



DOI: 10.5862/JPM.213.2

УДК 537.226

*Е.В. Стукова<sup>1</sup>, С.В. Барышников<sup>2</sup>,  
Е.Ю. Королева<sup>3</sup>, А.Ю. Милинский<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Амурский государственный университет,

<sup>2</sup>Благовещенский государственный педагогический университет,

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы композиты тиомочевинны с ниобатом лития, а также с титанатами свинца и бария (во всех случаях доля тиомочевинны составляла 0,90) вблизи структурных фазовых переходов в тиомочевине. Обнаружено увеличение гистерезиса и понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода из фазы I в фазу II для всех исследованных составов, по сравнению с аналогичными свойствами поликристаллической тиомочевинны. Наибольшее понижение температуры перехода наблюдалось для композита тиомочевинны с титанатом бария. Результаты анализируются в рамках теории Ландау – Гинзбурга.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, КОМПОЗИТ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ.

### Введение

Композитами называют многокомпонентные материалы, сочетающие в своем составе разнородные вещества. Создание композитных материалов на основе сегнетоэлектриков относится к одному из приоритетных направлений исследований последнего времени. Подобные структуры рассматриваются как «интеллектуальные» материалы, свойства которых могут зависеть от внешних условий.

Сегнетоэлектрические композиты могут иметь различную структуру, которую формируют полярные частицы в матрицах разного рода: в слабо и сильно поляризуемых, в полярной и т. п. Варьирование состава матрицы и наполнителя, их весовых соотношений, а также степени дисперсности наполнителя позволяет получать широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. В ряде работ [1 – 7] было обнаружено, что для таких систем возможно взаимное влияние компонент на свойства друг друга. Так, было показано, что для сегнетоэлектрических композитов  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$ ,  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{LiNbO}_3)_x$  наблюдает-

ся расширение области существования сегнетофазы для нитрата калия [1 – 4]. Для композитов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$  эффект взаимодействия приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также увеличению температурной области существования несоразмерной фазы. Действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при охлаждении от парафазы до 273 К оказывается меньше, чем при нагреве, в то время как для тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  наблюдается обратная зависимость [5]. Проведенные в работах [6, 7] исследования диэлектрической проницаемости и третьей гармоники для композитов  $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$  и  $(\text{TGS})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  показали, что включения малых частиц  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  в указанных объектах приводят к повышению температуры фазового перехода TGS, причем добавка титаната бария приводит к повышению максимума  $\epsilon'(T)$  на 5 К, в то время как добавка такого же количества титаната свинца только на 3 К.

В данной работе исследуется влияние включений частиц  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  (размер частиц 5 – 30 мкм) на диэлектрические свойства и температуры фазовых

переходов в поликристаллических образцах тиомочевинны  $SC(NH_2)_2$ .

### Образцы и методика эксперимента

Кристаллы тиомочевинны  $SC(NH_2)_2$  обнаруживают сложную последовательность структурных фазовых переходов. При комнатной температуре кристалл принадлежит к centrosymmetric группе  $Pnma (D_{2h}^{16})$  с параметрами ячейки  $a = 7,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,53 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,52 \text{ \AA}$  (фаза V). При понижении температуры, в области между 202 и 180 К появляется неполярная фаза (фаза IV); между 180 и 176 К формируется полярная фаза (фаза III) со значением спонтанной поляризации  $P_s = 2,5 \text{ мкКл/см}^2$ ; между 176 и 169 К – неполярная фаза (фаза II) и ниже 169 К – полярная фаза (фаза I) со спонтанной поляризацией вдоль оси  $a$ , равной  $P_s = 3 \text{ мкКл/см}^2$ . Диэлектрические проницаемости  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_c$  от температуры практически не зависят, в то время как  $\epsilon_a$  при низких температурах обнаруживает целый ряд аномалий [8].

В кристаллах  $BaTiO_3$  наблюдаются три фазовых перехода типа смещения, сопровождающихся изменением структуры и свойств. Титанат бария имеет несколько равноправных направлений поляризации и являет пример многоосного сегнетоэлектрика. При температурах выше 293 К титанат бария имеет кубическую кристаллическую структуру типа перовскита. Такая параэлектрическая модификация относится к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . Ниже температуры перехода  $T_0 = 293 \text{ К}$  происходит фазовый переход, и до температуры 278 К  $BaTiO_3$  является сегнетоэлектриком, имеющим тетрагональную симметрию класса  $P4mm$ . При искажении формы кубической ячейки ниже 293 К скачком возникает спонтанная поляризация  $P_s$ , величина которой плавно нарастает от 18 мкКл/см<sup>2</sup> вблизи  $T_0$  до примерно 26 мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. При температурах ниже 278 К происходит второй фазовый переход, кристалл становится ромбическим. В интервале температур от 203 до 183 К титанат бария испытывает третий фазовый переход и ниже этих температур имеет ромбоэдрическую структуру. При

всех переходах имеет место температурный гистерезис [9].

