

# Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$

Е. В. Стукова, С. В. Барышников

---

Исследовано влияние частиц титаната бария (2 – 30 мкм) на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x$  от 0 до 0,5. Показано, что в сегнетоэлектрических композитах диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами может приводить к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков. Степень влияния частиц  $\text{BaTiO}_3$  на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, композитов, фазовый переход, спонтанная поляризация.

---

The influence of the particles of barium titanate (2 – 30  $\mu\text{m}$ ) was investigated on the ferroelectric properties of potassium nitrate in the composite  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  for  $x$  from 0 to 0.5. It is shown that in ferroelectric composites between the individual components exist dipole-dipole interaction, which can lead to changes in the properties included in the composite components. The degree of influence  $\text{BaTiO}_3$  particles in the temperature range of existence of the ferroelectric phase for  $\text{KNO}_3$  is determined not only by the concentration of these particles, but also their size.

**Keywords:** ferroelectric, permittivity, composites, phase transformation, spontaneous polarization.

---

## Введение

Согласно существующим представлениям причиной сегнетоэлектрической неустойчивости является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Эта идея, высказанная Дж. Слэтером еще в 50-х годах прошлого века [1], получила дальнейшее развитие в 90-х годах уже на квантовом уровне [2, 3]. В этих работах из первых принципов было показано, что межъядерное диполь-дипольное взаимодействие понижает частоты полярных ТО-мод и приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости и возникновению фазового перехода.

Электрические взаимодействия между отдельными частицами твердого тела имеют существенное значение в физике сегнетоэлектриков. Без учета взаимодействия и упорядочения дипольных частиц нельзя описать ни разбиение кристаллов на домены, ни процессы в сегнетоэлектрических твердых растворах, ни влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало,

например, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [4, 5].

Если по перечисленным вопросам имеется значительное количество публикаций, то для сегнетоэлектрических композитов, где входящие в такие системы компоненты могут взаимодействовать только посредством электрического поля, имеются единичные работы [6].

Ввиду того, что сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией, а малые частицы, как правило, являются монодоменными, их можно рассматривать как диполи со значительным дипольным моментом, взаимодействием между которыми нельзя пренебрегать. Так в [7] было показано, что для сегнетоэлектрических порошков  $\text{KNO}_3$  наблюдаются коллективные эффекты, когда все изолированные частицы порошка одновременно испытывают фазовый переход.

Композиты на основе сегнетоэлектриков могут иметь самую различную структуру: это полярные частицы в слабо поляризуемой матрице, полярные

частицы в сильно поляризуемой матрице, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Физические свойства малых частиц в таких композитах связаны с размерами и их геометрией. Кроме того, существенную роль играют объемные соотношения компонент и взаимодействие частиц с матрицей и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики полученных таким образом структур могут значительно отличаться от характеристик исходных материалов.

В работе исследовано влияние частиц титаната бария (2–30 мкм) на сегнетоэлектрические свойства нитрата калия в композите  $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  для  $x$  от 0 до 0,5.

### Характеристика образцов и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) [8]. Эту фазу часто обозначают как фазу II. При нагреве около 128°C происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру  $R\bar{3}m$ . При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией  $R\bar{3}m$  и только при дальнейшем охлаждении — в фазу II. Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической с  $P_s \approx 6,3$  мкКл/см<sup>2</sup> при температуре 120°C [8]. Сообщалось о расширении температурного интервала ее существования для тонких пленок  $\text{KNO}_3$  [9] и частиц  $\text{KNO}_3$  в пористых стеклах [10], а также при слабом легировании натрием [11].

В кристаллах титаната бария наблюдаются три фазовых перехода, сопровождающиеся изменением структуры и свойств. Фазовые переходы в титанате бария относятся к переходам типа смещения. При температурах выше 120°C титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Эта параэлектрическая модификация относится к пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Ниже температуры 120°C (температура Кюри для титаната бария) происходит фазовый переход, и в интервале температур до температуры 5°C  $\text{BaTiO}_3$  является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса  $R4mm$ . При искажении формы ячейки скачком возникает спонтанная поляризация, величина которой плавно нарастает от  $P_s = 18$  мкКл/см<sup>2</sup> при точке Кюри до 26 мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и является примером многоосного сегнетоэлектрика [12].

