титаната бария – $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$; при добавлении в матрицу иодата аммония 20 % титаната бария – $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,80}/(\text{BaTiO}_3)_{0,20}$ и при смешивании 90 % иодата аммония и 10 % титаната свинца – $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$;

2.2 Теория фазовых переходов Ландау – Гинзбурга

Структурные фазовые переходы (конфигурационные фазовые переходы, полиморфные превращения) – это фазовые переходы в кристаллических твердых телах, которые заключаются в перестройке структуры этих тел путем изменения относительного положения отдельных атомов, ионов или групп и обычно приводят к изменению типа симметрии кристаллов. Структурные фазовые переходы могут происходить при изменении одного или нескольких термодинамических параметров – температуры T , давления P и концентрации составляющих (в случае сплава или твердого раствора). Наиболее изучены структурные фазовые переходы по температуре. Как правило, при понижении T до T_c происходят структурные фазовые переходы от структуры кристалла с более высокой симметрией к структуре с более низкой симметрией. В этом случае начальная и конечная кристаллические модификации (фазы) могут существенно отличаться по своим свойствам. Структурные фазовые переходы обычно со-

проводятся изменением свойств твёрдого тела – электрических, упругих, магнитных [28].

Теория фазовых переходов Ландау – это общая теория, основанная на идеи о взаимосвязи между фазовым переходом второго рода и изменением симметрии физической системы. Построенная Л.Д. Ландау в 1937 году [40], автор исходит из того, что свободная энергия каждой системы должна соответствовать двум условиям: она должна быть аналитической функцией и удовлетворять симметрии гамильтониана. В таком случае вблизи критической температуры T_c термодинамический потенциал Гиббса разлагается по степеням параметра порядка η (намагниченности, поляризации) по формуле:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + a\eta^2 + b\eta^3 + c\eta^4 + \dots - \eta hV, \quad (2.1)$$

где a , b , c – коэффициенты разложения, зависящие от температуры T и давления P ;

h – напряжённость соответствующего внешнего (магнитного, электрического) поля;

V – объём.

Как правило предполагается, что коэффициенты b и c не зависят от температуры, а зависимость коэффициента a от температуры равна: $a = a_0(T - T_c)$. В формуле (2.1) параметр порядка η принимается скалярным, то есть однокомпонентным, но зачастую его приходится рассматривать как векторную величину и, в таком случае, разложение становится намного более громоздким.

В своей теории Л.Д. Ландау [31, 32, 35, 40] первым приводит понятие параметра порядка η . Симметричность задачи дает возможность упростить разложение термодинамического потенциала Гиббса по степеням параметра порядка. Таким образом, в кристаллах с центром инверсии гамильтониан задачи не зависит от характера порядка (изменение знака намагниченности или поляризации не влияет на его величину), и поэтому все условия с нечетными степенями η исчезают при разложении.

Теория Ландау оказалась очень полезной. Несмотря на то, что значения коэффициентов r и s остаются неизвестными (они могут быть идентифицированы только из сравнения с экспериментом), но критические индексы в рамках теории Ландау легко вычисляются. Таким образом, равновесное значение параметра порядка η равняется нулю выше T_c и следует закону ниже критической температуры T_c :

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{-2r_0|T-T_c|}{u}}, \quad (2.2)$$

а восприимчивость (магнитная или диэлектрическая проницаемость) как выше, так и ниже T_c соответствует закону Кюри – Вейсса:

$$\chi \sim \frac{1}{T-T_c}. \quad (2.3)$$

Теория Ландау – Гинзбурга предполагает небольшие пространственные вариации параметра порядка (поляризации) в рамках феноменологической теории Ландау – Девоншира, используя допущения, ранее предложенные Орнштейном и Цернике, которые рассматривали изменения параметра порядка независимыми от различных волновых векторов [41].

Медленное изменение поляризации вдоль полярного направления вносит дополнительный вклад в плотность свободной энергии (ΔF_{LG}), пропорционально квадрату градиента поляризации $|\nabla P|^2$. В данном случае, как и ранее, ограничиваемся случаем однокомпонентного параметра порядка, специфическая квадратичная форма плотности свободной энергии ΔF_{LG} будет выполняться и для случая векторного параметра порядка при учете условий симметрии [35, 42]. Рассмотрим скалярный случай параметра порядка. В этом случае, выразив поляризацию как функцию $P(r)$, учитывая, что r это пространственный вектор размерности d , формула плотности свободной энергии Ландау – Гинзбурга при учете только членов низшего порядка примет вид:

$$F = a_0(T - T_0) \int d^d r \{P(r)\}^2 + \gamma \int d^d r \{\nabla P(r)\}^2, \quad (2.4)$$

где второй член – это основной вклад в разложение взаимодействий типа поляризация – поляризация, показывающий добавочное увеличение свободной энергии, при условии, что значения поляризации в разных точках не идентичны. Принимая тот факт, что поляризация является действительной величиной (то есть $P^*(q) = P(-q)$), можно использовать стандартное фурье-преобразование и переписать выражение для свободной энергии Гинзбурга – Ландау в виде:

$$F = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} (a_0(T - T_0) + \gamma k^2) |P(k)|^2. \quad (2.5)$$

Так как в этом выражении имеется две квадратичных степени свободы, то применив теорему о распределении энергии по степеням свободы, получим:

$$(a_0(T - T_0) + \gamma k^2) |P(k)|^2 = k_b T, \quad (2.6)$$

где k_b – постоянная Больцмана.

Статистическая двухточечная корреляционная функция поляризации определяется по формуле:

$$g(r) = \langle P(r)P(0) \rangle - \langle P(0) \rangle^2, \quad (2.7)$$

которая выражается количественной мерой изменения поляризации. Для сегнетоэлектриков величина $g(r)$ может быть получена при использовании диффузного рассеяния рентгеновских лучей [37, 41]. Выполнив фурье-преобразование $g(r)$ в параэлектрической фазе, когда $\langle P(0) \rangle = 0$ и предполагая, что моды с различными волновыми векторами не взаимосвязаны, найдем формулу для корреляционной функции и выражение для преобразования Фурье этой функции:

$$g(q) = \langle |P(q)|^2 \rangle = \frac{k_b T}{(a_0(T-T_0) + \gamma k^2)}. \quad (2.8)$$

После выполнения обратного фурье-преобразования получим:

$$g(r) \sim \frac{k_b T}{\gamma} \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2}}, \quad T \neq T_0, \quad (2.9)$$

и

$$g(r) \sim \frac{k_b T}{\gamma} \frac{1}{r^{d-2}}, \quad T = T_0, \quad (2.10)$$

где корреляционная длина:

$$\xi = \sqrt{\frac{\gamma}{a_0|T-T_0|}} = \sqrt{\frac{\gamma}{a_0 T_0}} \sqrt{\frac{T_0}{|T-T_0|}} \equiv \xi_0 |t|^{-1/2}, \quad (2.11)$$

а $t = \frac{T-T_0}{T_0}$ – приведенная температура.

Таким образом, для $T > T_0$ указанная корреляционная длина ξ равна масштабу длины, на котором происходит изменение поляризации; корреляционная длина расходится при $T = T_0$, а для $T < T_0$ она показывает масштаб длины, на котором поляризация отличается от равновесного значения. Корреляционная функция поляризации уменьшается по экспоненциальному закону выше точки фазового перехода, но имеет степенную форму, зависящую от размерности, когда $T \sim T_0$.

Подход Ландау – Гинзбурга применяется для длинноволнового описания системы в районе фазового перехода, при условии, что систему можно рассматривать, как разделенную на области с размерами не превышающие корреляционной длины ξ . Эффективная плотность свободной энергии в этом случае будет записана в виде разложения по параметру порядка, в данном случае – поляри-

зации, усредненному по объему Ω_ξ , величина которого соответствует корреляционной длине ξ .

Теория Ландау – Гинзбурга сводится к двухточечной корреляционной функции – измерению интенсивности изменений параметра порядка, которое сильно увеличивается при $T \approx T_0$; следовательно, разложение Ландау – Гинзбурга нельзя применить в непосредственной близости T_0 [41].

Теория Ландау – Гинзбурга не работает, когда изменение свободной энергии, связанное с типичной флуктуацией на масштабе, соответствующем корреляционной длине, становится сопоставимой по величине с суммарной свободной энергией такого же объема. Флуктуацию удельной свободной энергии можно рассчитать по формуле:

$$F_{fl} \sim \frac{kT}{\xi^d} \sim |t|^{\nu d}, \quad (2.12)$$

где используется условие $\xi \sim |t|^{-\nu}$.

Теплоемкость имеет резкий скачок при фазовом переходе, следовательно критическая экспонента для теплоемкости $\alpha=0$, что относится к приближению среднего поля $C_v \sim |t|^{-\alpha}$, таким образом, что двойное интегрирование приводит для свободной энергии $F \sim |t|^{2-\alpha}$. Следовательно, при последовательной теории для $t \rightarrow 0$ получаем:

$$d^* > \frac{2-\alpha}{\nu}. \quad (2.13)$$

Подставив полученные значения критических индексов ($\alpha = 0, \nu = 1/2$), получаем условие:

$$d^* > 4, \quad (2.14)$$

из которого видно, что «подход Ландау – Гинзбурга является верным, когда размерность системы превышает критическую величину $d^* = 4$. Величина d^* зависит от формы разложения Ландау и может быть разной для систем различной симметрии» [41]. Расчеты показывают, что для реальных сегнетоэлектриков, у которых $d < 4$, теория Ландау – Гинзбурга неприменима вблизи фазового перехода.

