

05

## Влияние примеси $\text{BaTiO}_3$ на структуру $\text{NaNO}_2$ в композите $(0.9)\text{NaNO}_2 + (0.1)\text{BaTiO}_3$

© А.А. Набережнов,<sup>1,2</sup> О.А. Алексеева,<sup>2</sup> Е.В. Стукова,<sup>3</sup> С.А. Борисов,<sup>1</sup> В.Г. Симкин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Амурский государственный университет,  
675027 Благовещенск, Россия

<sup>4</sup> Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Московская область, Россия  
e-mail alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Методом дифракции нейтронов проведено исследование температурной эволюции кристаллической структуры композита на основе смеси сегнетоэлектриков  $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$ . Показано, что в интервале температур 360–430 К значения параметра порядка  $\text{NaNO}_2$  в композите меньше по сравнению с массивным веществом, что может свидетельствовать о сосуществовании в этом интервале сегнетоэлектрической и несоответствующей фаз нитрита натрия.

### Введение

Сегнетоэлектрические композиты относятся к неоднородным сегнетоэлектрическим структурам, состоящим из различающихся по своим диэлектрическим свойствам компонент. Макроскопические физические свойства таких систем могут заметно отличаться от свойств исходных веществ из-за взаимного влияния составляющих компонент. Так, например в работе [1] показано, что дальнедействующие диполь-дипольные взаимодействия в сегнетоэлектрических сэндвич-структурах влияют на величину спонтанной поляризации среднего слоя структуры и приводят к исчезновению критической толщины сегнетоэлектрической пленки. В работе [2] наблюдалась зависимость температуры фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу в порошке  $\text{KNO}_3$  от степени контакта между соседними гранулами порошка, а в статьях [3,4] экспериментально показано расширение температурного существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в сегнетоэлектрических композитах  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{BaTiO}_3$  и  $(1-x)\text{KNO}_3 + (x)\text{KNbO}_3$ , зависящее от содержания примеси  $\text{BaTiO}_3$ .

Ранее были исследованы диэлектрические свойства композитов  $(1-x)\text{NaNO}_2 + (x)\text{BaTiO}_3$ , различающихся процентным содержанием ( $x = 0.05$  и  $0.1$ ) и размером частиц титаната бария, и был обнаружен ряд аномалий диэлектрического отклика [5]. Так, в частности, при нагреве выше 360 К наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости (на частотах менее 10 кГц), далее при 420 К существует достаточно острый максимум в зависимости  $\epsilon'(T)$  ( $\epsilon' = 7500$  на частоте 10 Гц), после которого диэлектрическая проницаемость резко уменьшается (до 2000 на частоте 10 Гц). При дальнейшем

повышении температуры появляется второй пик, соответствующий фазовому переходу в параэлектрическую фазу нитрита натрия при  $T = 437$  К. При охлаждении наблюдается только один пик при 437 К, при этом значения  $\epsilon'$  в диапазоне температур 430–400 К практически не меняются (на частоте 10 Гц  $\epsilon' \approx 300$ ), и только ниже 400 К  $\epsilon'$  плавно уменьшается. Ниже 360 К обе кривые (нагрев и охлаждение) полностью совпадают. Авторы [5] предположили, что существование максимума при нагреве связано с фазовым переходом сегнетоэлектрическая фаза—несоответствующая фаза в нитрите натрия, однако температурная эволюция структуры не изучалась. В то же время именно такие исследования могут дать ответ на происхождение наблюдаемых аномалий диэлектрического отклика в данных композитах.

### Методика измерений и характеристика образцов

Физической реализацией параметра порядка  $\eta$  в нитрите натрия является разность заселенностей [6] двух кристаллографически эквивалентных положений групп  $\text{NO}_2$ . Для интенсивности  $I(hkl)$  упругих пиков с индексами  $hkl$ , наблюдаемых при рассеянии рентгеновского излучения (или нейтронов), можно написать следующее соотношение [7]:

$$I(hkl) \sim |F|^2 = F(hkl)_{\text{real}}^2 + \eta^2 \times F(hkl)_{\text{im}}^2,$$

где  $F_{\text{real}}$  и  $F_{\text{im}}$  — реальная и мнимая части структурного фактора  $F$ , а  $\eta$  — параметр порядка.