Исследованы диэлектрические свойства и амплитуда третьей гармоники прессованных образцов, состоящих из частиц  $\text{KNO}_3$  размером 200–300 мкм с добавкой малых частиц ( $\leq 30$  мкм)  $\text{BaTiO}_3$  в соотношении от 5 до 50 об. %. Образцы для измерений имели форму таблеток диаметром 12 мм и толщиной порядка 1 мм, которые получали путем прессования смеси порошков при давлении 6000 кг/см<sup>2</sup>.

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  на частоте 2 кГц использовали цифровой измеритель импеданса LCR-819, для измерений на частоте 1 МГц — измеритель импеданса E7-12. В качестве электродов применяли In – Ga пасту. Температуру определяли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой в температурном интервале от 200 до 20°C с точностью 0,1°C. В качестве эталонных образцов использовали образцы поликристаллического нитрата калия, полученные по той же методике.

Схема установки для температурных исследований амплитуды высших гармоник показана на рис. 1. Измерительная система представляла собой генератор ГЗ-117 с максимальным выходным напряжением 10 В. Для измерений использовали рабочую частоту 2 кГц. Сигнал снимали с резистора  $R$  и подавали на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

Для электрического поля  $E$ , много меньшего, чем коэрцитивное поле  $E_c$ , переключение поляризации не имеет места, и электрическое смещение  $D$  можно разложить как степенной ряд по  $E$  [13]:

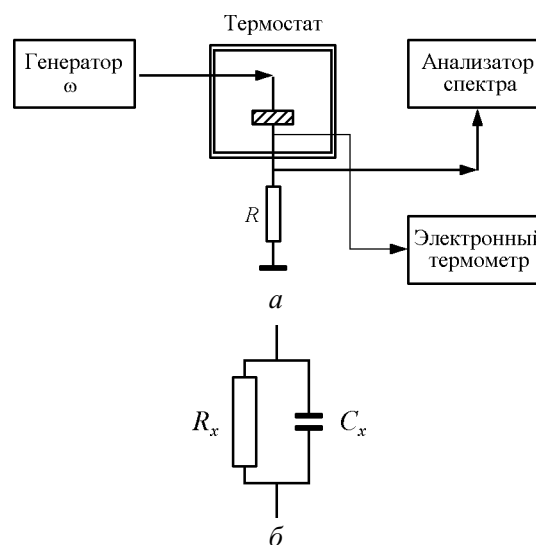


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а). Образец представлен в виде эквивалентной схемы с сопротивлением  $R_x$  и емкостью  $C_x$  (б).

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n = P_s + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots, \quad (1)$$

где  $P_s$  — спонтанная поляризация, коэффициент  $\epsilon_1$  обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_3$  — диэлектрическую проницаемость второго и третьего порядка, соответственно. В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебречь даже в относительно низком электрическом поле.

В результате нелинейности  $D(E)$  при приложении к образцу синусоидального электрического поля в выходном сигнале появляются гармоники с частотами  $n\omega$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Амплитуды высших гармоник будут определять  $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ , соответственно. Фурье-анализ выходного сигнала для синусоидального входа  $E = E_0 \cos(\omega t)$  дает результат:

$$D = P_s + \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos(n\omega t - \phi_n),$$

$$D_n \cos \phi_n = \epsilon_n \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1} E_0^n, \quad (2)$$

где  $\omega$  — угловая частота,  $\phi_n$  — сдвиг фаз между активной и реактивной компонентами тока.

