

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

T, 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 $\text{tg}\delta(\omega)$.

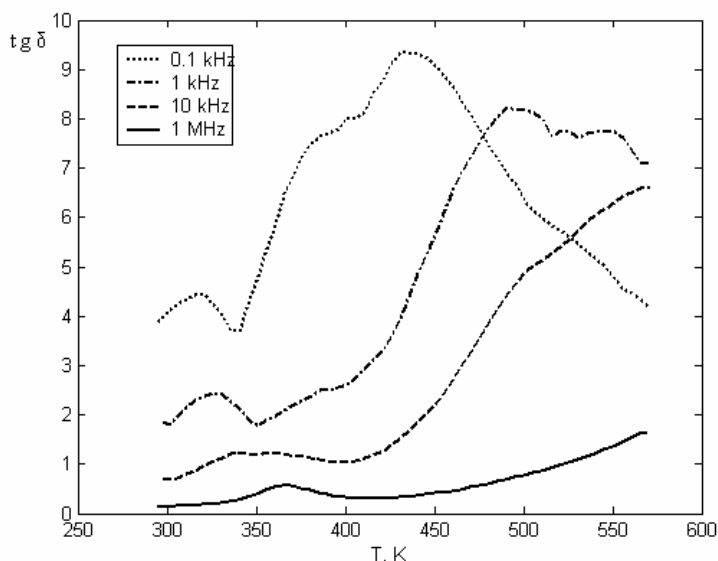


Рисунок 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ от T для Na- β -глинозёма легированного Cu

Для описания дисперсии ϵ Na- β -глинозёмов легированных Cu, Y и Pb, в которых спектр является размытым, важен параметр α , характеризующий распределение времен релаксации. Он может быть найден из экспериментальных данных.

На рисунках 2 – 4 представлены полученные зависимости α от T . При температурах 380 – 400 К наблюдаются пики, которые возможно связаны с наличием кристаллизационной воды в образцах.

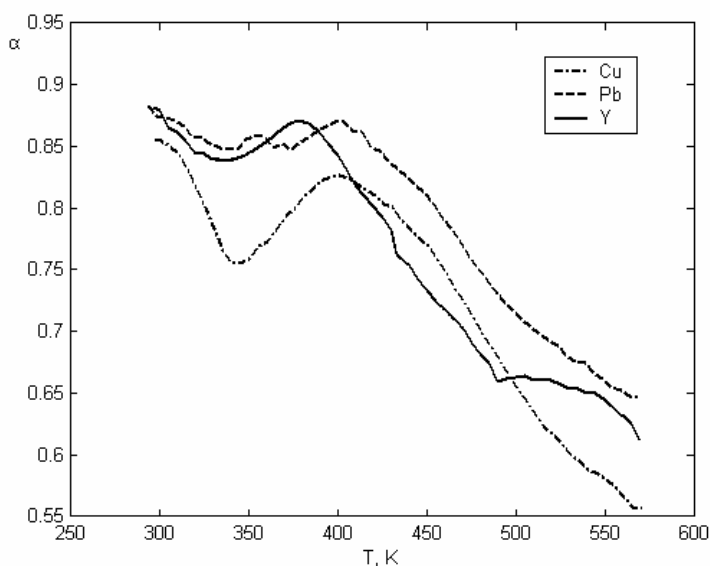


Рисунок 2. $\alpha(T)$ для Na- β -глинозёма легированного Cu, Pb и Y

Зная температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при различных частотах можно получить величины потенциального барьера для исследуемых веществ, воспользовавшись формулой:

$$U = \frac{k \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{w_2}{w_1} \quad (2)$$

Произведя вычисления получаем следующие значения:

$$U_{Pb} = 0,85 \text{ эВ}, U_{Cu} = 0,91 \text{ эВ}, U_Y = 1,51 \text{ эВ}.$$

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при температурах ниже 600 К в Na- β -глиноземах необходимо учитывать многоосцилляторные процессы. При температурах выше 600 К эти процессы перестают действовать и становится воз-

можным описать частотную зависимость диэлектрической проницаемости простой формулой Дебая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левицкий Ю.Т., Маловицкий Ю.Н., Пушкин А.А. Электронная электропроводность в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Неорганические материалы. – 2003, №9. – С. 971.