

гда на грани А $\Delta\phi = 0,67$ эВ, а на грани В $\Delta\phi = 0,8$ эВ. Следовательно, по расчетным данным контактная разность потенциалов должна составлять 1,34 эВ, а эксперимент показывает, что она равна 0,35 эВ. Следовательно, если бы работа выхода определялась только сродством к электрону, то с учётом «уплотнения» и «разрыхления» граней А и В контактная разность потенциалов между гранями А и В была бы больше, чем 1,34 эВ.

Можно предположить, что уменьшение контактной разности потенциалов связано с наличием поверхностных состояний, имеющих различную природу на гранях А и В. На грани А поверхностные состояния обусловлены «оборванными» связями атомов Ga, элемента III группы. Следовательно, они должны проявлять акцепторный характер и при их заполнении поверхность заряжаться отрицательно, что приводит к изгибу зон вверх. На грани В поверхностные состояния обусловлены «оборванными» связями атомов As, элемента V группы, следовательно, они проявляют донорные свойства, и при их ионизации поверхность будет заряжаться положительно, что приводит к изгибу зон вниз.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ KNO_3 В ПОРАХ МАЛЫХ РАЗМЕРОВ

Стукова Е.В.

Благовещенский государственный педагогический университет

При изучении тонких сегнетоэлектрических пленок были выявлены изменения их свойств по сравнению с объемным образцом [1,2]. Наряду с этим было обнаружено, что толщина пленки влияет на диэлек-

трическую проницаемость, величину спонтанной поляризации и температуры фазовых переходов. Подобные изменения наблюдаются и для сегнетоэлектрических частиц малых размеров. Малые частицы, наряду с общепринятыми методами, можно получить, внедряя сегнетоэлектрические материалы в пористые матрицы. В качестве таких матриц могут быть использованы пористые стекла, силикагели, цеолиты или мезопористые вещества. Размеры частиц в этом случае определяются размерами пор.

Для исследования поведения сегнетоэлектрика KNO_3 , внедренного в поры, использовался искусственный цеолит с размером пор порядка 20 А и объемным содержанием пор до 60%. Для внедрения KNO_3 в поры приготавливался обезвоженный порошок цеолита и сегнетоэлектрика в необходимых пропорциях. KNO_3 растворялся в дистиллированной воде так чтобы получить насыщенный раствор. Порошок цеолита засыпался в раствор, так чтобы весь раствор проник в поры, после чего смесь высушивалась. Из приготовленного порошка при давлении 8000-10000 kg/cm^2 прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 ± 2 мм. Для сравнительных измерений использовались поликристаллические таблетки KNO_3 тех же размеров.

Исследование диэлектрических свойств проводилось с использованием цифрового измерителя импеданса Е7-14, позволяющего проводить измерения на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 Гц. В качестве электродов применялась In-Ga паста. Перед измерениями, для удаления адсорбированной воды, образцы подвергались сушке при 200°C. Исследования проводились в температурном интервале $20^\circ \pm 200^\circ C$. Температурная стабилизация составляла порядка 1 К.

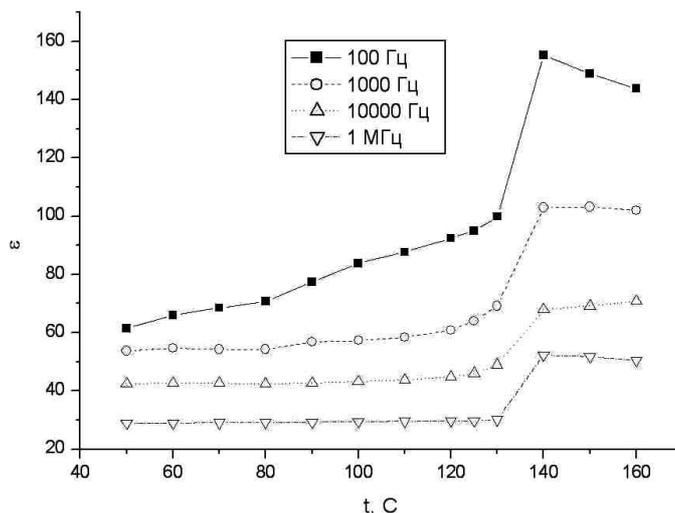


Рисунок 1.