Фазовые переходы во многих диэлектриках и полупроводниках сопровождаются значительной перестройкой их электронных, фононных, дипольных и магнетонных подсистем. В кристаллах эта перестройка связана с изменением симметрии вблизи фазового перехода. Фаза рассматривается с макроскопической точки зрения, как физически и химически однородное состояние материала, обладающего определенным набором свойств. Параметр порядка η считают микроскопической характеристикой фазы. В кристаллах это степень отклонения от состояния с более высокой симметрией. Параметр η имеет различный физический смысл для разных материалов. Для сегнетоэлектриков параметр порядка η обозначает степень упорядочения в системе электрических диполей, для ферромагнетиков соответствует степени упорядочения магнитных спиновых моментов.

Когда при переходе вещества из одной фазы в другую наблюдается резкое, внезапное изменение термодинамического потенциала Φ и энтропии S , значит происходит выделение или поглощение «скрытого тепла», тогда этот фазовый переход по классификации Эренфеста соответствует фазовому переходу первого рода.

На рисунке 2.1 показан температурный ход термодинамического потенциала двух фаз А и В. Ниже температуры T_0 энергетически выгодна и устойчива фаза В, а выше T_0 – фаза А. Фазовый переход первого рода обычно сопровождается температурным гистерезисом, который заключается в том, что при охлаждении высокотемпературная фаза А переходит в низкотемпературную фазу В при температуре ниже, чем T_0 , но при нагреве, фаза В превращается в фазу А при температуре выше T_0 . Температурным гистерезисом при фазовых

переходах первого рода могут характеризоваться диэлектрическая проницаемость, поляризация и так далее.

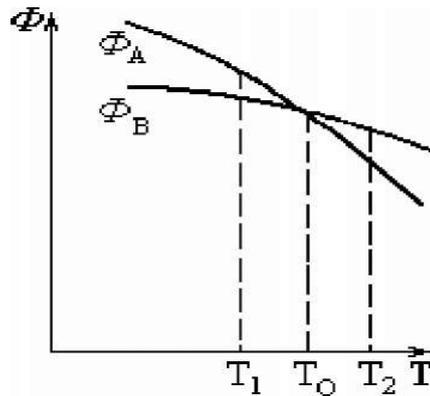


Рисунок 2.1 – Термодинамический потенциал фаз А и В в окрестностях фазового перехода [10]

На рисунке 2.2, согласно [10], показано «изменение термодинамических параметров вещества, таких как энтропия, объем, удельная теплопроводность при постоянном давлении C_p и коэффициент термического расширения α_p , для фазовых переходов первого рода».

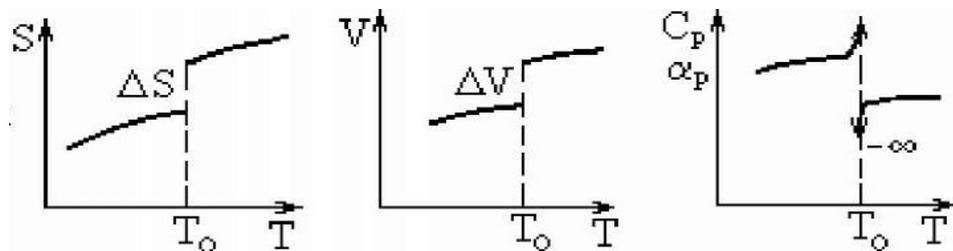


Рисунок 2.2 – Изменение термодинамических параметров вещества в окрестностях фазового перехода первого рода [10]

При фазовом переходе первого рода в окрестностях перехода ΔS и ΔV меняются скачкообразно, для фазового перехода второго рода эти параметры меняются плавно. При фазовом переходе первого рода изменяются внезапно параметры кристалла как термодинамической системы (поляризованность, объем, энтропия), так и физические свойства кристалла.

Теория Ландау, позволяющая количественно описать изменение физических свойств вещества в окрестностях фазового перехода второго рода, а также

первого рода при небольших скачках энтропии, похожих на фазовый переход второго рода, является термодинамической теорией. Параметр порядка η связывается с симметрией кристалла, в высокотемпературной фазе система является неупорядоченной и $\eta = 0$, а в упорядоченной низкотемпературной фазе η отличается от нуля. Термодинамический потенциал системы в теории Ландау раскладывается в ряд Фурье по параметру порядка:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (2.15)$$

где $\Phi_0(T)$ – не зависящая от параметра порядка часть свободной энергии, а коэффициенты при η зависят от температуры.

Вид функции $\Phi(T, \eta)$ соответствует параметру порядка η , для сегнетоэлектриков это параметр, характеризующий спонтанную поляризацию P_s .

2.3 Метод растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) предназначена, в первую очередь, для получения увеличенных изображений объектов вплоть до субнанометровых размеров. Изображение исследуемых объектов в РЭМ, формируется в результате сканирования поверхности образца сфокусированным электронным пучком (первичных электронов), постепенно точка за точкой. В этом случае, когда электроны зонда взаимодействуют с веществом возникают ответные реакции разной физической природы (отраженные электроны, оже-электроны, вторичные электроны, рентгеновское излучение, световое излучение, поглощение тока). Сигналы реакции используются для синхронного вывода изображения на экране монитора.

Растровый электронный микроскоп – сложный прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для просмотра изображения поверхности образца с высоким (до 4 Å) пространственным разрешением, а также получения информации о химическом составе, строении и других физических свойствах приповерхностных слоёв. Растровая электронная микроскопия основана на принципе воздействия электронного пучка на исследуемый объект [43]. Сове-

менный растровый электронный микроскоп может работать в большой области увеличения от 3-10 крат (что эквивалентно увеличению сильного ручного объектива) до 1 000 000 крат, превышая около в 500 раз пределы увеличения наилучших оптических микроскопов.

Растровые электронные микроскопы нашли применение для исследователей в физике, электронике, медицине, материаловедении, и других. Основная функция микроскопа – это получение увеличенного изображения поверхности образца в различных регистрируемых сигналах. Сравнение электронных изображений, полученных разными сигналами, дают возможность делать вывод о структуре и составе поверхности. РЭМ оснащаются различными детекторами, благодаря чему получается собрать и проанализировать излучение и частицы, с измененной энергией в результате воздействия пучка электронов зонда с образцом [44]. Применяемые сегодня методики позволяют исследовать не только поверхностные свойства образца, но и узнать некоторую информацию о свойствах подповерхностных структур.

РЭМ принадлежит к классу вакуумных приборов, потому как при атмосферном давлении пучок электронов значительно рассеивается и поглощается, соответственно его невозможно сфокусировать. Рабочий вакуум в камере микроскопа не хуже 10^{-5} тор. Пучок электронов от источника формируется конденсорной системой в виде сфокусированного зонда и управляется системой направляющих электродов или электромагнитов, которая перемещает зонд по образцу по заданной траектории, образующей растр, похожий на телевизионный растр [45].

Движение электронного пучка по поверхности производится с очень высокой точностью, что совместно с размером зонда, определяет разрешающую способность микроскопа. В результате взаимодействия зонда с поверхностью образца возникают ответные сигналы, которые регистрируются сопоставимыми датчиками. Зарегистрированная датчиками реакция используется для модуляции яркости сигнала в электронно-лучевой трубке монитора. Величина такого вторичного сигнала зависит от физических свойств поверхности образца. В

итоге на экране появляется изображение поверхности, соответствующее топографии физического свойства исследуемого образца.

При помощи РЭМ можно исследовать топографию распределения неоднородностей дефектов кристаллической решетки и состояния поверхности, границы зерен, поры, трещины, неоднородности химического состава поверхности в отраженных или вторичных электронах; распределение элементного состава в характеристическом рентгеновском излучении; распределение донорных или акцепторных центров по величине поглощенного тока.

Технические характеристики растрового электронного микроскопа ТМ-1000 перечислены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики электронного микроскопа ТМ-1000 [46]

Параметр	Характеристика
Ускоряющее напряжение	15 кВ (неизменное)
Степень увеличения	От 20 до 10 000 (настройка степени увеличения изображения в 32 этапа; цифровой трансфокатор: x2, x4). Максимальная просматриваемая область: 3,5 мм (квадратная)
Степень разрежения в электронной пушке	Свыше $5 \cdot 10^{-2}$ Па
Степень разрежения в камере для образца	Около 30 ~ 50 Па; изменение от 1 до 15 Па (без регулирования степени разрежения)
Размер образца	До 70 мм (диаметр), менее 20 мм (толщина)
Диапазон перемещений столика	По оси X: 15 мм; по оси Y: 18 мм (перемещение только по осям X и Y)
Диаметр диафрагмы	Конденсорной линзы: диаметр 1,0 мм; Линзы объектива: диаметр 0,1 мм
Конденсорная линза и линза объектива	Постоянный магнит + электромагнит
Настройка фокуса	Настройка электромагнитной линзы объектива
Подстройка осевого положения электронного луча	Механическая юстировка электронной пушки
Детектор	Высококчувствительный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов
Вакуумная система	Турбомолекулярный насос: 30 л/сек Диафрагменный насос: 1 м ³ /час
Датчик степени разрежения	Манометр Пирани

Электронный микроскоп ТМ-1000 предназначен для просмотра изображений образца, облучаемого сфокусированным электронным лучом. Изображение получается благодаря регистрации электронов, рассеянных поверхностью образца в обратном направлении.

