

На правах рукописи

Антонов Антон Анатольевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ
УПОРЯДОЧЕНИЕМ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Благовещенск – 2018

Работа выполнена на кафедре физического и математического образования федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Благовещенский государственный педагогический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Барышников Сергей Васильевич

Официальные оппоненты: **Набережнов Александр Алексеевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН», старший научный сотрудник

Кислова Инна Леонидовна, кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», доцент кафедры физики конденсированного состояния

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Защита состоится 23 марта 2018 г. в 12:30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и на сайте в сети Интернет <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время сегнетоэлектрические и родственные им материалы находят широкое применение в различных областях электронной техники (нелинейные конденсаторы, энергонезависимые элементы памяти, приемники электромагнитного излучения в инфракрасной части спектра, пьезоэлектрические преобразователи, сенсоры и др.). Большие значения диэлектрической проницаемости ϵ' , наличие спонтанной поляризации P_s , а также зависимость ϵ' и P_s от напряженности электрического поля E являются основными свойствами сегнетоэлектриков, благодаря которым они представляют интерес для технического применения. Одним из наиболее чувствительных методов исследования $\epsilon'(E, T)$ и $P_s(E, T)$ является метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС), который позволяет достаточно полно исследовать сегнетоэлектрические фазовые переходы. Суть метода заключается в генерации гармоник второго и более высоких порядков при приложении к образцу переменного электрического поля. Проводя анализ поведения гармоник, можно в одном температурном цикле определять такие параметры, как спонтанную поляризацию, диэлектрическую проницаемость, тип фазового перехода, рассчитывать коэффициенты разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

Теоретические основы метода нелинейной диэлектрической спектроскопии разработаны для сегнетоэлектрических кристаллов, описываемых в рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира. В остальных случаях полученные результаты имеют качественный характер. Поэтому вопрос изучения границ применения метода НДС для неоднородных систем актуален в теоретическом и практическом плане.

Цель диссертационной работы – выявление особенностей генерации гармоник высшего порядка в сегнетоэлектриках, мультиферроиках и композитах на их основе вблизи фазовых переходов.

В качестве **объекта исследования** выбраны: бинарные смеси $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$; проводящие сегнетоэлектрические композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$; сегнетоэлектрические нанокompозиты на основе силикатных матриц $\text{SBA-15}/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ и пористых пленок оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$; композиты на основе мультиферроиков и сегнетоэлектриков $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Автоматизировать процесс измерения и обработки результатов для исследования нелинейных диэлектрических свойств методом НДС.
2. Методом генерации третьей гармоники исследовать фазовые переходы в $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$.

3. Исследовать взаимовлияние компонентов в композитах $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$.
4. Провести исследования линейных и нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектрических нанокompозитов $\text{SBA-15}/\text{NH}_4\text{HSO}_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.
5. Методом НДС исследовать мультиферроики CuO и BiFeO_3 и композиты на их основе $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$.
6. По полученным экспериментальным данным оценить применимость метода НДС для неоднородных систем с электрическим и магнитным упорядочением.

Научная новизна

1. Впервые обнаружено расширение области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в составе $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ для x в диапазоне $0.025 \leq x \leq 0.100$.
2. Методом генерации третьей гармоники установлено, что коэффициент нелинейности γ для мультиферроика второго рода CuO вблизи фазового перехода ($T_{N2} = 230 \text{ K}$) имеет тот же порядок, что для классических сегнетоэлектрических кристаллов типа BaTiO_3 .
3. Для композита $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ вблизи фазового перехода впервые обнаружено изменение проводимости с емкостной на индуктивную.
4. Показано, что для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ увеличение доли BaTiO_3 приводит к понижению температуры Нееля BiFeO_3 .

Методология и методы исследования. Для выполнения исследования производился целенаправленный поиск и отбор материалов: бинарные сегнетоэлектрические смеси, проводящие сегнетоэлектрические композиты, нанокompозиты, композиты на основе мультиферроиков и сегнетоэлектриков. В работе были использованы методы линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии. Для контроля параметров и качества образцов использовались оптическая микроскопия, электронная растровая микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Увеличение значения x в составе $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия. Для значений $x = 0.050, 0.100$ сегнетоэлектрическое состояние сохраняется при охлаждении вплоть до комнатной температуры.
2. В сегнетоэлектрических композитах $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ межслоевая поляризация, возникающая за счет накопления зарядов на границе раздела, дает вклад не только в линейную диэлектрическую проницаемость, но и в диэлектрические проницаемости высших порядков.
3. Для нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ уменьшение диаметра пор приводит к повышению температур всех фазовых переходов. Температура

сегнетоэлектрического фазового перехода повышается на 21 К и 31 К при поргах 100 нм и 60 нм соответственно.

4. В мультиферроиках CuO и композитах на их основе $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ магнитоэлектрическое взаимодействие приводит к сложению электрической и магнитной нелинейностей, что проявляется в увеличении амплитуды высших гармоник по сравнению с сегнетоэлектриками с теми же значениями спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости.
5. Для мультиферроика BiFeO_3 и композитов $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ минимум коэффициента нелинейности $\gamma_{3\omega}$ соответствует температуре антиферромагнитного фазового перехода.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов определяется комплексным использованием современных экспериментальных методов, включая линейную и нелинейную диэлектрическую спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, электронную растровую микроскопию, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием существующим теоретическим представлениям.