В сегнетоэлектрической фазе на низких частотах нелинейность определяется формой петли гистерезиса  $D(E)$ , и как минимум на порядок выше, чем в парафазе, что позволяет по изменению амплитуды высших гармоник фиксировать наличие в образце сегнетоэлектрического состояния [13], то есть минимальные значения амплитуды позволяют четко

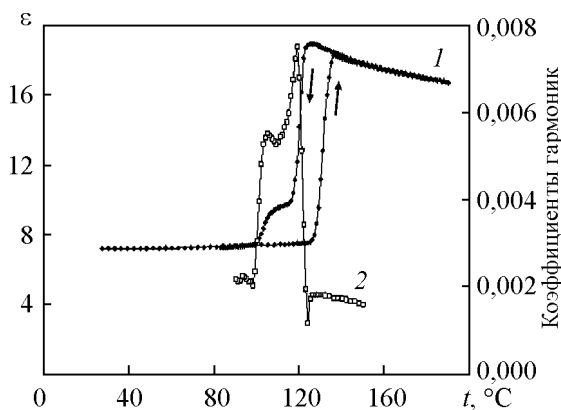


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении (1) и коэффициента гармоник (2) для поликристаллического  $KNO_3$  на частоте 2 кГц.

определить температурную область существования сегнетоэлектрической фазы. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник ( $\gamma = U_{3\omega}/U_{\omega}$ ) для поликристаллического образца  $KNO_3$ . По зависимостям диэлектрической проницаемости четко определить область сегнетофазы не представляется возможным. По минимумам коэффициентов высших гармоник можно констатировать, что поликристаллический образец нитрата калия находится в сегнетоэлектрическом состоянии в температурном интервале от 124 до 98°C, что на 12° больше, чем для монокристалла.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Как показали измерения диэлектрической проницаемости и коэффициента гармоник, включения малых частиц  $BaTiO_3$  приводят к еще большему расширению области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с чистым нитратом калия. Экспериментальные данные указывают на то, что при увеличении содержания  $BaTiO_3$  в композите для  $x$  от 0 до 0,4 температурная область существования сегнетофазы увеличивается, о чем свидетельствуют результаты по генерации высших гармоник (рис. 3). При увеличении  $x$  до 0,5 сегнетоэлектрическая фаза исчезает вовсе (рис. 3).

На основании полученных экспериментальных данных была построена зависимость температурной области существования сегнетофазы от процентного содержания частиц  $BaTiO_3$  в  $(KNO_3)_{1-x}(BaTiO_3)_x$  (рис. 4).

Данная зависимость (рис. 4) позволяет выделить следующие особенности, присущие композиту

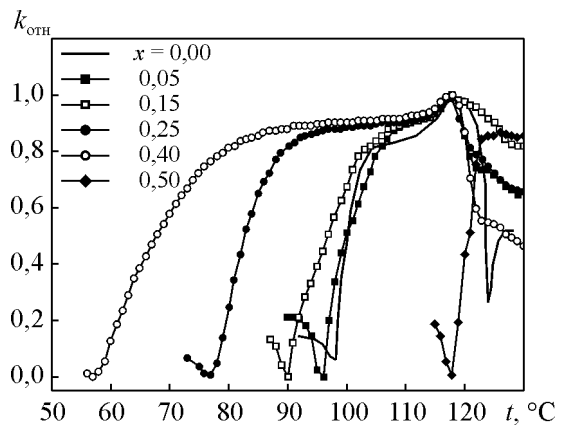


Рис. 3. Температурная зависимость относительной амплитуды третьей гармоники  $k_{3\text{th}} = (U_{3\omega} - U_{3\omega \text{ min}}) : (U_{3\omega \text{ max}} - U_{3\omega \text{ min}})$  для  $(KNO_3)_{1-x}(BaTiO_3)_x$  при охлаждении.

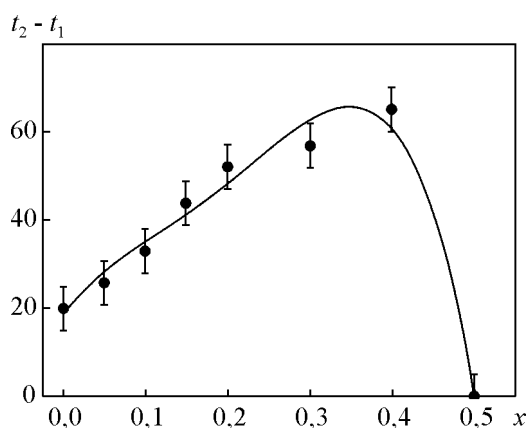


Рис. 4. Зависимость температурного интервала существования сегнетофазы от состава образца.