Как показали исследования, нитрат калия, при нагревании претерпевает фазовый переход при 130°C, что не противоречит известным фактам [3,4]. Помимо этого было обнаружено, что KNO_3 обладает низкочастотной дисперсией диэлектрической проницаемости. При увеличении измерительной частоты с 10^2 до 10^6 Гц ϵ уменьшается примерно в три раза (рис. 1). Такая низкочастотная дисперсия наблюдается только для

нескольких сегнетоэлектриков: $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$, $AgNa(NO_2)_2$, NH_4 -Fe-квасцов и калеманита ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) [5]. Наличие низкочастотной дисперсии в нитрате калия свидетельствует о том, что в этом веществе при 130°C наблюдается фазовый переход типа порядок-беспорядок с релаксационным диэлектрическим откликом Дебаевского типа. Однако, срав-

нивая экспериментальную зависимость $\epsilon(\omega)$ с теоретической зависимостью [6]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (\omega t)^2}, \quad (1)$$

получаем следующее: как ниже, так и выше фазового перехода частотную зависимость диэлектрической проницаемости нельзя описать простой формулой Дебая с одним временем релаксации.

На рисунке 2 представлен температурный ход ϵ на частоте 1000 Гц для образца чистого KNO_3 (кривая 1) и образца где KNO_3 находится в порах размером 20 А (кривая 2). Как следует из рисунка для KNO_3 , заключенного в порах, аномалия диэлектрической проницаемости наблюдается не при 130°C, а при 110°C.

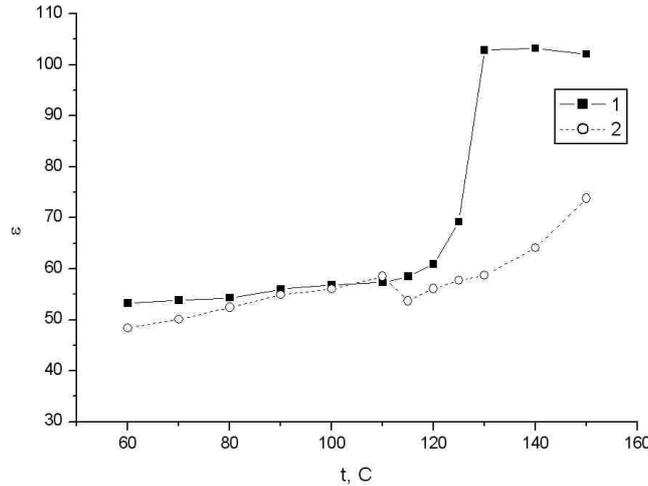
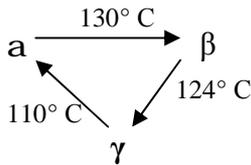


Рисунок 2.

Согласно источникам [3,4] в кристаллах KNO_3 существует три полиморфных превращения. Переходы между тремя фазами можно представить следующей диаграммой:



α -фаза, которая обладает ромбической симметрией, является стабильной при комнатных температурах. Переход α -фазы в β -фазу, обладающую ромбоэдрической симметрией, происходит вблизи 130°C при нагревании. При охлаждении происходят следующие фазовые превращения: сначала β -фаза переходит в γ -фазу вблизи 124°C и лишь затем в α -фазу около 110°C. [7]. Все эти фазы прослеживаются и на наших образцах при охлаждении.

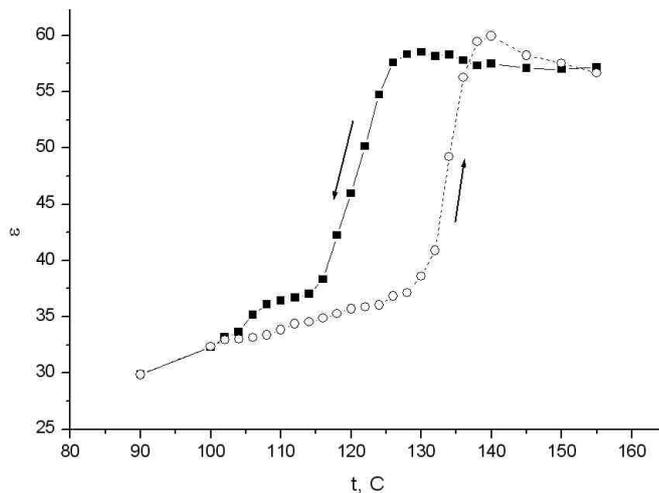


Рисунок 3.

На рисунке 3 приведены зависимости $\epsilon(T)$ при нагревании и охлаждении образца нитрата калия на частоте 100 Гц из которого можно сделать вывод, что для KNO_3 в порах при 110°C либо переходит из α -фазы в γ -фазу, а второго перехода не наблюдается, либо температура фазового перехода из α -фазы в β -фазу снижается на 20°C. Для однозначного определе-

ния этого факта необходимо провести дополнительные рентгеноструктурные измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария.– М.: Наука, 1974. –295 с.