Практическая значимость. Результаты работы представляют несомненный интерес и могут найти практическое применение при конструировании электронных устройств с использованием композитов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков. Использование сегнетоэлектриков в многослойных структурах, например, в контакте с полупроводниками, значительно расширяет их функциональные возможности, так как параметры таких структур могут изменяться при воздействии на них электрического поля. К таким устройствам можно отнести управляемые конденсаторы, сегнетоэлектрические полевые транзисторы, сегнетоэлектрические туннельные диоды, различные микродатчики и сенсоры.

Значимость результатов, полученных в диссертации, состоит в том, что они уточняют и расширяют представления о применимости метода НДС для исследования композитов и нанокompозитов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков, что является важным как в общефизическом плане, так и в плане конкретных приложений.

Полученные результаты могут быть использованы в учебном процессе при чтении лекций и проведении практических занятий по темам, связанным с изучением влияния размерных эффектов на физические свойства наноструктурированных материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII, XIII Международной конференции «Физика диэлектриков» (г. С.-Петербург, 2014, 2017); Российско-Китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии» (г. Казань, 2015); III Азиатской конференции по физике и технологии нано-

структурированных материалов (г. Владивосток, 2015); XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Казань, 2017); Всероссийской молодежной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Благовещенск, 2014); XIV и XV региональных научных конференциях «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование» (г. Хабаровск, 2016; Благовещенск, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе: 7 статей в ведущих рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, 9 статей в сборниках материалов международных, всероссийских и региональных конференций.

Личный вклад автора. Основные результаты получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в планировании и проведении экспериментов, подготовке к публикации статей и тезисов докладов на конференциях, обсуждении результатов исследований, проведенных в соавторстве.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав и заключения, включает 1 таблицу, 50 рисунков и библиографию из 233 наименований. Общий объём – 131 страница текста.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обоснована актуальность проведенных исследований, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Нелинейная поляризация» приведен краткий обзор существующих в настоящее время теоретических подходов к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках и методов их исследования. Обсуждаются причины, приводящие к нелинейности диэлектрического отклика в сегнетоэлектриках. Рассматриваются диэлектрическая нелинейность неоднородных сегнетоэлектрических материалов и теоретические подходы к описанию сегнетоэлектрических композитов. Приводится обзор экспериментальных данных разных авторов по исследованию классических сегнетоэлектриков, композитов и нанокompозитов методом генерации высших гармоник.

Феноменологическая теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира [1] и динамическая теория Гинзбурга-Андерсона-Кокрена [2,3] позволяют описать нелинейные эффекты в сегнетоэлектриках. Метод генерации гармоник можно рассматривать как чувствительный инструмент для определения диэлектрической проницаемости, спонтанной поляризации, рода фазового перехода и коэффициентов разложения Ландау [4,5]. Эксперимен-

тальные данные по исследованию нелинейных эффектов указывают на то, что величина коэффициентов нелинейности зависит от близости фазового перехода и типа исследуемого сегнетоэлектрика (моно- или поликристаллы, твердые растворы, релаксоры, композиты или наноструктуры).

Во второй главе «Методики исследования и приготовления образцов» рассмотрены основные характеристики образцов и применяемые в работе методы исследования.

Бинарные соединения $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ были получены выпариванием из водного раствора: исходные вещества в соответствующих пропорциях растворялись в дистиллированной воде и тщательно перемешивались с последующим выпариванием при температуре ~ 405 К. Из произведенных порошков при давлении 600 – 700 МПа прессовались поликристаллические образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1.2 мм.

Для исследования нелинейных свойств проводящих сегнетоэлектрических композитов были выбраны два компонента: дигидрофосфат калия KH_2PO_4 и теллурид свинца-германия $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$, которые имеют различное строение кристаллической решетки, отличные физико-химические свойства, но обладают одинаковой температурой Кюри. На их основе были приготовлены композиты $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ с объемными долями $x = 0.2, 0.3, 0.4$. Компоненты измельчались и просеивались через сито с ячейками в 50 мкм, затем тщательно перемешивались и прессовались в таблетки по описанной выше методике.

Изготовление нанокompозита SBA-15/ NH_4HSO_4 проводилось посредством смешивания порошка SBA-15 с насыщенным водным раствором NH_4HSO_4 . Затем полученная смесь прогревалась до температуры 450 К. Из полученных порошков изготавливались образцы по приведенной выше методике. Объемные образцы, используемые для сравнения, готовились из порошка NH_4HSO_4 .

Оксидные пленки Al_2O_3 , используемые для исследования, произведены фирмой «TopMembranes Technology». Внедрение тиомочевины в поры проводилось из насыщенного водного раствора. Образцы пленок Al_2O_3 , имевшие форму квадрата со стороной 10 мм, помещались в насыщенный раствор $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, который в течение трех суток испарялся. Монокристаллы тиомочевины, образованные на поверхности образцов вне пор, удалялись влажной тканью. Для исключения влияния адсорбированной воды образцы нанокompозита перед нанесением электродов прогревались до 400 К в течение 4 часов. Все измерения проводились в вакууме. Образовавшиеся из этого же раствора кристаллы тиомочевины использовались в качестве эталонных. Электроды на поверхности образцов наносились путем вакуумного напыления серебра.

Ряд исследований проводился с мультиферроиками и композитами на основе мультиферроиков и сегнетоэлектриков. Образцы керамики CuO изготавливались из порошка при давлении 600 – 700 МПа, после чего спекались при температуре 1523 К. В качестве электродов использовалась In-Ga эвтектика. Для получения композитов $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ использовались порошки химически чистых CuO и BaTiO₃.