$(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ . При увеличении объемного содержания частиц титаната бария наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрической фазы от 12°C для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  до 65°C для композита с  $x = 0,40$ . Помимо этого, в отличие от чистого  $\text{KNO}_3$ , где для появления сегнетофазы образец требуется прогреть до 180°C, в композитах сегнетоэлектрическая фаза возникает при прогревании уже до 150°C.

Проанализируем физическую природу расширения температурной области существования сегнетоэлектрического состояния  $\text{KNO}_3$  в присутствии спонтанно поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$ . Для этого рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае свободная энергия Гиббса системы может быть записана в виде суммы энергии матрицы ( $\text{KNO}_3$ ), энергии частиц  $\text{BaTiO}_3$  и энергии их связи, обусловленной электрическим взаимодействием дипольных частиц  $\text{BaTiO}_3$  с окружающей матрицей.

Простейшая модель, описывающая последовательность двух фазовых переходов, наблюдаемых в кристаллах  $\text{KNO}_3$ , включает два параметра: порядок  $\eta_1$  и  $\eta_2$  [14]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha'_1 \eta_1^2 + \frac{1}{4} \beta'_1 \eta_1^4 + \frac{1}{6} \gamma'_1 \eta_1^6 + \alpha'_2 \eta_2^2 + \frac{1}{4} \beta'_2 \eta_2^4 + \frac{1}{6} \gamma'_2 \eta_2^6 - a \eta_1 \eta_2 E - \frac{1}{2} a E^2, \quad (3)$$

где  $\alpha'_1 = \alpha_1 (T - T_{c1})$ ,  $\alpha'_2 = \alpha_2 (T - T_{c2})$ ,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  есть температуры Кюри верхних и нижних фазовых переходов,  $E$  — напряженность электрического поля. Остальные коэффициенты предполагают постоянными. Минимизируя свободную энергию относи-

тельно параметра порядка при  $E = 0$ , получаем следующие уравнения:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_1} = \alpha'_1 \eta_1 + \beta'_1 \eta_1^3 + \gamma'_1 \eta_1^5 = 0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_2} = \alpha'_2 \eta_2 + \beta'_2 \eta_2^3 + \gamma'_2 \eta_2^5 = 0. \quad (4)$$

Для различных значений коэффициентов в уравнении (4) рассмотрены следующие случаи: решение  $\eta_1 = \eta_2 = 0$  соответствует фазе I, уравнение  $\eta_1 = \eta_2 \neq 0$  ассоциируется с сегнетоэлектрической фазой III;  $\eta_1^2 \neq 0$  и  $\eta_2^2 = 0$  или  $\eta_1^2 = 0$  и  $\eta_2^2 \neq 0$  приписывается фазе II. Спонтанная поляризация в фазе III имеет форму:

$$\frac{\partial F}{\partial E} = -a \eta_1 \eta_2. \quad (5)$$

Точный анализ уравнения (5) представляет собой отдельную проблему и не является целью данной работы. Однако из вышеизложенного следует, что введением дополнительного параметра  $\Delta F$  в разложение свободной энергии в теории Ландау-Гинзбурга можно описать влияние поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  на фазовые переходы, наблюдаемые в  $\text{KNO}_3$ . В качестве дополнительного параметра  $\Delta F$  естественно учесть энергию диполь-дипольного взаимодействия:

$$\Delta F_{dd} = \sum_{i,j} \int_{V_i} \int_{V_j} \left[ \frac{(\mathbf{p}_i^* \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j = \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^*, \quad (6)$$

где  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{p}_j$  — поляризация частиц  $\text{KNO}_3$  и  $\text{BaTiO}_3$  соответственно,  $r_{ij}$  является экстрополяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце. Согласно [14] при рассмотрении взаимодействия электрических диполей в поляризуемой среде нужно учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического электрического поля. Это отличие приводит к тому, что в гамильтониане диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  фигурируют не истинные дипольные моменты, а их некоторые эффективные значения  $\mathbf{p}^*$ ,  $\mathbf{E}^*$  — эффективное локальное поле, действующее на  $i$ -й диполь со стороны ближайших частиц.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако из общих физических соображений можно заключить,