Кроме того, оказывается, что для данного соединения среди всех семейств упругих отражений можно выделить два семейства с принципиально различной зависимостью

интенсивности от параметра порядка: так (в случае дифракции нейтронов [8]) для отражений (110), (101), (200) и (020)  $F_{\text{real}}^2 \gg F_{\text{im}}^2$  и интенсивности этих отражений практически не зависят от параметра порядка, а для упругих пиков (022), (132), (123)  $F_{\text{real}}^2 \ll F_{\text{im}}^2$ , и интенсивность этих пиков в целом пропорциональна квадрату параметра порядка  $\eta^2$ . Фазовый переход в высокотемпературную параэлектрическую фазу происходит через промежуточную несоизмерную фазу, существующую в массивном нитрите натрия в узком ( $\sim 1$  К) температурном интервале 436–437 К, и сопровождается появлением сателлитов типа  $(h \pm \delta k l)$  с  $k \neq 0$  ( $\delta$  изменяется в пределах 0.1–0.12) [9,10]. Таким образом, появление перехода в несоизмерную фазу при 420 К [5] должно приводить к следующим эффектам:

— температурные зависимости параметра порядка для чистого нитрита натрия и для смеси  $(1-x)\text{NaNO}_2 + x\text{BaTiO}_3$  обязаны отличаться вблизи этой температуры,

— следует ожидать появления дополнительных сателлитов  $(h \pm \delta k l)$ , соответствующих несоизмерной фазе, например, вблизи точки  $(\delta 20)$ . При этом разница  $\Delta d$  в положениях пика (020) и сателлита должна составлять (при 420 К) 0.08 нм, что является экспериментально наблюдаемой величиной на дифрактометре высокого разрешения.

Известно, что в массивном титанате бария при 393 К происходит ФП первого рода из кубической параэлектрической фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу, причем температурный гистерезис составляет 2–4 К [11]. В принципе наблюдаемая аномалия в диэлектрическом отклике может быть связана и с этим переходом, если в данном композите происходит аномально большое увеличение температурного гистерезиса сегнетоэлектрического ФП. В этом случае использование дифрактометра высокого разрешения позволит получить информацию и о фазовом состоянии  $\text{BaTiO}_3$  в окрестности температуры диэлектрической аномалии.

Образец представлял собой порошковую смесь, содержащую 90 объемных %  $\text{NaNO}_2$  и 10%  $\text{BaTiO}_3$  ( $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$ ), размер частиц  $\text{BaTiO}_3$  составлял 5–30  $\mu\text{m}$  [5]. Измерения проводились на нейтронном времяпролетном Фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР) (ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна) при нескольких температурах в диапазоне 300–440 К, т. е. ниже и выше сегнетоэлектрического ФП в  $\text{NaNO}_2$  и включающем область существования аномалии диэлектрического отклика, в режиме нагрева и охлаждения. В этих же экспериментальных условиях была исследована и температурная эволюция структуры чистого нитрита натрия. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже 2 К.

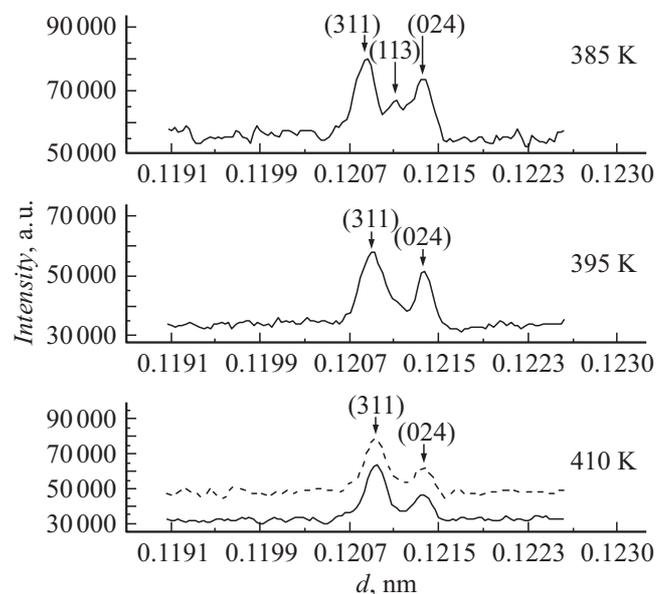
Полученные дифракционные спектры для чистого нитрита натрия и для смеси  $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$  обрабатывались с использованием метода полного профилевого анализа. Для всех дифрактограмм величина  $R$ -фактора