2.4 Метод диэлектрической спектроскопии

Диэлектрическая спектроскопия позволяет измерить диэлектрические свойства вещества как функцию частоты. Она опирается на действие внешнего поля с электрическим дипольным моментом образца, нередко выражаемым диэлектрической проницаемостью. Основными физическими свойствами сегнетоэлектриков, являются наличие спонтанной поляризации P_s , высокая диэлектрическая проницаемость ϵ , наличие взаимосвязи диэлектрической проницаемости и поляризации от напряженности электрического поля E . Метод диэлектрической спектроскопии является одним из наиболее часто используемых методов исследования зависимостей ϵ и P_s от E , который позволяет исследовать сегнетоэлектрические фазовые переходы. Метод диэлектрической спектроскопии заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков. Анализируя зависимость гармоник от температуры, можно определять тип фазового перехода и рассчитать коэффициенты разложения Ландау – Гинзбурга. Метод диэлектрической спектроскопии также позволяет определять температуру исчезновения спонтанной поляризации, поэтому его удобно использовать для исследования как объёмных, так и наноразмерных сегнетоэлектриков [47].

Диэлектрические потери являются важным электрофизическим параметром диэлектрика, их диапазон, а также их зависимость от частоты и температуры свидетельствуют о некоторых особенностях механизма поляризации. Диэлектрические потери как правило сильно изменяются с введением в диэлектрик различных примесей, в связи с изменением концентрации включений величина диэлектрических потерь может измениться в десятки или сотни раз, но при этом величина диэлектрической проницаемости может измениться относительно несильно. Следовательно, диэлектрические потери могут являться чувствительным показателем изменения структуры диэлектрика.

Чаще всего величина диэлектрических потерь описывается тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Нередко применяется представление о комплексной диэлектрической проницаемости, которая особенно удобна для исследования взаимосвязи диэлектрических потерь от частоты:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad \text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (2.16)$$

где $\varepsilon' = \varepsilon$; ε'' – коэффициент потерь.

Таким же образом, как и величина диэлектрической проницаемости ε , тангенс потерь $\text{tg}\delta$ является макроскопической характеристикой диэлектрика. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры, частоты являются столь же важными характеристиками диэлектриков, как и такие же зависимости диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость, измеряемая только быстрыми процессами поляризации: $\varepsilon = \varepsilon(\infty)$ не зависит от частоты. Так же как $\text{tg}\delta$, так и ε'' с увеличением частоты снижаются, но при этом величина удельной мощности потерь не меняется с изменением частоты. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса потерь экспоненциально возрастают с температурой, так как с температурой меняется проводимость. Электропроводность дает большой вклад в величины $\text{tg}\delta$ и ε'' как при высоких температурах, так и при низких частотах.

Диэлектрические вклады релаксационной и миграционной поляризаций изменяются от частоты и описываются уравнением Дебая [48]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))/(1 + i\omega\tau), \quad (2.17)$$

где $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ – величины диэлектрической проницаемости соответственно при более низкой и более высокой частоте по сравнению с частотой дисперсии $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$;

τ – время релаксации.

Дисперсия диэлектрической проницаемости в случае упругой поляризации характеризуется формулой Лорентца [28]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) / (1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)), \quad (2.18)$$

где $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ – собственная частота осциллятора (c – упругая постоянная, m – масса колеблющегося заряда q);

$$\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0c - \text{диэлектрический вклад } n \text{ осцилляторов;}$$

$\Gamma = \lambda/\omega_0$ – относительное затухание (λ – константа «трения», возникающего при механизмах рассеяния).

Когда в диэлектрике в исследуемом диапазоне частот нет ни релаксационной, ни резонансной дисперсии, то $\varepsilon'(\omega)$ остается неизменной величиной, а $\varepsilon''(\omega)$ характеризуется удельной проводимостью σ и уменьшается с ростом частоты [48]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\sigma/\omega\varepsilon_0, \quad (2.19)$$

где ε_0 – электрическая постоянная.

Таким образом, для исследования диэлектриков методом диэлектрической спектроскопии получены основные частотные закономерности $\varepsilon^*(\omega)$, указанные в формулах (2.17), (2.18) и (2.19). Но в реальных исследованиях диэлектриков не всегда можно установить настолько определенные зависимости, так как необходимо учитывать неизбежные погрешности в измерениях ε' и ε'' [48].

В нашем исследовании образцы сегнетоэлектрических композитных материалов исследовались методом импедансной диэлектрической спектроскопии. Для введения электрического поля в диэлектрический образец в низкочастотных методах необходимо нанесение на поверхность образца металлических электродов. Исследуемый образец таким образом становится элементом измерительной установки, что создает в свою очередь проблему правильного выбора эквивалентной схемы для расчета величины дисперсии и поглощения веще-

ства. Метод диэлектрической спектроскопии в таком варианте носит название импедансной; то есть, указывается тот факт, что исследуются действительная и мнимая части импеданса образца с подведенными к нему контактами.

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 и др.) площади S , между которыми зажат образец известной толщины d .

Ёмкость плоского конденсатора находится по формуле:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{d}, \quad (2.20)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость материала между обкладками;

ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

S – площадь обкладок конденсатора;

d – расстояние между обкладками.

Таким образом, требуемая площадь S обкладок обратно пропорциональна относительной диэлектрической проницаемости ε .

Диэлектрический спектрометр (измеритель импеданса) LCRmeter НЮКІ 3532-50 обладает следующими техническими характеристиками:

- 1) номинальная частота от $4 \cdot 10^1$ до $5 \cdot 10^6$ Гц;
- 2) диапазоны измерений $[Z]$, R , X : от $1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^8$ Ом;
- 3) угол сдвига фаз: от минус $180,00^\circ$ до $+180,00^\circ$;
- 4) основная точность: $|Z|$: $\pm 0,08$ % измеренной величины;
- 5) угол сдвига фаз: $\pm 0,05$ [49].

Исследование образцов композитов проводилось методом диэлектрической спектроскопии в температурном диапазоне от 25 °С до 130 °С на частотах 1 , 100 кГц и 1 , 3 , 5 МГц. Измерения проводились в режиме нагрев – охлажде-

ние. В качестве электродов применялась индий-галлиевая паста. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ [50]. Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволока, намотанная на латунный корпус печи. Печь представляла собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи 200 Вт, что позволяет проводить измерения до температуры $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Градиент температуры в печи при скорости нагревания $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ не превышал $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$

Широкополосный диэлектрический спектрометр Novocontrol BDS – 80 оборудован криосистемой QUATRO, которая является высококачественным регулятором температуры и состоит из криостата BDS – 1110, модуля газового отопления BDS – 1310, герметического модуля BDS – 1320, вакуумной системы 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} См; емкости от 10^{-15} до 1 Ф; температуры от минус $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость измерения температуры может варьироваться от $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, стабильность поддержания температуры составляет $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для калибровки, управления и обработки данных двух и трехмерных представлений, включая нелинейную спектроскопию, применяется управляющее программное обеспечение WinDETA.

Исследование образца композита проводилось методом диэлектрической спектроскопии в температурном диапазоне от $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при частотах от $2 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^6$ Гц. Измерения проводились в режиме нагрев – охлаждение. В качестве электродов использовалась серебряная паста.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

3.1 Исследование образцов композитов методом растровой электронной микроскопии

Перед началом диэлектрических измерений были получены электронные фотографии поверхности образцов сегнетоэлектрических композитов. На рисунке 3.1 показаны электронные фотографии образца $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{PbTiO}_3)_{0,1}$ с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 при увеличении в 500 и 1000 раз. Равномерность распределения частиц включений будет существенно влиять на диэлектрические свойства композита, поэтому необходимо было визуально оценить распределение частиц титаната свинца в матрице иодата аммония.

Из полученных изображений (рисунок 3.1) можно сделать вывод, что частицы включения титаната свинца распределяются в матрице иодата аммония как отдельными частицами, так и группами частиц, что может сказаться на сегнетоэлектрических свойствах композитного образца.