что дипольные моменты в частицах  $\text{KNO}_3$  ориентированы так, чтобы скомпенсировать поле частиц  $\text{BaTiO}_3$ , тогда  $\Delta F_{dd} > 0$  и устойчивость сегнетофазы возрастает. Это можно объяснить тем, что переориентация каждого диполя затруднена, так как для

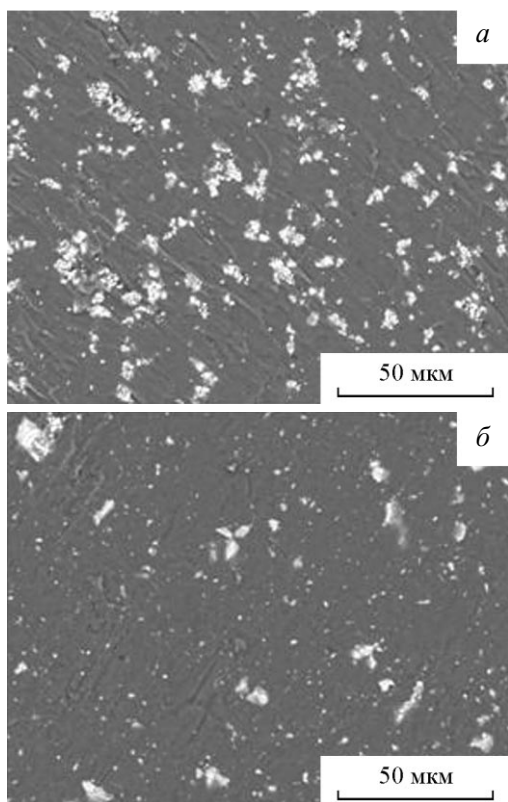


Рис. 5. Электронная микроскопия композита  $(\text{KNO}_3)_{0,90}(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ : *a* – с частицами порошка химически чистого титаната бария; *б* – с частицами предварительно поляризованной керамики  $\text{BaTiO}_3$ .

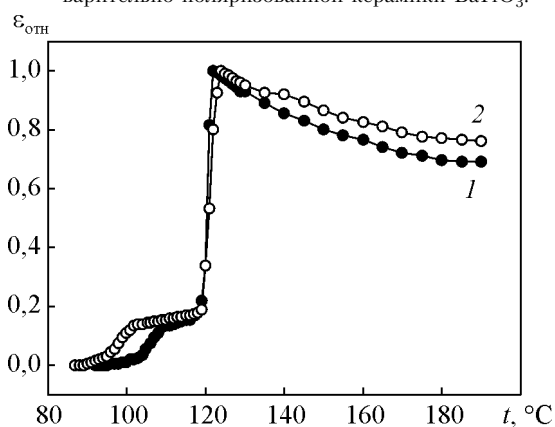


Рис. 6. Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{rel}$   $(\text{KNO}_3)_{0,90}(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$  при охлаждении на 1 МГц: *1* – для включений из частиц порошка химически чистого титаната бария; *2* – с частицами, полученными из предварительно поляризованной керамики  $\text{BaTiO}_3$ .

этого необходимо преодолеть дополнительный потенциальный барьер, образованный дипольными моментами частиц  $\text{BaTiO}_3$ . Чем ближе частицы расположены друг к другу, тем больше величина потенциального барьера и, следовательно, сегнетофаза устойчива в более широком температурном интервале. Если оценить электрическое поле, создаваемое монодоменной частицей  $\text{BaTiO}_3$  с  $P_s = 26$  мкКл/см<sup>2</sup> и размером 1 мкм, то на расстоянии 0,1 мм по направлению дипольного момента в вакууме напряженность составляет порядка 100 В/см; для частицы с размером 5 мкм это поле составляет  $1,2 \cdot 10^4$  В/см; а для частицы 10 мкм это поле составляет уже  $1,87 \cdot 10^5$  В/см, откуда следует вывод, что свойства композита будут определяться не только процентным содержанием титаната бария, но и размером частиц.