В качестве прекурсоров при синтезе BiFeO_3 использовались Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , которые спекались в течение трех часов при 1133 К. Смесь окислов бралась в нестехиометрическом соотношении (с избытком Bi_2O_3), чтобы минимизировать появление примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Для получения чистой керамики BiFeO_3 порошок прессовали в таблетки диаметром около 12 мм с поливиниловым спиртом в качестве вяжущего компонента и спекали в течение трех часов при 1233 К. Керамика BaTiO₃ была получена из оксидов TiO₂ и BaO, прокаленных в течение трех часов при 1523 К, спрессованных с поливиниловым спиртом в таблетки и спеченных при аналогичных условиях. Для получения композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0.25, 0.5$ и 0.75) порошки BaTiO₃ и BiFeO₃ смешивались в соответствующих пропорциях с добавлением поливинилового спирта и прессовались в форме дисков с последующим спеканием при 1373 К по приведенной выше методике.

Измерения диэлектрических свойств выполнялись при помощи двух установок – низкотемпературной (77 – 300 К) и высокотемпературной (300 – 720 К), в которых применялся цифровой измеритель импеданса E7-25. Измерение температуры при низкотемпературных исследованиях осуществлялось с помощью медного термометра сопротивления ($R_o = 200 \text{ Ом}$), при высокотемпературных – с использованием хромель-алюмелевой термопары и электронных термометров TC-6621 или CENTER-304.

Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя синусоидальный генератор с рабочей частотой 2 кГц. Сигнал с резистора, включенного последовательно с образцом, подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

Амплитуда гармоник пропорциональна нелинейным диэлектрическим проницаемостям ε_i , которые входят в разложение электрического смещения D в ряд по степеням напряженности поля E меньшего, чем коэрцитивное, т.е.

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots = P_s + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 \dots \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация, коэффициент ε_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а ε_2 и ε_3 – диэлектрические проницаемости второго и третьего порядков, соответственно. В результате нелинейности $D(E)$ при приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону $E = E_0 \cos(\omega t)$, в токе будут присутствовать высшие гармоники $I_{2\omega}, I_{3\omega}, I_{4\omega}, \dots$, амплитуды которых определяются $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots$, соответственно.

Согласно феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, вклад в плотность свободной энергии сегнетоэлектрика, обусловленный поляризацией P , может быть представлен в виде:

$$F = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 - EP, \quad \alpha = \alpha_0 (T - T_0), \quad (2)$$

где α_0, β, γ – температурно-независимые коэффициенты Ландау, T_0 – температура Кюри. При $\beta > 0, \gamma \geq 0$, соотношение (2) описывает фазовый переход второго рода, а при $\beta < 0, \gamma > 0$ – переход первого рода.

Минимизируя свободную энергию, можно получить соотношения для $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ и т.д. через коэффициенты Ландау.

Для фазового перехода первого рода

$$\varepsilon_2 = -(3\beta + 10\gamma P_s^2) P_s \chi^3, \quad (3)$$

$$\varepsilon_3 = [-\beta - P_s^2 (10\gamma + 18\beta^2 \chi + 120\chi\beta\gamma P_s^2) + 200\chi\gamma^2 P_s^4] \chi^4. \quad (4)$$

Для фазового перехода второго рода

$$\varepsilon_2 = -3\beta P_s \chi^3, \quad (5)$$

$$\varepsilon_3 = -\chi^4 (\beta - 18\chi\beta^2 P_s^2). \quad (6)$$

Амплитуда третьей гармоники для фазового перехода первого рода возрастает при повышении температуры в сегнетофазе, имеет минимум при переходе в парафазу и после быстрого небольшого роста уменьшается при дальнейшем повышении температуры. Для фазового перехода второго рода ε_3 в сегнетоэлектрической фазе имеет положительный знак, а в параэлектрической – отрицательный.

Для автоматизации эксперимента и обработки полученных данных использовалось программное обеспечение, разработанное автором в рамках данной работы. Создана комплексная система, основанная на клиент-серверной архитектуре, позволяющая проводить измерения в автоматическом режиме. Измерительные приборы представляются серверами, транслирующими данные регистраторам и обработчикам сигналов по внутреннему текстовому протоколу, основанному на формате JSON. Для приборов *E7-25* и *ZET 230* были разработаны программы, реализующие API по получению данных и управлению устройством. Также был реализован

экспорт измерительной информации в файлы с форматами, поддерживаемыми табличными процессорами *xlsx* и *ods*.

В третьей главе «Исследование неоднородных сегнетоэлектрических материалов методом НДС» приводятся результаты по исследованию неоднородных сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

В первом параграфе рассматривается применение метода генерации высших гармоник для сегнетоэлектрических композитов. Были проведены исследования нелинейных свойств как KNO_3 , так и бинарных соединений $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0.025, 0.035, 0.050, 0.100$). Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру и пространственную группу $Rm\bar{c}n$ (фаза II). При нагреве образца до температуры 401 К происходит фазовый переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R3m$. При охлаждении из высокотемпературной фазы I при 397 К может наблюдаться переход в фазу III с пространственной симметрией $R3m$. При более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Фаза III является сегнетоэлектрической и наблюдается только в том случае, если охлаждение производится после предварительного нагрева до температуры не ниже 453 К.

По данным проведенных исследований для чистого нитрата калия в процессе нагрева при температуре около 401 К наблюдается резкое возрастание диэлектрической проницаемости, соответствующее фазовому переходу II \rightarrow I (рис. 1). Кривые $\epsilon'(T)$, полученные при нагреве и охлаждении, смыкаются при температуре около 373 К, что свидетельствует об окончании фазового перехода III \rightarrow II из сегнетоэлектрической фазы в парафазу. Электропроводность нитрата калия проявляет слабую зависимость от температуры и имеет величину порядка 10^{-7} (Ом·см) $^{-1}$.