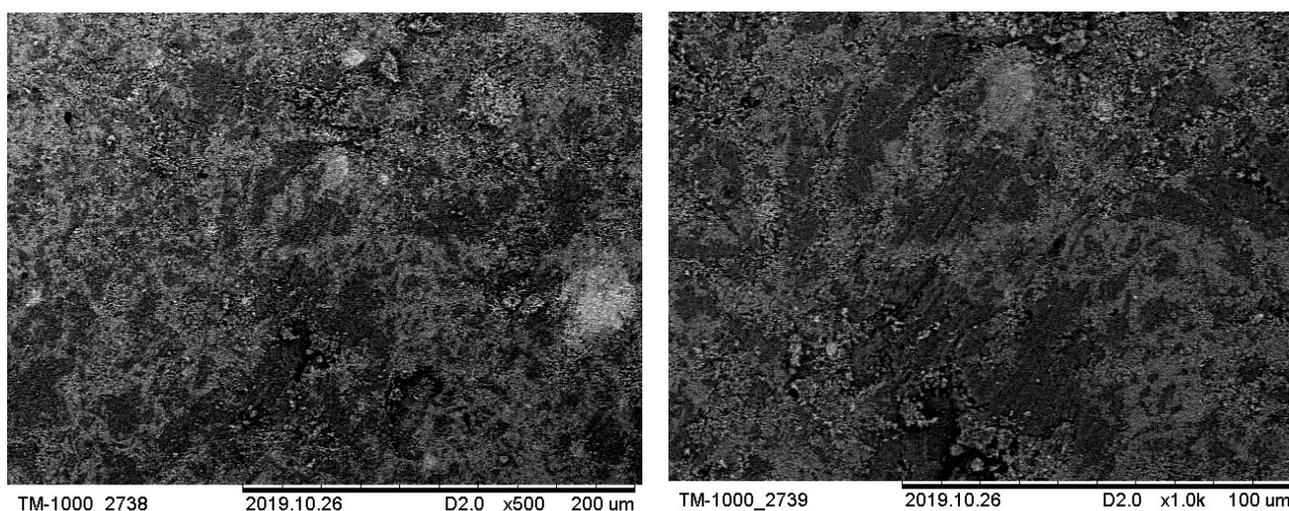


Рисунок 3.1 – Электронные фотографии поверхности сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$, полученные при помощи растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000 при увеличении x500 (слева) и x1000 (справа)

3.2 Диэлектрические исследования образцов композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$

Для исследования влияния объемной доли включений частиц титаната бария на диэлектрические свойства иодата аммония в композите были получены образцы сегнетоэлектрических композитов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с $x = 0,10$ и $x = 0,20$. Измерения выполнялись на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS – 80 в температурном диапазоне от 25 °С до 130 °С, на частотах от $2 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^6$ Гц. Результаты исследования диэлектрических свойств образцов были опубликованы в [51].

На рисунках 3.2 и 3.3 показана зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ от температуры на разных частотах при нагреве (рисунок 3.2) и охлаждении (рисунок 3.3)

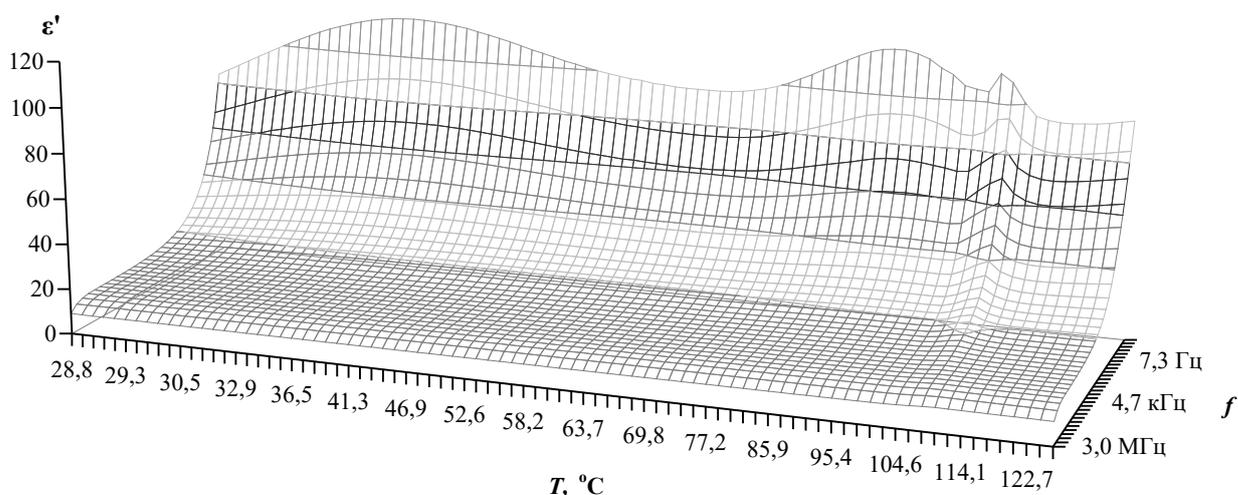


Рисунок 3.2 – Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ при нагреве

Как видно из рисунка 3.2 на низких частотах в композите при $x = 0,10$ наблюдаются два максимума диэлектрической проницаемости: при температурах $T_1 = 94$ °С и $T_2 = 109$ °С. С увеличением частоты максимум при T_1 сглаживается и на высоких частотах не наблюдается. Значение T_1 совпадает с темпера-

турой перехода в чистом иодате аммония, но в отличие от чистого иодата аммония в композите появляется дополнительный максимум при T_2 .

Анализ кривых охлаждения диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{BaTiO}_3)_{0,1}$ (рисунок 3.3) показывает на низких частотах также наличие двух максимумов, но максимум при T_2 существенно размывается и на высоких частотах практически не наблюдается. Максимум при $T_1 = 90^\circ\text{C}$, что также соответствует температуре перехода в чистом иодате аммония при охлаждении.

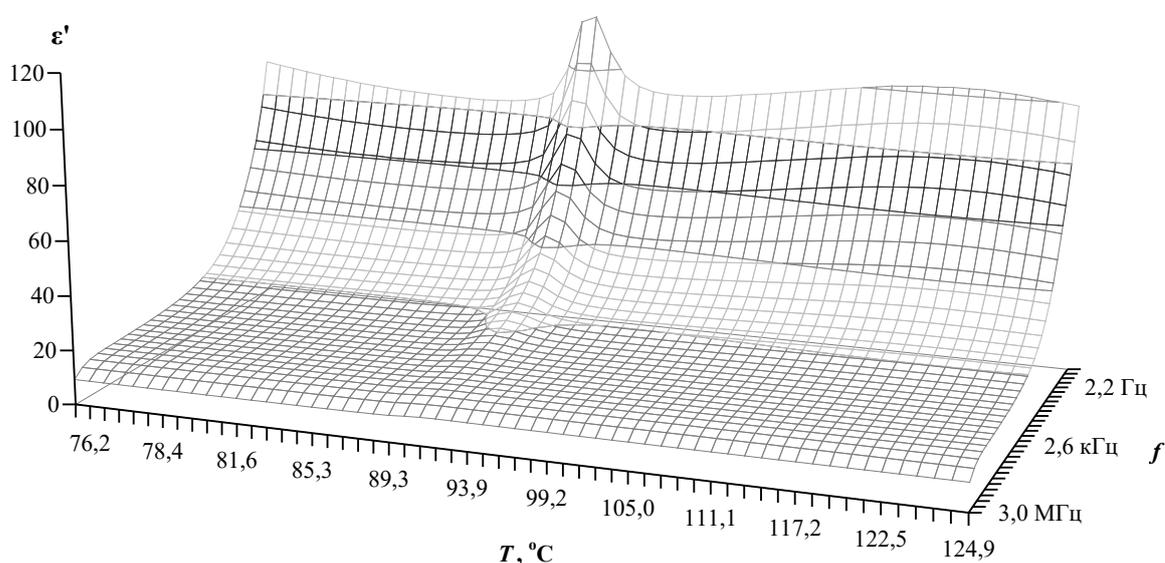


Рисунок 3.3 – Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ при охлаждении

Аналогичные исследования были проведены для образца $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,8}/(\text{BaTiO}_3)_{0,2}$ (рисунки 3.4 и 3.5). Из этих зависимостей следует наличие существенной низкочастотной дисперсии у образца композита. Максимумы существенно размываются и значения диэлектрической проницаемости увеличиваются на порядок по сравнению с образцом композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$. Помимо этого при температуре около 120°C наблюдается еще один максимум диэлектрической проницаемости.

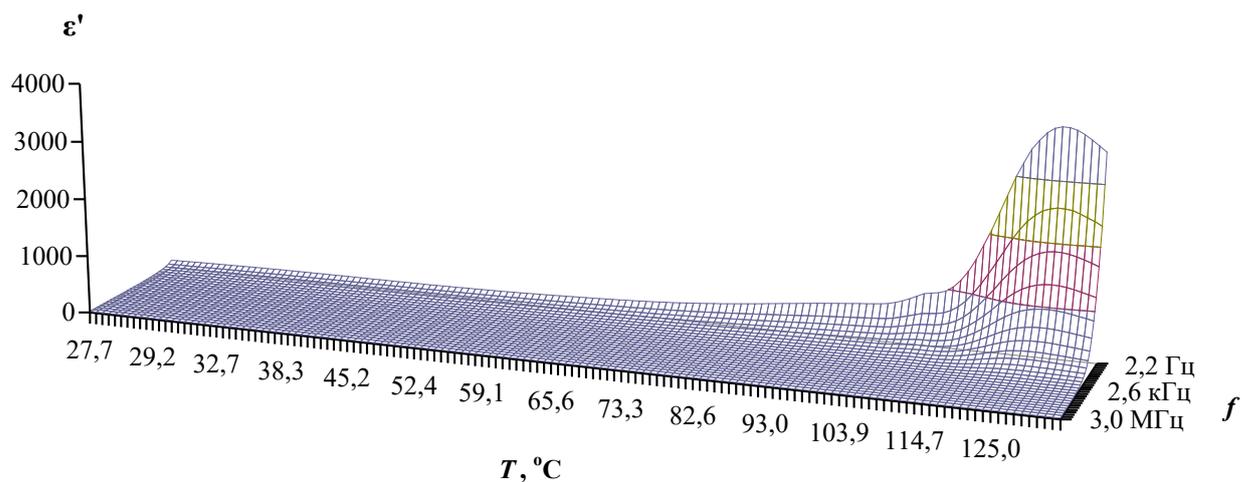


Рисунок 3.4 – Зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,80}/(\text{BaTiO}_3)_{0,20}$ от температуры при нагреве