Для проверки этой гипотезы нами были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости композитов с частицами разных размеров. В первом использовали порошок химически чистого титаната бария (рис. 5*a*). Во втором частицы получали измельчением предварительно поляризованной керамики  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 5*б*).

На рис. 6 представлена температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости для первого и второго композитов. Как следует из графиков, для более крупных, предварительно поляризованных частиц  $\text{BaTiO}_3$  температурный интервал существования сегнетофазы в  $\text{KNO}_3$  на 10 градусов больше, чем в первом композите. Кроме того, из электронных фотографий следует, что малые частицы (рис. 5*a*)  $\text{BaTiO}_3$  слипаются, чем компенсируют электрическое поле друг друга. Исчезновение сегнетофазы при  $x > 0,5$  можно объяснить возникновением состояния перколяции, когда частицы титаната бария касаются друг друга и взаимодействуют в основном между собой.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрических композитах диполь-дипольное взаимодействие между отдельными компонентами может приводить к изменению свойств исходных сегнетоэлектриков, входящих в композит, в частности, к расширению области существования сегнетоэлектрического состояния одного из составляющих. Степень влияния частиц  $\text{BaTiO}_3$  на температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы для  $\text{KNO}_3$  определяется не только концентрацией этих частиц, но и их размерами.

**Литература**

1. Slater J.S. The Lorentz Correction in Barium Titanate. Phys. Rev., 1950, v.78, p. 748 – 761.
2. Vanderbilt D. First-Principles theory of structural phase transitions in cubic perovskites. J. Korean Phys. Soc., 1997, v. 32, p. S103 – S106.
3. Квятковский О.Е. Структура дипольного тензора и влияние диполь-дипольного взаимодействия на диэлектрические свойства и длинноволновые оптические колебания решетки в кристаллических диэлектриках и полупроводниках. ФТТ, 1993, т. 35, № 8, с. 2154 – 2164.
4. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах. ЖЭТФ, 1980, т. 79, вып. 3, с. 947 – 952.
5. Вугмейстер Б.Е., Косевич Ю.А. Упорядочение нецентральных ионов на поверхности сильно поляризуемых кристаллов. Локализованное сегнето- и пьезоэлектричество. ФТТ, 1989, т. 31, вып. 11, с. 59 – 62.
6. Jian Shen and Yu-qiang Ma. Long-range coupling interactions in ferroelectric sandwich structures. Journal of applied physics, 2001, v. 89, p. 5031 – 5035.
7. Westphal M.J. Cooperative behavior during ferroelectric transitions in  $\text{KNO}_3$  powder. J. Appl. Phys., 1993, v. 74, p. 3131 – 3236.
8. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова. М.: Мир, 1975, 398 с.
9. Scott J.F., Araujo C.A. Ferroelectric Memories. Science, 1989, 246, p. 1400 – 1405.
10. Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Cizman A., Polanska J. Ferroelectric phase transitions in  $\text{KNO}_3$  embedded into porous glasses. J. Non-cryst. Solids, 2007, v. 353, p. 4457 – 4461.
11. Shimada S., Aoki T. Stabilization of the Ferroelectric  $\gamma$ -Phase of  $\text{KNO}_3$  by Doping with  $\text{Na}^+$ , Determined by the Acoustic Emission Method. Chem. Lett., 1996, v. 25, p. 393 – 394.
12. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1971, 476 с.
13. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Y. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. J. Appl. Phys., 1987, v. 62, iss. 8, p. 3339 – 3342.
14. Mahan G. D. Local-Field Corrections to Coulomb Interactions. Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 983 – 988.

*Стукова Елена Владимировна — Амурский государственный университет (г.Благовещенск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области сегнетоэлектричества. E-mail: lenast@bk.ru.*

*Барышников Сергей Васильевич — Благовещенский государственный педагогический университет (г.Благовещенск), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области сегнетоэлектричества. E-mail: svbar2003@list.ru.*