Для бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ по мере увеличения содержания NH_4NO_3 происходит снижение значения температуры, при которой смыкаются кривые $\epsilon'(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Электропроводность $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ возрастает при увеличении NH_4NO_3 и при $x = 0.100$ составляет порядка 10^{-5} (Ом·см) $^{-1}$. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для KNO_3 и бинарных систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0.025, 0.035$) представлены на рисунке 2. Для KNO_3 в режиме охлаждения при температуре около 397 К начинается аномальный рост коэффициента $\gamma_{3\omega}$, соответствующий фазовому переходу I \rightarrow III. При дальнейшем охлаждении до 373 К аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$ исчезает. Для бинарных систем температурный интервал, в котором наблюдается аномалия коэффициента $\gamma_{3\omega}$, расширяется при увеличении значения x . Температура исчезновения аномалии коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при охлаждении соответствует температуре, при которой смыкаются кривые

диэлектрической проницаемости, полученные при нагреве и охлаждении. Для составов $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0.050, 0.100$) аномалия коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ при охлаждении не исчезала вплоть до комнатной температуры.

Таким образом, как показали результаты проведенных исследований, происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия в составе $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ при увеличении значения x . Для значений $x = 0.050, 0.100$ сегнетоэлектрическое состояние сохраняется при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Было выявлено, что температура перехода T_C из фазы II в фазу I растет с увеличением значения x .

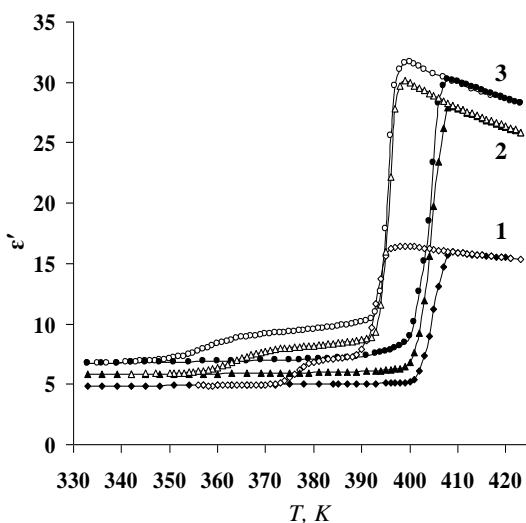


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости объемного KNO_3 (1) и поликристаллической системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0.025$ (2) и 0.035 (3). Темные символы соответствуют нагреву, светлые – охлаждению

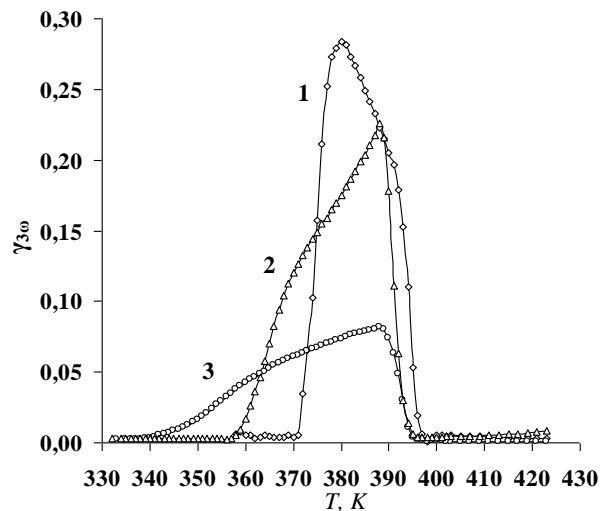


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники для объемного KNO_3 (1) и поликристаллической системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ с $x = 0.025$ (2) и 0.035 (3). Кривые $\gamma_{3\omega}(T)$ получены в режиме охлаждения

Второй параграф главы описывает результаты исследования нелинейных диэлектрических свойств композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4$) с целью установления зависимости этих свойств от взаимного влияния компонент и наличия проводимости.

Проведенные исследования указывают на то, что в сегнетоэлектрических композитах $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ диэлектрическая проницаемость с увеличением x значительно возрастает и зависит от частоты (рис. 3). Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава. Межслоевая поляризация, появляющаяся за счет накопления зарядов на границе раздела, дает вклад не только в линейную, но и в нелинейную часть диэлектрической проницаемости.

Температурный ход коэффициента третьей гармоники для образцов $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ и $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.3}$ приведен на рисунке 4. Как следует из графиков, для $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ достигает минимума при температуре фазового перехода, что соответствует моменту исчезновения спонтанной поляризации. Для состава $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.3}$ при температуре 123 К имеется лишь малая аномалия, соответствующая фазовому переходу в KDP. Далее зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для образца $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.3}$ монотонно убывает, что может свидетельствовать о размытии фазового перехода и о том, что полярные группы, как и в релаксорах, существуют выше температуры фазового перехода, характерной для чистого KDP или $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$.