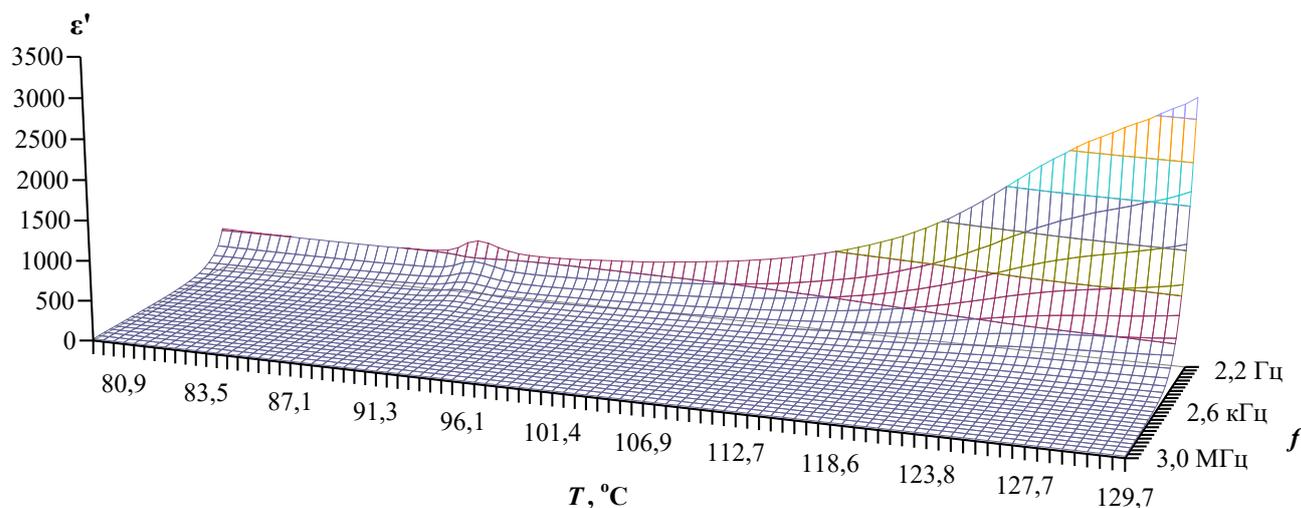


Рисунок 3.5 – Зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,80}/(\text{BaTiO}_3)_{0,20}$ от температуры при охлаждении

Таким образом, с увеличением объемной доли включений частиц титаната бария в композите с 0,10 до 0,20 растет низкочастотная дисперсия и значения диэлектрической проницаемости увеличиваются на порядок.

На следующем этапе был проведен анализ зависимости температур фазовых переходов в композитных образцах от объемной доли частиц включений (рисунок 3.6). На низких частотах (рисунок 3.6а) для обоих образцов композита при нагреве наблюдается максимум при $T_2 = 109$ °С, что на 15 градусов выше температуры фазового перехода в чистом иодате аммония, при этом в зависимости от состава эта температура не меняется. Для образца композита с $x = 0,10$ при $T_1 = 94$ °С наблюдается существенно размытый максимум, совпадающий с температурой перехода в чистом иодате аммония. Для образца композита с $x = 0,20$ наблюдается дополнительный максимум выше 120 °С, что может быть связано с фазовым переходом в титанате бария. При охлаждении в обоих образцах присутствует максимум при 90 °С, что совпадает с температурой фазового перехода в чистом иодате аммония при охлаждении.

На высоких частотах (рисунок 3.6б) ярко выражен максимум при $T_2 = 109$ °С при нагреве. Для образца композита с $x = 0,10$ при $T_1 = 94$ °С максимум практически не наблюдается. Для образца композита с $x = 0,20$ дополнительный максимум выше 120 °С существенно размывается. При охлаждении в обоих образцах присутствует максимум, соответствующий фазовому переходу в чистом иодате аммония.

Таким образом, в композитных образцах $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,10$ и $x = 0,20$) на диэлектрических кривых при нагреве наблюдается появление дополнительных максимумов. При этом температура второго максимума не зависит от объемной доли включений частиц титаната бария в композите.

На следующем этапе для исследования был приготовлен образец композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с малой долей включений титаната бария $x = 0,05$. Измерения диэлектрических свойств проводились при помощи диэлектрического спектрометра LCRmeter НЮКИ 3532-50 в температурном диапазоне от 30 °С до 130 °С на частотах 100 кГц и 1, 3, 5 МГц. Результаты исследования диэлектрических свойств образца были опубликованы [52].

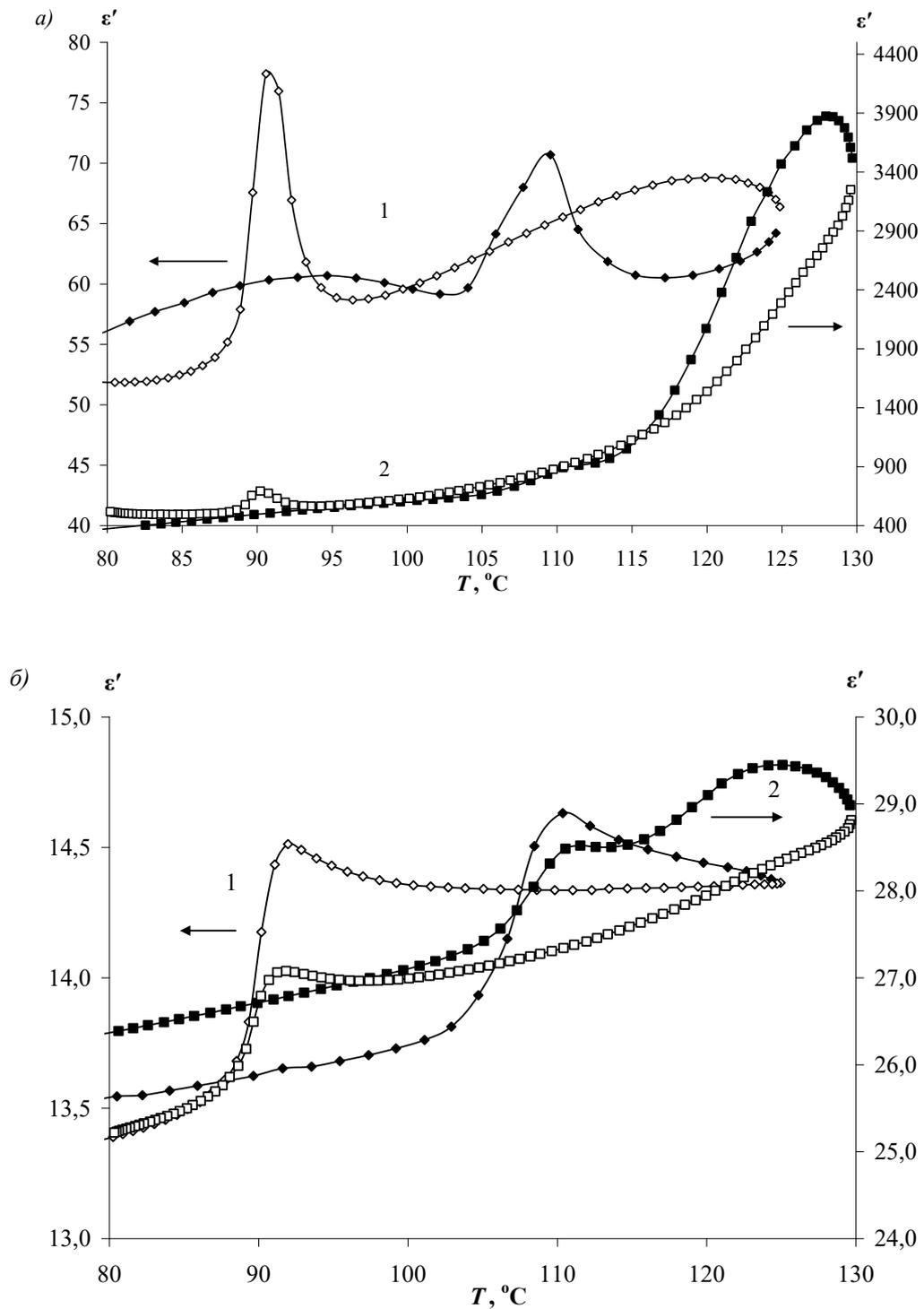


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0.90}/(\text{BaTiO}_3)_{0.10}$ (1) и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0.80}/(\text{BaTiO}_3)_{0.20}$ (2) (темные маркеры – нагрев, светлые маркеры – охлаждение) на частотах: 1,3 Гц (а) и 1 МГц (б)

Для образца сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ наблюдается небольшая низкочастотная дисперсия. Температуры, при которых наблюдаются максимумы диэлектрической проницаемости, равны 95°C – при нагреве образца и 92°C – при охлаждении (рисунок 3.7).