не превышала 6–8%, что свидетельствует о хорошем описании экспериментальных спектров.

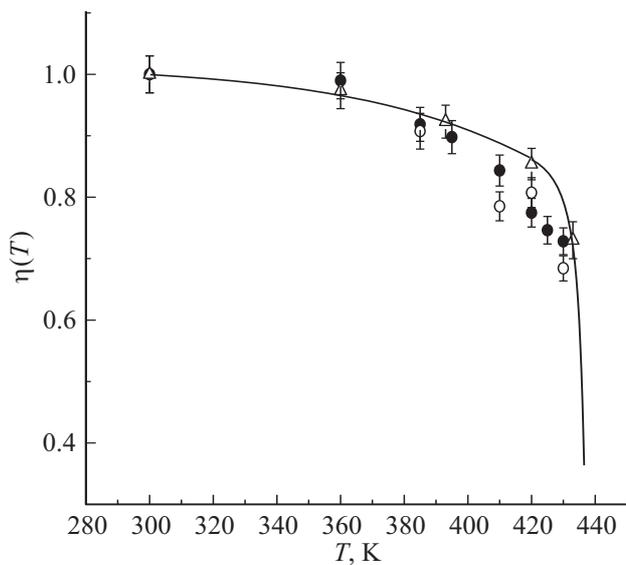
## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены участки дифракционного спектра композита, содержащие упругие пики титаната бария при температурах  $T = 385$  и  $395$  и  $410$  К, лежащих ниже и выше точки Кюри для  $\text{BaTiO}_3$  ( $T_C = 393$  К). Отчетливо видно, что при температурах  $T = 395$  и  $410$  К наблюдается пик (311), соответствующий кубической параэлектрической фазе  $\text{BaTiO}_3$ , а при температуре  $T = 385$  К — два пика (311) и (113) тетрагональной сегнетоэлектрической фазы. При нагреве и охлаждении положение, интенсивность и форма пиков, соответствующих структуре  $\text{BaTiO}_3$ , не изменяются (рис. 1). Это позволяет утверждать, что наблюдаемый в [5] максимум диэлектрического отклика композитов при  $T = 420$  К не связан с фазовым переходом в частицах титаната бария.

Из уточненных значений факторов заселенности, эквивалентных кристаллографических позиций  $\text{NaNO}_2$ , были получены значения параметра порядка, которые вычислялись как отношение разности заселенностей к их сумме [6]. На рис. 2 приведены температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$  в массивном нитрите натрия и исследованном композите. Во всем исследованном температурном диапазоне значения  $\eta(T)$  при нагреве и охлаждении в композите меньше, чем



**Рис. 1.** Дифракционные пики титаната бария в дифракционном спектре композита  $90\%\text{NaNO}_2 + 10\%\text{BaTiO}_3$  при различных температурах. Стрелками указаны пики (311) и (113)  $\text{BaTiO}_3$ , по которым проводилась идентификация сегнето- и параэлектрической фаз, стрелка с индексом (024) — положение соответствующего пика для нитрита натрия. Для температуры  $T = 410$  К приведены дифрактограммы при нагреве (сплошная линия) и охлаждении (штриховая линия).



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$  массивного  $\text{NaNO}_2$  (сплошная линия, белые треугольники) и композита (окружности). Для композита приведены значения при нагреве (черные окружности) и при охлаждении (белые окружности).