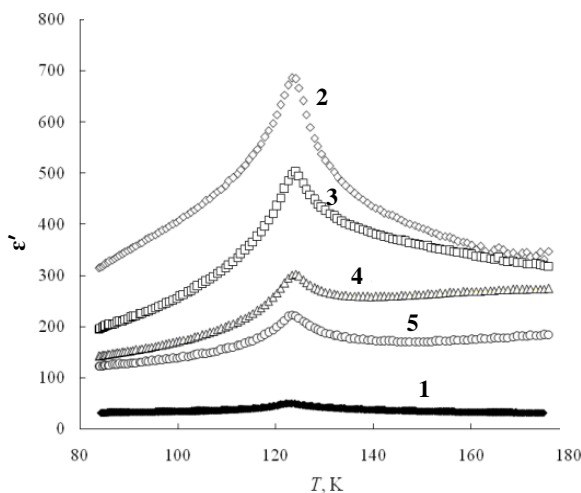


Рис. 3. Зависимость $\epsilon'(T)$ для поликристаллического образца KDP (1) и для образцов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.3}$ на частотах 1 КГц (2), 10 КГц (3), 100 КГц (4), 1 МГц (5)

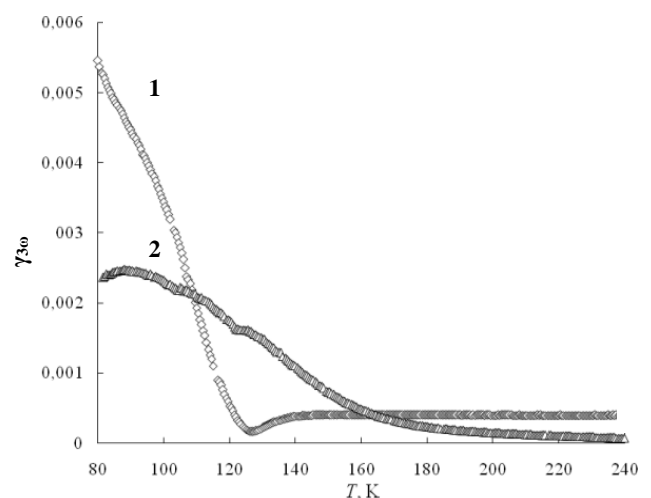


Рис. 4. Температурные зависимости $\gamma_{3\omega}$ при $E = 2$ В/см для $\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}$ (1) и $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{0.7}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_{0.3}$ (2)

В третьем параграфе описывается исследование нелинейных диэлектрических свойств в наноразмерных сегнетоэлектрических материалах. Рассматриваются нанокompозиты $\text{SBA-15}/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Гидросульфат аммония NH_4HSO_4 претерпевает два структурных фазовых перехода при T_{C1} 270 К и T_{C2} 154 К при охлаждении и около 160 К при нагревании. Фазовый переход параэлектрик – сегнетоэлектрик при T_{C1} является фазовым переходом второго рода. При T_{C2} гидросульфат аммония проходит через переход первого рода сегнетоэлектрик – параэлектрик.

Температурные исследования коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ нанокompозита $\text{SBA-15}/\text{NH}_4\text{HSO}_4$ показывают уменьшение температуры нижнего фазового перехода в гидросульфате аммония T_{C2} примерно на 7 К. Зависимость $\gamma_{3\omega}$ от температуры (рис. 5) демонстрирует увеличение высокотемпературного перехода T_{C1} на 3 К. Последний эффект, скорее всего, связан с размытым фазовым переходом. Обнаружено повышение

диэлектрической проницаемости на низких частотах, которое обусловлено поляризацией пространственного заряда. Низкотемпературные аномалии ϵ' в нанокompозитах и в объеме имеют гистерезис, который соответствует фазовому переходу первого рода. Петля гистерезиса смещается в сторону низких температур для композита по сравнению с объемным NH_4HSO_4 .

Для тиомочевины, внедренной в нанопористые пленки оксида алюминия, по данным зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ (рис. 6) обнаружено существенное повышение температур всех фазовых переходов. Для $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, внедренной в пористые пленки Al_2O_3 с размерами пор 100 и 60 нм, повышение температуры T_C происходит на 21 и 31 К, соответственно. Температура несоизмерного перехода T_i увеличивается при уменьшении размера пор на 39 и 49 К, соответственно.

В четвертом параграфе рассматривается применимость метода НДС для исследования мультиферроиков и композитов на их основе. Были проведены исследования мультиферроика CuO , который имеет магнитное упорядочение с температурами Нееля $T_{N1} = 213$ К и $T_{N2} = 230$ К. При охлаждении ниже 230 К происходит переход из парамагнитной фазы в несоизмерную с геликоидальным антиферромагнитным упорядочением, которая устойчива примерно до $T_{N1} = 213$ К. При T_{N1} окись меди переходит в антиферромагнитное состояние с коллинеарным соразмерным упорядочением. В интервале температур между T_{N1} и T_{N2} CuO является сегнетоэлектриком.

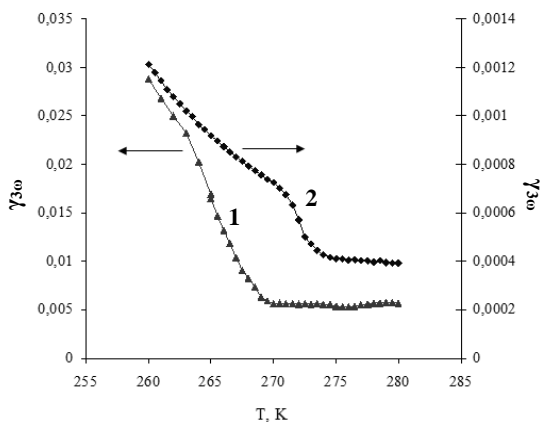


Рис. 5. Температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ при охлаждении для чистого гидросульфата аммония (1) и в порах SBA-15 (2)

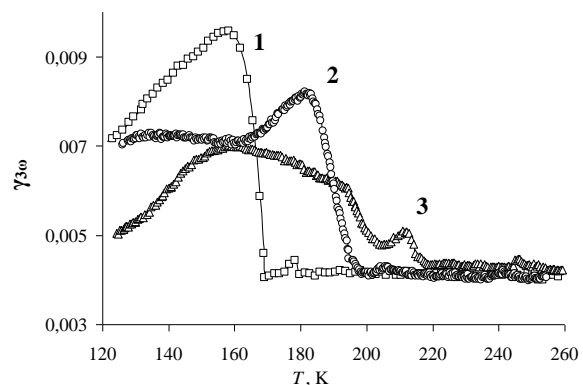


Рис. 6. Температурный ход $\gamma_{3\omega}(T)$ для поликристалла тиомочевины (1) и пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 100 нм (2) и 60 нм (3) с включениями тиомочевины