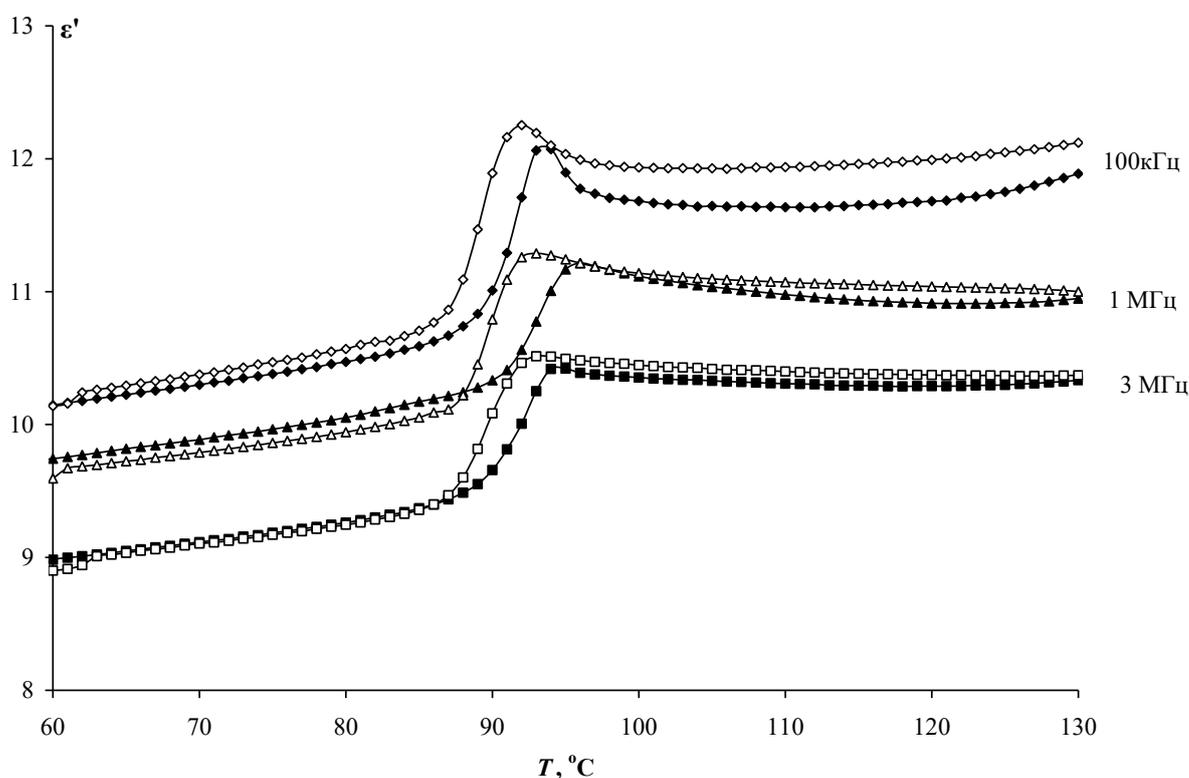


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,95}/(\text{BaTiO}_3)_{0,05}$ при нагреве (темные маркеры) и охлаждении (светлые маркеры) на разных частотах

На рисунке 3.8 представлены температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{привед}} = (\epsilon' - \epsilon'_{\text{min}})/(\epsilon'_{\text{max}} - \epsilon'_{\text{min}})$ образцов композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,05; 0,10$ и $0,20$ для сравнения температур фазовых переходов.

Экспериментальные данные указывают на то, что при увеличении содержания BaTiO_3 в композите от $x = 0,05$ до $x = 0,2$ температура фазового перехода смещается в сторону высоких температур: $x = 0,05$ – на 1 градус, $x = 0,10$ и $x = 0,20$ – на 15 градусов. При этом для композита с $x = 0,2$ добавляется еще

один максимум диэлектрической проницаемости выше 120 °С, соответствующий фазовому переходу в титанате бария.

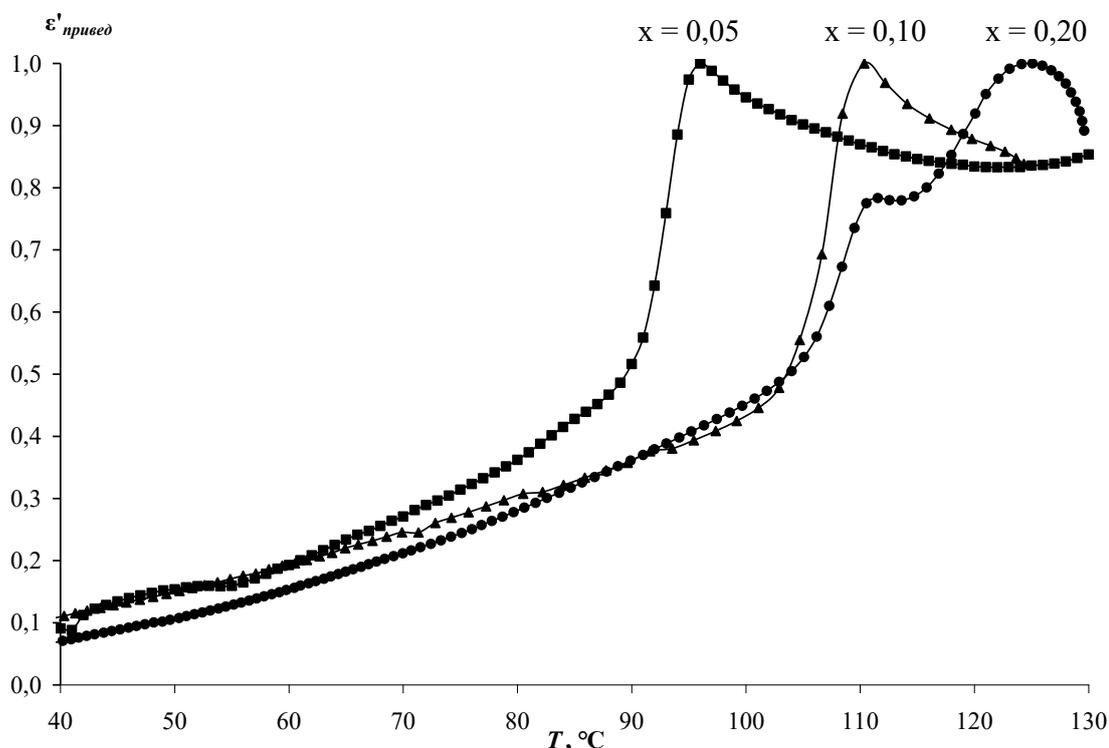


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_{привед}$ $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при нагреве на частоте 3 МГц

3.3 Исследование сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,9}/(\text{PbTiO}_3)_{0,1}$

Для исследования влияния рода включений на диэлектрические свойства иодата аммония, входящего в состав композита, был приготовлен образец композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$. Исследования диэлектрических свойств образца выполнялись на диэлектрическом спектрометре LCRmeter НЮКИ 3532-50 в температурном диапазоне от 25 °С до 130 °С на частотах 100 кГц и 1 МГц.

На рисунке 3.9 показана зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ от температуры при двух частотах. Как видно из рисунка, аномалия диэлектрической проницаемости в ходе нагрева наблюдается в композите при температуре $T = 95$ °С, что на один градус выше

по сравнению с чистым иодатом аммония, в ходе охлаждения – при $T = 92 \text{ }^\circ\text{C}$. Зависимость значений диэлектрической проницаемости от частоты незначительная.