в чистом  $\text{NaNO}_2$ . Аналогичный результат был получен нами неоднократно при измерениях на других экспериментальных установках, что позволяет говорить о воспроизводимости наблюдаемого эффекта. Полученные величины параметра порядка становятся практически одинаковыми для массивного нитрита натрия и композитного материала при приближении к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода  $\text{NaNO}_2$ . При  $T = 440$  К пики, интенсивность которых пропорциональна квадрату параметра порядка, практически исчезают, т.е. температура фазового перехода  $\text{NaNO}_2$  в композите практически не отличается (в пределах точности поддержания температуры во время измерений) от  $T_C$  в массивном нитрите натрия. Следует отметить, что при низких температурах (ниже 390 К) значения  $\eta(T)$  также приближаются к величинам, наблюдавшимся для массивного материала, а при 360 К и ниже практически сливаются. Наблюдаемое уменьшение параметра порядка для  $\text{NaNO}_2$  в композите по сравнению с массивным нитритом натрия позволяет сделать заключение, что в температурном интервале 360–430 К возможно сосуществование несоизмерной и сегнетоэлектрической фаз  $\text{NaNO}_2$ . К сожалению, получить температурную зависимость интенсивности сверхструктурных пиков в данном эксперименте мы не смогли, так как полученной в эксперименте статистики оказалось недостаточно для надежного выделения слабых сверхструктурных пиков на фоне интенсивных упругих отражений и общего фона. Из разности температурных зависимостей параметра порядка для массивного нитрита натрия и для  $\text{NaNO}_2$  в композитном материале можно оценить количество

нитрита натрия, находящегося в несоизмерной фазе в композите. Такие оценки показали, что при температуре 385 К объем несоизмерной фазы не превышает 3%, далее при нагреве доля этой фазы увеличивается и достигает примерно 15–20% при температурах 420–425 К, а затем начинает уменьшаться. Таким образом, можно полагать, что максимум при 420 К в диэлектрической проницаемости при нагреве соответствует максимальному содержанию несоизмерной фазы в композитном материале. В то же время вопрос почему при охлаждении подобного максимума в зависимости  $\epsilon'(T)$  не наблюдается, хотя температурная зависимость параметра порядка при охлаждении соответствует зависимости  $\eta(T)$  при нагреве, остается в настоящее время открытым.

## Заключение

В результате исследований температурной эволюции кристаллической структуры композита  $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$  не обнаружено особенностей фазового перехода в частицах  $\text{BaTiO}_3$  по сравнению с массивным веществом. Из анализа дифракционных данных получены температурные зависимости параметра порядка  $\text{NaNO}_2$  в композите и обнаружено его уменьшение по сравнению с массивным  $\text{NaNO}_2$  в температурном диапазоне 360–430 К, что может указывать на сосуществование несоизмерной и сегнетоэлектрической фаз  $\text{NaNO}_2$  в данном диапазоне температур. Показано, что максимум в зависимости  $\epsilon'(T)$  при 420 К (при нагреве) соответствует максимальному содержанию несоизмерной фазы в композитном материале  $0.9\text{NaNO}_2 + 0.1\text{BaTiO}_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-22-00136).

## Список литературы

- [1] Shen J, Ma Yu-qiang. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 5031–5035.
- [2] Westphal M.J. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. P. 3131–3137.
- [3] Стукова Е.В., Барышников С.В. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 28–33.
- [4] Стукова Е.В., Барышников С.В. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 45–48.
- [5] Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Трюхан Т.А., Барышников С.В. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки. 2012. № 4(158). С. 22–28.
- [6] Kay M.I. // Ferroelectrics. 1973. Vol. 4. P. 235–243.
- [7] Lamas A., Chang S.-L., Caticha-Ellis S. // Phys. Stat. Sol. A. 1981. Vol. 68. P. 173–178.
- [8] Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B. // Eur. Phys. J.E. 2003. Vol. 12. P. 21–24.
- [9] Durand D., Denoyer F., Lambert M., Bernard L., Currat R. // J. Physique. 1982. Vol. 43. P. 149–154.
- [10] Durand D., Papoular R., Currat R., Lambert M., Legrand J., Mezei F. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 11. P. 10690–10696.
- [11] Horst E.M., Walter J.K., Albers J. // Ferroelectrics Lett. 1993. Vol. 15. P. 101–107.