Для мультиферроика CuO выявлено, что в сегнетоэлектрической фазе коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ того же порядка, что и у классических сегнетоэлектриков, несмотря на то, что он имеет малые значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. Как показали исследования, для этого образца характерны возрастание ϵ' и $\text{tg} \delta$ с увели-

чением температуры и незначительные аномалии при температуре перехода T_{N2} . (рис. 7). Максимальные значения обеих гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$ (рис. 8), при этом $U_{2\omega} \approx 0.08$ мВ, а $U_{3\omega} \approx 0.03$ мВ. Кроме того, для CuO коэффициент второй гармоники $\gamma_{2\omega}$ в сегнетоэлектрической фазе больше, чем коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (при полях меньше коэрцитивного), т.е. $\gamma_{2\omega} > \gamma_{3\omega}$ (рис. 9), в то время как для сегнетоэлектриков $\gamma_{2\omega} < \gamma_{3\omega}$.

Эти результаты свидетельствуют о том, что характерный для сегнетоэлектриков стандартный механизм нелинейности не пригоден для описания мультиферроиков второго рода, где сегнетоэлектрическое состояние индуцируется магнитным упорядочением. Для объяснения полученных результатов была проведена теоретическая оценка использования метода НДС для исследования свойств мультиферроиков. Рассматривая разложение плотности термодинамического потенциала в теории Ландау-Гинзбурга для одноосного мультиферроика, в случае сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода было получено значение нелинейной диэлектрической проницаемости 3-го порядка:

$$\chi_3 = -6\beta \frac{\alpha - 15P^2 + \kappa M^2}{(\alpha + 3\beta P^2 + \kappa M^2)^5}, \quad (7)$$

где P – поляризация решетки; M – намагниченность; κ – константа магнитоэлектрического взаимодействия; α , β и γ – коэффициенты разложения, в общем случае зависящие от температуры. Из данного соотношения следует, что с возрастанием коэффициента электромагнитного взаимодействия теоретический подход, развитый для сегнетоэлектриков, дает уменьшение коэффициента гармоник.

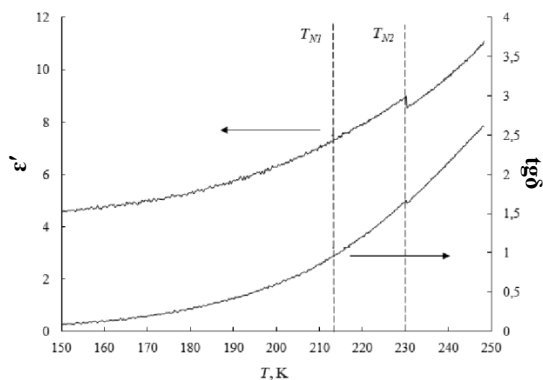


Рис. 7. Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$ для CuO на частоте 300 КГц при смещающем напряжении 5 В

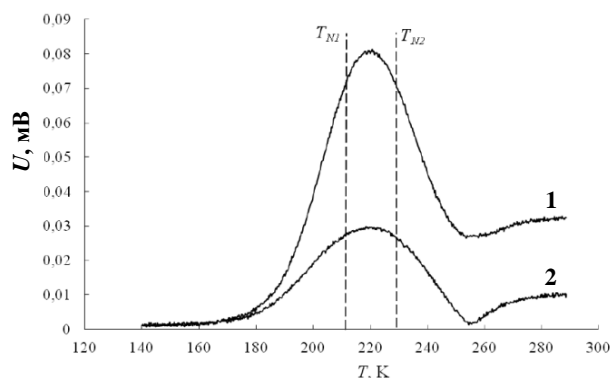


Рис. 8. Температурные зависимости второй (1) и третьей (2) гармоник для CuO. Напряженность поля основного сигнала составляла 5 В/см

Экспериментальные результаты свидетельствует о том, что для CuO коэффициенты гармоник больше, чем для классических сегнетоэлектриков с той же величиной спонтанной поляризации. В этой связи эквива-

лентная схема для мультиферроиков должна представляться не как конденсатор с потерями, а как колебательный контур с нелинейными емкостью и индуктивностью одновременно (рис. 10).

Для такой схемы ток через образец будет определяться как $I = u/Z(u)$, а нелинейность будет характеризоваться производной тока по напряжению. Предполагая, что активное сопротивление много меньше реактивного, получим соотношение:

$$\frac{dI}{du} \approx u \left(R^2 + \left[\omega L(u) - \frac{1}{\omega C(u)} \right]^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \left[\omega \left(\frac{dL(u)}{du} \right) + \frac{1}{\omega C^2(u)} \left(\frac{dC(u)}{du} \right) \right] \quad (8)$$

Как следует из соотношения (8), для мультиферроика диэлектрическая и магнитная нелинейности складываются, а амплитуды генерируемых гармоник будут возрастать. При этом амплитуды гармоник будут зависеть не только от нелинейностей ϵ и μ (т.е. близости фазовых переходов), но и от соотношения индуктивного и емкостного сопротивлений.