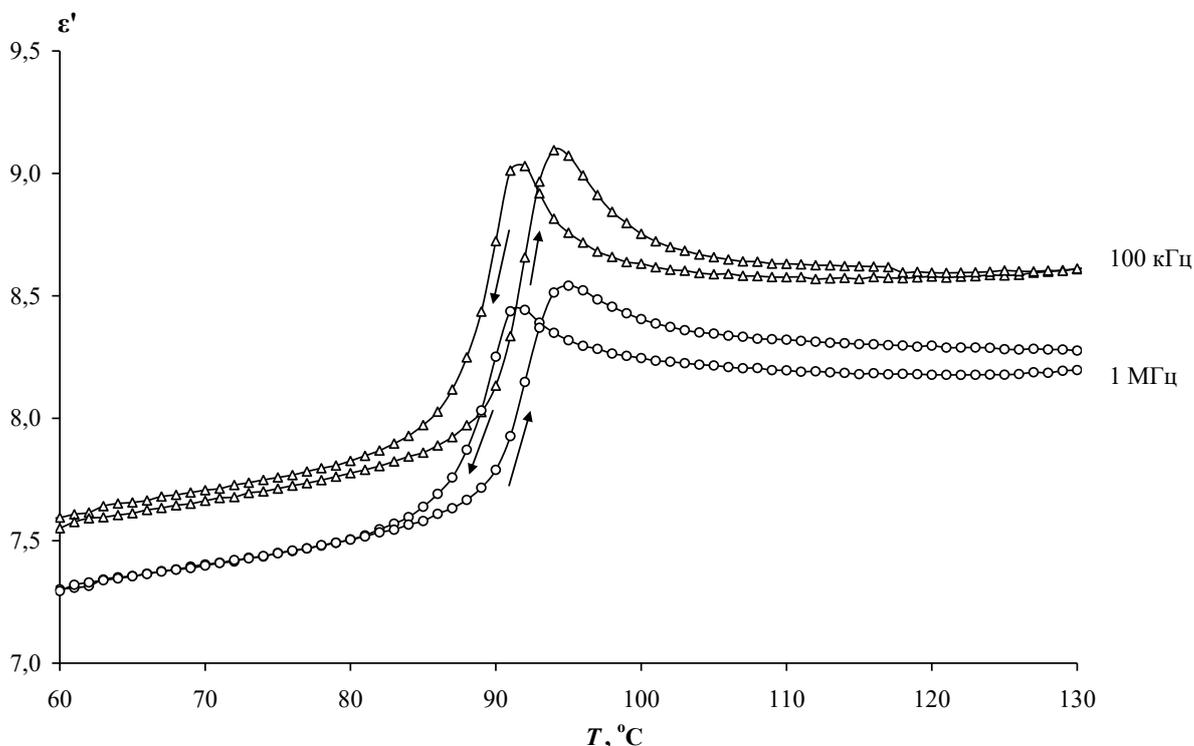


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ при нагреве и охлаждении

На следующем этапе было проведено сравнение диэлектрических свойств образцов композитов с разными включениями при одинаковой объемной доле включений. Из сравнительного графика, представленного на рисунке 3.10, следует, что при одинаковой объемной доле включений в композите температуры фазовых переходов и значения диэлектрической проницаемости различаются. В композите с включениями частиц титаната бария температура фазового перехода на 14 градусов выше по сравнению с температурой образца, содержащего частицы титаната свинца. При охлаждении у образца $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ температура перехода в γ фазу совпадает с температурой для чистого иодата аммония и равна $90 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как для образца $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ эта температура составляет $92 \text{ }^\circ\text{C}$. Значения диэлектрической проницаемости для об-

разца с титанатом бария практически в 2 раза больше по отношению к образцу с титанатом свинца.

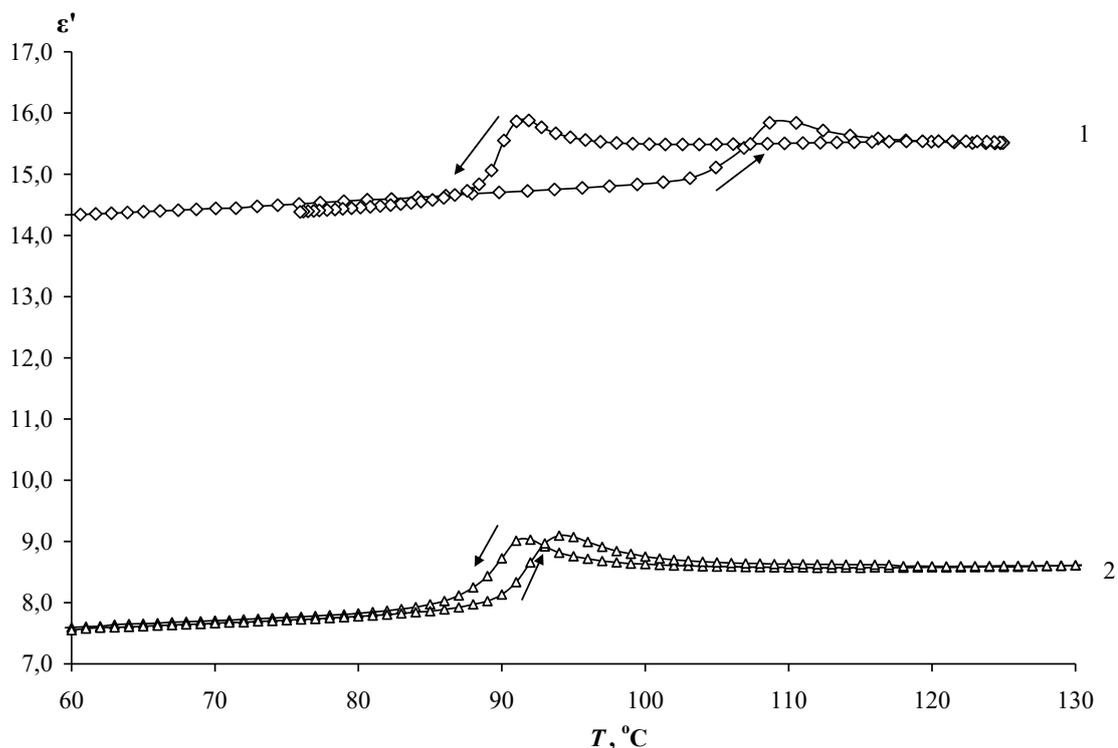


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ (1) и $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ (2)

Таким образом, температуры фазовых переходов и значения диэлектрической проницаемости в композитах на основе иодата аммония будут зависеть от рода частиц включений.

3.4 Обсуждение результатов экспериментальных исследований

Для сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ с малой объемной долей включений ($x = 0,05$) температура фазового перехода при нагреве увеличивается только на один градус и значения диэлектрической проницаемости мало зависят от частоты измерений. Таким образом, малая доля включений частиц титаната бария оказывает несущественное влияние на свойства иодата аммония в композите. С увеличением объемной доли включений происходят более существенные изменения.

Для сегнетоэлектрического композита $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,10$ и $0,20$, с учетом всего частотного спектра измерений, наблюдаются дополнительные фазовые переходы. Наблюдается размытый максимум при $T_1 = 94$ °С, соответствующий переходу в частицах иодата аммония. При $T_2 = 109$ °С наблюдается ярко выраженный дополнительный максимум в обоих образцах, который связан с диполь-дипольным взаимодействием частиц иодата аммония и титаната бария. Для образца с объемной долей включений $x = 0,20$ выше 120 °С появляется еще один максимум, который, скорее всего, связан с фазовым переходом в частицах титаната бария.

Для объяснения появления дополнительного фазового перехода в композите $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,10$ и $0,20$ при $T_2 = 109$ °С, необходимо рассмотреть систему взаимодействующих частиц. Согласно феноменологической теории для описания фазового перехода в однородном сегнетоэлектрике используется разложение свободной энергии Ландау – Гинзбурга, по степеням поляризации, которая является параметром порядка (2.1). Композит представляющий собой смесь сегнетоэлектрических порошков и свободная энергия такой системы должна включать энергии частиц, входящих в композит, и энергии взаимодействия этих частиц. В этом случае энергию следует записать в виде:

$$F = \sum_i \int_{V_i} \left(F_{0i} + \frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \sum_j \int_{V_j} \left(F_{0j} + \frac{1}{2} \alpha_j P_j^2 + \frac{1}{4} \beta_j P_j^4 + \dots \right) dv_j + \Delta F_{ij}, \quad (3.1)$$

где P_i – поляризация частиц иодата аммония;

P_j – поляризация частиц титаната бария;

ΔF_{ij} – энергия взаимодействия между частицами композита, которая имеет электрическую природу.

Энергия электрического взаимодействия между дипольными частицами будет складываться из энергий Кеззома и Дебая. Максимальную энергию взаимодействия двух дипольных частиц можно записать в виде:

$$\Delta F_{ij} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2p_1 p_2}{R^3} + \frac{\epsilon_1 p_2^2}{\pi R^6} + \frac{\epsilon_2 p_1^2}{\pi R^6} \right], \quad (3.2)$$

где первое слагаемое в скобках определяет энергию Кeesома (энергию взаимодействия частиц с готовыми дипольными моментами), а второе и третье слагаемые – энергия Дебая (энергия взаимодействия дипольной и не дипольной частиц, обусловленная наведенной поляризацией);

p_1 и p_2 – дипольные моменты частиц.

Для системы дипольных частиц энергия ΔF_{ij} будет иметь вид:

$$\Delta F_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \left[\int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{2(P_i P_j)}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_i P_j^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \int_{V_i} \int_{V_j} \left(\frac{\epsilon_j P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j \right], \quad (3.3)$$

где P_i и P_j – это некоторые средние значение поляризации частиц, что обусловлено разбросом дипольных моментов частиц, как по величине, так и по направлению.

Температуры фазовых переходов частиц иодата аммония в композите будут определяться из условия минимума свободной энергии с учетом взаимодействия:

$$\frac{dF_i}{dP_i} = \frac{d}{dP_i} \left[\sum_i \int_{V_i} \left(\frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \Delta F_{ij} \right] = 0. \quad (3.4)$$

С учетом выражений (3.3) и (3.4) энергия взаимодействия частиц, а, следовательно, и температуры фазовых переходов для иодата аммония в композите будут отличаться от температур фазовых переходов в чистом иодате аммония. Температура дополнительного перехода T_2 не зависит от концентрации частиц титаната бария в диапазоне x от 0,10 до 0,20, что может свидетельствовать

о наличии некоторых аномалий в термодинамическом потенциале иодата аммония при этой температуре и малое изменение энергии взаимодействия приводит к фазовым переходам.

Отсутствие дополнительного фазового перехода в композите $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ также объясняется исходя из энергии диполь-дипольного взаимодействия. Сдвиг фазового перехода по температуре будет зависеть от: концентрации и размеров частиц включений, величины их спонтанных поляризаций, степени поляризации и значений их диэлектрической проницаемости.