2. Ferroelectric Ceramics, ed. by N. Setter and E.L. Colla (Birkhauser, Basel, 1993).
3. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы./Перевод на русский под редакцией Шувалова Л.А.– М.: Мир, 1965. –555с.
4. 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.

5. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики /Перевод с английского под редакцией Шувалова Л.А.– М.: Мир, 1975. – 398 с.
6. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков.– Киев: Вища шк., 1980, –400с.
7. Samara G.A. The effect of hydrostatic pressure on ferroelectric properties //Advances in high pressure research. New-York, 1969. – V.3. – P.159-239.

Производственные технологии

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Na-β-ГЛИНОЗЁМА

Андриянова Н.П.,
Барышников С.В., Маловицкий Ю.Н.
*Благовещенский государственный
педагогический университет*

Вещества, обладающие в твёрдом состоянии ионной проводимостью соизмеримой с проводимостью жидких электролитов, называются твердыми электролитами. К таким веществам относятся алюминаты натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$). Наиболее известными представителями которых являются Na-β(β'')-глинозёмы. Химические формулы этих модификаций глинозёма имеют вид $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,5\text{Al}_2\text{O}_3$, соответственно.

В этих веществах наблюдается большая подвижность ионов натрия при комнатной температуре, а при температурах 130 – 200К обнаружен фазовый переход, который интерпретируется как переход в супер-ионное состояние. Помимо скачка электропроводности в процессе перехода наблюдается также λ – точка в температурной зависимости теплоёмкости, характерная для фазовых переходов первого рода. Вместе с тем теория твердых электролитов слабо разработана вообще и для Na-β-глинозёмов в частности. Так, не известна функция распределения плотности локализованных состояний в запрещенной зоне, не найдены легирующие добавки оптимальным образом создающие распределение кластерных группировок $(\text{AlO}_4)^5-$ и $(\text{AlO}_6)^9-$ и стабилизирующие неустойчивую кристаллическую структуру.

Целью данной работы являлось исследование влияния примесных атомов с различной электронной структурой на диэлектрические свойства Na-β-глинозёмов. В качестве объекта исследования были выбраны образцы Na-β-глинозёма легированного Cu,

Y и Pb в количестве 3-6 ат.%. Образцы для измерения готовились по методике описанной в [1]. Предполагалось что ионы Cu и Y, как элементы с малой энергией вырождения электронных уровней, могли повлиять на электронную подсистему твердого электролита; ионы Pb могли изменить фононный спектр.

Диэлектрические измерения проводились на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 и 10^6 Hz. На частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 Hz использовался измеритель импеданса E7-14, на частоте 10^6 Hz – E7-12. В качестве электродов использовались электроды из возгонного серебра. Исследования проводились в температурном интервале 300 – 600 К. Температурная стабилизация составляла порядка 1 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы прогревались и выдерживались около часа при температуре порядка 400 К.

Как показывают исследования, при комнатной температуре диэлектрическая проницаемость на частоте 10^2 Гц имеет значения порядка 10^3 и с ростом частоты убывает до значений порядка 50 на частоте 10^6 Гц. Причем частотную зависимость диэлектрической проницаемости для Na-β-глинозёмов нельзя описать простой формулой Дебая, что говорит о некотором наборе поляризационных механизмов с различными временами релаксации. Используя аналитическую зависимость для диэлектриков с большим числом времен релаксаций:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

получаем, что для совпадения экспериментальных точек с теоретической кривой (1) при комнатной температуре приходится положить что: $\omega\tau \gg 1$, $\Delta\epsilon \gg \epsilon_\infty$, $\alpha = 0,76$ для частот $10^2 \div 10^3$ Гц и $\alpha = 0,74$ для частот $10^3 \div 10^6$ Гц. С ростом температуры происходит рост ϵ , $\text{tg}\delta$ и уменьшение коэффициента α (см. таблицу).

Таблица 1. Зависимость роста температуры и роста ϵ , $\text{tg}\delta$ и уменьшение коэффициента α

Т.К	ϵ' (10^2 Гц)	ϵ' (10^3 Гц)	ϵ' (10^4 Гц)	α
295	685	335	186	0,75
375	1846	661	331	0,71
475	55812	8526	2150	0,41
575	412943	34549	5889	0,29

При введении примесей появляется дополнительный механизм релаксации, что хорошо заметно на кривых $\text{tg}\delta(\omega)$.