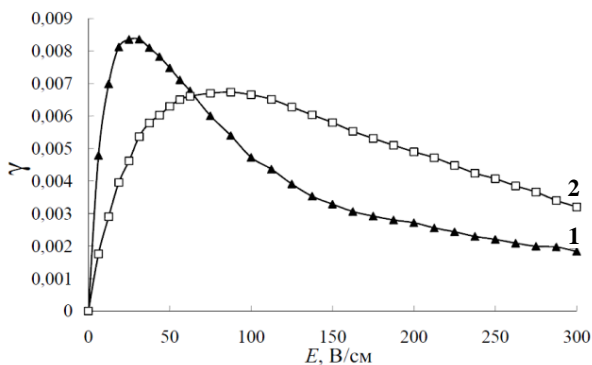


Рис. 9. Полевые зависимости коэффициента второй (1) и третьей (2) гармоник для CuO при температуре 220 К

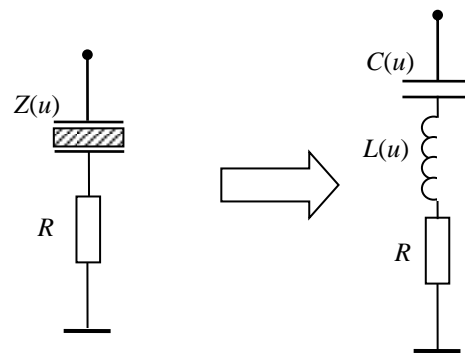


Рис. 10. Эквивалентная схема образца мультиферроика для переменного тока

Как показали результаты измерения диэлектрических свойств $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$, абсолютное значение емкости при определенных температурах вблизи фазового перехода для CuO обращается в ноль. При изменении частоты сигнала минимум эффективной проницаемости смещается по температуре (рис. 11).

Обращение емкости образца $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ в ноль свидетельствует о том, что такой образец обладает емкостным и индуктивным сопротивлениями. При определенных значениях частот измерительного поля и температур сопротивления становятся равными и наблюдаются резонансные явления. Как следует из графика $C(T)$ (рис. 12), в данном случае условие равенства емкостной и индуктивной составляющих выполняется дважды: в районе фазового перехода для CuO и фазового перехода BaTiO₃. При этом в момент резонанса $\text{tg} \delta$ увеличивается на несколько порядков.

Таким образом, основные результаты исследования $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ сводятся к следующему. Исследованные образцы композитов на основе мультиферроиков и сегнетоэлектриков в зависимости от температуры могут менять проводимость с емкостной на индуктивную. Это позволяет использовать такие составы при изготовлении резонаторов или фильтров для твердотельной электроники.

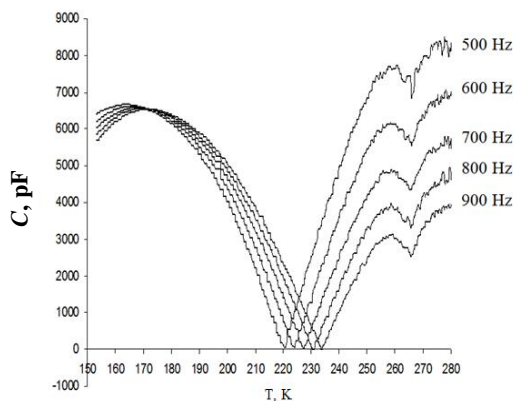


Рис. 11. Температурные зависимости абсолютного значения емкости образца $(\text{CuO})_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ на разных частотах

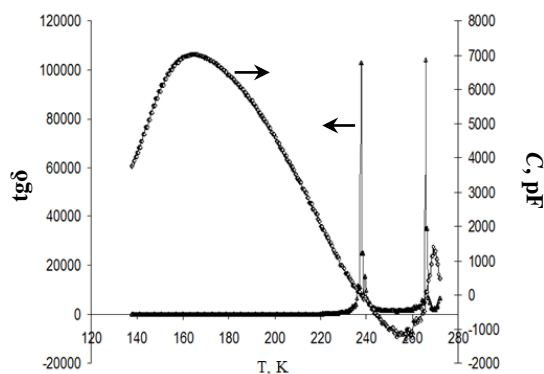


Рис. 12. Температурные зависимости емкости образца $(\text{CuO})_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ с учетом знака и $\text{tg}\delta$ на частоте 10 кГц

Исследования линейной диэлектрической проницаемости в композитной керамике $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}/(\text{BiFeO}_3)_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) показали ярко выраженные аномалии, связанные с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в BaTiO_3 и антиферромагнитным фазовым переходом в зернах BiFeO_3 (рис. 13). Положение локального максимума диэлектрической проницаемости при обоих переходах заметно не зависело от частоты. Максимумы диэлектрической проницаемости вблизи температуры Нееля рассматривались как результат магнитоэлектрической связи. Наряду с исследованиями генерации третьей гармоники (рис. 14) в композитной керамике результаты линейной диэлектрической проницаемости однозначно показали уменьшение температуры Нееля с увеличением доли BaTiO_3 .