Для объяснения частотной зависимости диэлектрической проницаемости в композите $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,20$ необходимо учитывать, что в сегнетоэлектриках присутствуют разные поляризационные процессы. На низких частотах значения диэлектрической проницаемости определяются доменной поляризацией, ионной поляризацией, поляризацией за счет дефектов, а в неоднородных системах существенный вклад вносит межслоевая поляризация Максвелл-Вагнера. Эти вклады имеют свои величины, а также температурную и частотную зависимости. При увеличении частоты измерений вклад этих механизмов быстро убывает, что приводит к низкочастотной дисперсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения магистерской диссертации были получены образцы сегнетоэлектрических композитов: $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0,05, 0,10$ и $0,20$); $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ($x = 0,10$). Полученные композиты исследованы методом растровой микроскопии. Исследованы диэлектрические характеристики полученных композитов и температуры фазовых переходов. Проанализировано влияние объемной доли и рода частиц включений на сегнетоэлектрические свойства иодата аммония в составе этих композитов.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

Установлено, что в композите $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении объемной доли включений с $x = 0,05$ до $x = 0,10$ появляется дополнительный фазовый переход, температура которого не меняется при дальнейшем увеличении доли до $x = 0,20$.

Показано, что в композите $(\text{NH}_4\text{IO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при $x = 0,20$ наряду с дополнительным переходом при $109\text{ }^\circ\text{C}$, выше $120\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается фазовый переход, соответствующий переходу в титанате бария, а также наблюдается существенная низкочастотная дисперсия.

Выявлено, что изменения свойств исследуемых композитов зависят не только от объемной доли включений, но и от рода частиц включений.

Определено, что в сдвиг фазового перехода по температуре, исходя из энергии диполь-дипольного взаимодействия, также будет зависеть от концентрации и размеров частиц включений, от величины спонтанных поляризаций, степени поляризации и значений диэлектрической проницаемости частиц включений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Йодат аммония [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://chem.ru/jodat-ammonija.html> - 02.05.2020
- 2 Аммония иодат [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://chemdb.net/ru/compound/3dOgbP6R1A/> - 02.05.2020
- 3 Иодат аммония [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Иодат_аммония – 09.10.2018
- 4 Аммоний Йодид – Ammonium iodate [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.qwe.wiki/wiki/Ammonium_iodate - 02.05.2020
- 5 Oka, T., Mitsui, T., Shiroishi, Y., Sawada, S. Ferroelectricity in NH_4IO_3 // J. Phys. Soc. Japan. – 1976. – V. 40 (3). – P. 913–914.
- 6 Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия [Электронный ресурс] / Т.А. Меределина [и др.] // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Сер.: Физико-математические науки, 2018. – Т. 11, № 2. – С. 9 – 15.
- 7 Abdel-Kader, M.M. Proton conductivity and ferroelectric phase transition in hydrogen-bonded ferroelectric NH_4IO_3 / M.M. Abdel-Kader, F. El-Kabbany, H. Naguib, W. M. Gamal // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 2008, 81:1, p. 83 – 99.
- 8 Титанат Бария [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Титанат_бария - 28.03.2019
- 9 Фазовые переходы в титанате бария [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studbooks.net/2084248/matematika_himiya_fizika/fazovye_perehody_titanate_bariya - 28.03.2019
- 10 Фазовый переход в сегнетоэлектриках. Температура фазового перехода [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://solidstate.karelia.ru/d/manuals/n21.pdf>– 06.11.2018

- 11 Титанат свинца [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Титанат_свинца – 08.10.2019
- 12 Свинца титанат [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3985.html> – 08.10.2019
- 13 Keve, E.T. Pyroelectric Ammonium Iodate, a Potential Ferroelastic: Crystal Structure / E.T. Keve, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // J. Chem Phys. – 1971, 54, p. 2556 – 2563.
- 14 Bismayer U., Salje E. Structural Phase Transition in Ferroelectric NH_4IO_3 // Phase Transitions. – 1979. – V. 1. – P. 35–48.
- 15 Эшимов, К.Э. Динамика решетки и колебательные спектры кристаллов иодатов с водородными связями [текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / К.Э. Эшимов. – Ташкент, 1990. – 23 с.
- 16 Зубова, Н.М., Королева, Е.Ю. Влияние размерных эффектов на физические свойства иодата аммония / Н.М. Зубова, Е.Ю. Королева // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – С. 246 – 248.
- 17 Авербух, Р.Е. Некоторые электрические свойства титаната бария [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.00.00 / Р.Е. Авербух. – Ленинград, 1948. – 140 с.
- 18 Ржанов, А.В. Титанат бария – новый сегнетоэлектрик / А.В. Ржанов // УФН. – 1949. – Т.38 – Вып. 4 , С. 461– 489. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.prometeus.nsc.ru/science/schools/rzhanov/works/1949.pdf> – 03.05.2020
- 19 Электрические, диэлектрические и магнитные свойства наноструктурированного титаната бария / В.М. Аль Мандалави [и др.] // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2016. Т. 12, №5. С. 19 – 27.
- 20 Горбатова, П.А. Исследование допирования титаната бария редкоземельными элементами / П.А. Горбатова [Электронный ресурс] – Режим до-

ступа: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/41935/1/sch_met_XVI_2015_2_090.pdf – 03.05.2020

21 Влияние примеси титаната бария на стабильность сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$ / О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, Е.В. Стукова, В.И. Попков // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Сер.: Физико-математические науки, 2015. – № 3 (225). – С. 24 – 31.

22 Яценко, С.О. Получение и свойства тонких сегнетоэлектрических пленок титаната свинца [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / С.О. Яценко. – Воронеж, 1998. – 115 с.

23 Титов, С.В. Эффекты модифицирования в ниобатах щелочных металлов, титанате свинца, цирконате свинца и их твердых растворах [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / С.В. Титов. – Ростов-на-Дону, 2001. – 238 с.

24 Сербин, О.В. Синтез нанодисперсных пленок титаната свинца и карбида вольфрама методом импульсной фотонной обработки [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / О.В. Сербин. – Воронеж, 2003. – 117 с.

25 Смирнов, Г.Л. Диэлектрические и переполяризационные свойства тонких пленок титаната свинца [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Г.Л. Смирнов. – Воронеж, 2006. – 152 с.

26 Смирнов, А.Л. Диэлектрическая дисперсия, старение и усталость тонких пленок титаната свинца и цирконата-титаната свинца [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.Л. Смирнов. – Воронеж, 2007. – 132 с.

27 Ионова, Е.В. Переключение поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках титаната свинца и цирконата-титаната свинца с внутренним полем [Текст]: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Е.В. Ионова. – Воронеж, 2012. – 105 с.

28 Сегнетоэлектричество на молекулярном уровне / Л.М. Блинов [и др.] // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, № 5. – С. 162 – 169.

29 Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490 – 525.

- 30 Гинзбург, В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода в микроскопической теории сегнетоэлектриков // ФТТ. – 1960. – Т.2. – С. 2031 – 2043.
- 31 Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов I // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 234 – 252.
- 32 Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов II // Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т.1. – С. 253 – 261.
- 33 Devonshire, A.F. Theory of ferroelectrics // Adv. Phys. – 1954. – V.3. – N1. – P. 85 – 130.
- 34 Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский [и др.]. – М.: Наука, 1971. – 476 с.
- 35 Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Статистическая физика. Часть 1: Учебное пособие для вузов. – М.: Физматлит, 2010. – 616 с.
- 36 Сегнетоэлектричество [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Сегнетоэлектричество> – 09.11.2018
- 37 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс; Пер. с англ. под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
- 38 Струков, Б.А., Леванюк, А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, Физматлит, 1995. – 304 с.
- 39 Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами [Электронный ресурс] / Б.А. Струков. – М.: Изд-во МГУ, Физика, 1996 – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/226.html> – 14.12.2018
- 40 Теория Ландау [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Теория_Ландау – 24.11.2019
- 41 Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / пер. Б. Струков, А. Лебедев. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 443 с.

42 Charnaya, E.V. Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles / E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, Cheng Tien, M.K. Lee // *Ferroelectrics*. – 2007, 350:1, p. 75 – 80.

43 Растровая электронная микроскопия [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://researchpark.spbu.ru/methods-nanoc-rus/2491-meth-nanoc-rus-01>
Дата обращения: 03.02.2020

44 Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин, Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

45 Растровая электронная микроскопия [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.physchem.msu.ru/assets/materials_structure_book_5.pdf Дата обращения: 03.02.2020

46 Инструкция по эксплуатации модели ТМ-1000 электронного микроскопа // ТМ1000.pdf [Электронный ресурс] – Электрон. дан. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

47 Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков в случае сильных полей / А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, А.А. Антонов, С.В. Барышников // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Сер.: Физика и электроника*, 2014 Т.16, №4. – С. 83 – 89.

48 Поплавко, Ю.М., Физика активных диэлектриков: учебное пособие / под ред. проф. Сахненко В. П. / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 480 с.

49 LCRmeter НЮКИ 3532-50. Руководство по эксплуатации.

50 Измерители температуры CENTER-300-309. Руководство по эксплуатации. – М., 2005. – 32 с.

51 Павлов, А.В., Стукова, Е.В., Голубева, И.А., Зотова, О.В. Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов на основе иодата аммония и титаната бария // *Вестник Амурского гос. ун-та*. – 2019. – Вып. 87: Сер. Естеств. и экон. науки. – С. 38 – 41.

52 Павлов, А.В., Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов на основе иодата аммония и титаната бария // МОЛОДЕЖЬ XXI ВЕКА: ШАГ В БУДУЩЕЕ: матер. XXI регион. науч.- практ. конф. (Благовещенск, 20 мая 2020 г.). В 4 т. – Благовещенск: Изд-во Дальневост. гос. аграр. ун-та, 2020. – Т. 4. – С. 72 – 73.