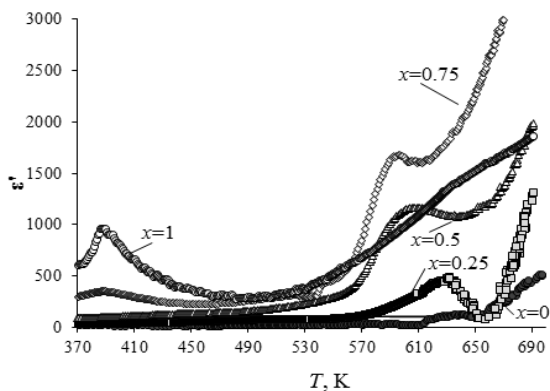


Рис. 13. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 кГц для керамических образцов вблизи антиферромагнитного фазового перехода в BiFeO_3

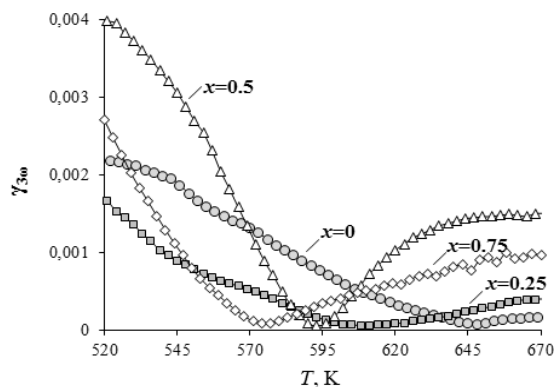


Рис. 14. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ в керамике с x от 0 до 0.75 вблизи антиферромагнитного фазового перехода в BiFeO_3

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована методика и автоматизирован процесс обработки результатов для исследования сегнетоэлектриков методом НДС.
2. Проведены температурные исследования коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ и диэлектрической проницаемости ϵ' для нитрата калия и поликристаллической бинарной системы $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ($x = 0.025, 0.035, 0.050, 0.100$). Обнаружено расширение области существования сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия в составе $(\text{KNO}_3)_{1-x}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ при увеличении значения x . Для значений $x = 0.050, 0.100$ сегнетоэлектрическое состояние сохраняется при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Показано, что температура перехода T_C из фазы II в фазу I растет с увеличением значения x .
3. Проведены исследования влияния проводимости на нелинейные свойства сегнетоэлектрических композитов. Для композитов $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te})_x$ было показано, что нелинейность, характеризующая коэффициентом третьей гармоники, увеличивается с ростом x . Для температурного хода третьей гармоники на аномалии, соответствующей фазовому переходу KDP, наблюдается размытие.
4. Исследованы зависимости $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ для тиомочевины, внедренной в нанопористые пленки оксида алюминия, обнаружено существенное повышение температур всех фазовых переходов.
5. Обнаружено уширение фазовых переходов в NH_4HSO_4 , внедренной в поры SBA-15. Методом НДС зарегистрировано увеличение температуры верхнего фазового перехода на 3 К.
6. Исследованы свойства мультиферроика CuO методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. Показано, что максимальные значения второй и третьей гармоник приходятся на середину температурного интервала $[T_{N1}; T_{N2}]$. С увеличением температуры возрастает диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Зависимости $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ имеют незначительные аномалии при температуре перехода $T_{N2} = 230$ К.
7. Проведена теоретическая оценка применимости метода НДС для исследования систем с электрическим и магнитным упорядочением.
8. Методом НДС показано, что для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ минимум нелинейности соответствует антиферромагнитному фазовому переходу.
9. По результатам диэлектрических исследований для композита на основе мультиферроика и сегнетоэлектрика $(\text{CuO})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ было обнаружено изменение типа проводимости с емкостной на индуктивную в зависимости от температуры.

Список публикаций автора в периодических изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Милинский, А. Ю. 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 РАН. – 2014. – Т. 16. – № 4. – С. 83-89.
2. Baryshnikov, S.V. Phase transitions in the $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ composite ceramics: dielectric studies / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskii, **A.A. Antonov**, A.S. Bugaev // Composites Part B. – 2015. – Vol. 80. – P. 15-19
3. Барышников, С.В. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов $(\text{KH}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{Te}\langle\text{Ga}\rangle)_x$ / С.В. Барышников, Т. А. Меределина, Ю.А. Шацкая, **А.А. Антонов** //Перспективные материалы. – 2015. – № 5. – С. 26-33.
4. **Антонов, А. А.** Исследование нелинейных диэлектрических свойств мультиферроика CuO / А.А. Антонов, Ю. А. Шацкая, С.В. Барышников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 2. – С. 37-42.
5. Милинский, А.Ю. Диэлектрические свойства системы нитрат калия-нитрат аммония / А.Ю. Милинский, **А.А. Антонов** // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2015. – Т. 225, – № 3. – С. 39-47.
6. Milinskiy, A.Yu. Dielectric studies of ammonium bisulfate $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$, embedded into molecular sieves SBA-15 / A.Yu. Milinskiy, **A.A. Antonov**, S.V. Baryshnikov // Solid State Phenomena. – 2016. – Vol. 247. – P. 85-90.
7. Милинский, А.Ю. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3 / А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, **А.А. Антонов** // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – С. 1759-1764.

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ:

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014661029 «Модуль распознавания показаний цифровых индикаторов измерительных приборов» // **А.А. Антонов**, А.Ю. Милинский.
9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015612456 «Регистратор диэлектрических свойств для прибора “Измеритель иммитанса Е7-25”» // **А.А. Антонов**, А.Ю. Милинский.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017616306 «Модуль автоматизации сетевой передачи показаний высокоточных измерительных приборов» // **А.А. Антонов**, А.Ю. Милинский.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В.Л. Гинзбург // УФН. – 1949. – Т.38. – №4. – С. 490 – 525.
2. Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. – М.: Наука, – 1971. – С. 476.
3. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // Перевод с английского под редакцией В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, – 1981. – С. 736.
4. Ikeda, S. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-toparaelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62. – №8. – P. 3339 – 3342.
5. NonLinear Dielectric Response of Ferroelectrics, Relaxors and Dipolar Glasses / S. Miga, J. Dec, W. Kleemann // Ferroelectrics. Characterization and Modeling. – 2011. – Vol. 53. – P. 181-202.

Подписано в печать 22.01.2018. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.
Усл.печ.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 49.
Тверской государственный университет,
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.