Титанат свинца служит классическим примером сегнетоэлектрика типа смещения. В параэлектрической фазе кристалл относится к пространственной группе  $Pm\bar{3}m$ . При температуре 763 К  $PbTiO_3$  претерпевает переход первого рода из кубической перовскитной фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую, изоморфную тетрагональной фазе  $BaTiO_3$ . Качественно свойства  $PbTiO_3$  в кубической и тетрагональной фазах подобны свойствам  $BaTiO_3$ . Параметры ячейки  $PbTiO_3$  при комнатной температуре следующие:  $a = 3,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,150 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,063$ , что говорит о большем тетрагональном искажении, чем в случае  $BaTiO_3$ , где  $c/a = 1,01$ . Такое сильное искажение обуславливает существенное изменение кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе. Спонтанная поляризация  $PbTiO_3$  при комнатной температуре составляет примерно 70 мкКл/см<sup>2</sup>, что почти в три раза превышает соответствующую величину для  $BaTiO_3$ . Но значение диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль полярной оси, для  $BaTiO_3$  при комнатной температуре лежит в пределах  $(2 - 4) \cdot 10^3$ , в то время как для  $PbTiO_3$ , по разным источникам, она составляет  $(1,5 - 2,2) \cdot 10^2$  [10, 11].

Ниобат лития  $LiNbO_3$  является одноосным сегнетоэлектриком с ромбоэдрической структурой ( $a = 5,47 \text{ \AA}$ ,  $a = 53,72^\circ$ , пространственная группа  $R3c$ ) и температурой Кюри около 1483 К. Хотя кристаллы  $LiNbO_3$  не обладают структурой перовскита, они имеют решетку  $ABO_3$  с кислородными октаэдрами. Для структуры кристаллов при комнатной температуре характерна последовательность искаженных кислородных октаэдров, соединенных своими гранями вдоль полярной оси  $c$  третьего порядка. В отличие от перовскитовых сегнетоэлектриков, относительный сдвиг катионов от возможных неполярных положений очень велик, что приводит к большим значениям спонтанной поляризации (приблизительно 70 мкКл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре [12, 13]).

Для приготовления образцов использовались порошки тиомочевины, титаната бария, титаната свинца и ниобата лития. Порошки, взятые в соответствующих объемных процентах, тщательно перемешивались, и из приготовленной смеси под давлением  $6 \text{ т/см}^2$  прессовались образцы в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной около 1 мм. Для нанесения электродов использовалась серебряная паста. Диэлектрические измерения выполнялись при нагреве и охлаждении со скоростью  $1 \text{ К/мин}$  в температурном интервале от 77 до 300 К в диапазоне частот от 0,1 Гц до 10 МГц с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS-80.

#### Экспериментальные данные

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости для монокристалла и поликристаллического образца тиомочевины. Из графиков следует, что для монокристалла наблюдаются три фазовых перехода: два из них, при 169 и 176 К, — сегнетоэлектрические, а третий, при 202 К, — структурный. Для поликристаллического образца наблюдаются

только два перехода. Максимум при 176 К, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, на температурной зависимости диэлектрической проницаемости отсутствует. Значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  в максимуме кривой существенно различны для исследуемых образцов: для монокристалла она составляет вдоль полярной оси около 6 000, тогда как для поликристаллического образца — около 20, что обусловлено одноосностью кристалла  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

На рис. 2 представлена трехмерная температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца композита  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$  при охлаждении. Как следует из графика температурно-частотной зависимости, присутствие частиц титаната бария приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости на низких частотах при температурах выше 230 К, что обусловлено наличием межслоевой поляризации.

Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости исследуемых композитов и по-

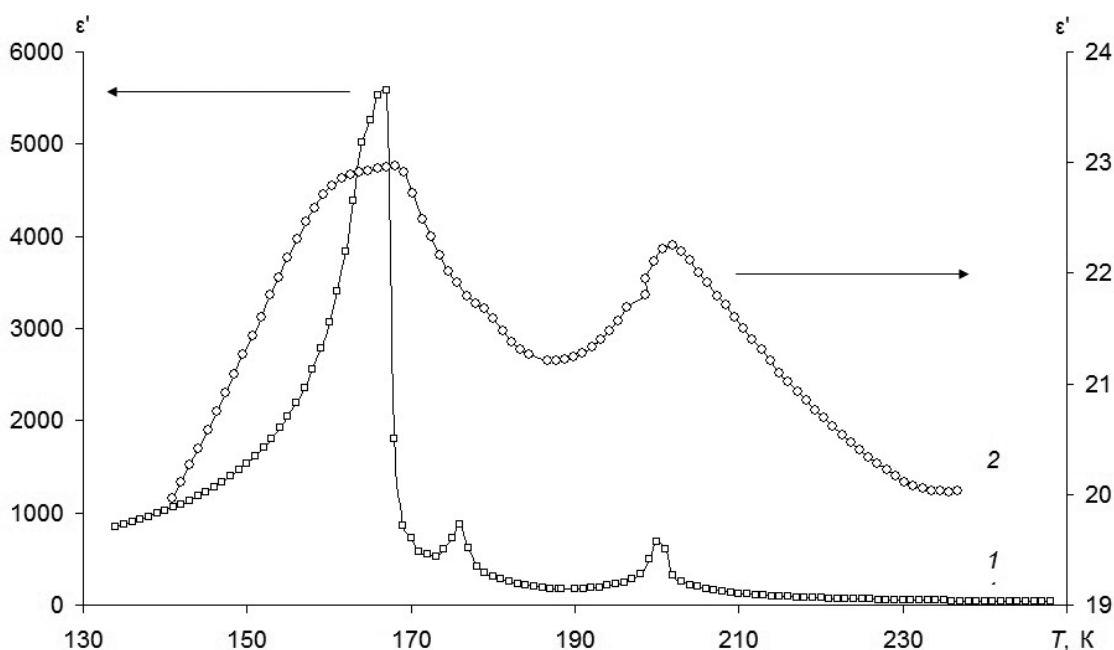


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости моно- (1) и поликристаллического (2) образцов тиомочевины на частоте 10 кГц

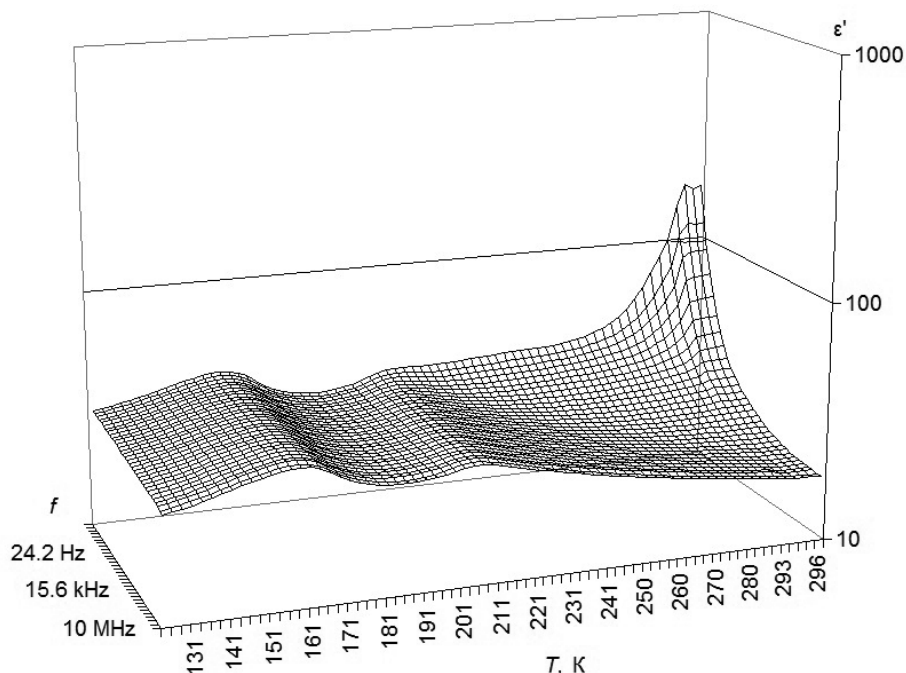


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца композита  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$  при охлаждении

ликристаллического образца тиомочевины представлены на рис. 3. Из графиков следует, что для всех композитов, так же как и для поликристаллической тиомочевины, наблюдаются только две аномалии  $\epsilon'(T)$ , соответствующие первому сегнетоэлектрическому и структурному фазовым пере-

ходам. Температура структурного фазового перехода практически не меняется для всех композитов и составляет 202 – 203 К, в то время как для сегнетоэлектрического температура перехода при нагреве и охлаждении различна и зависит от типа частиц включений.

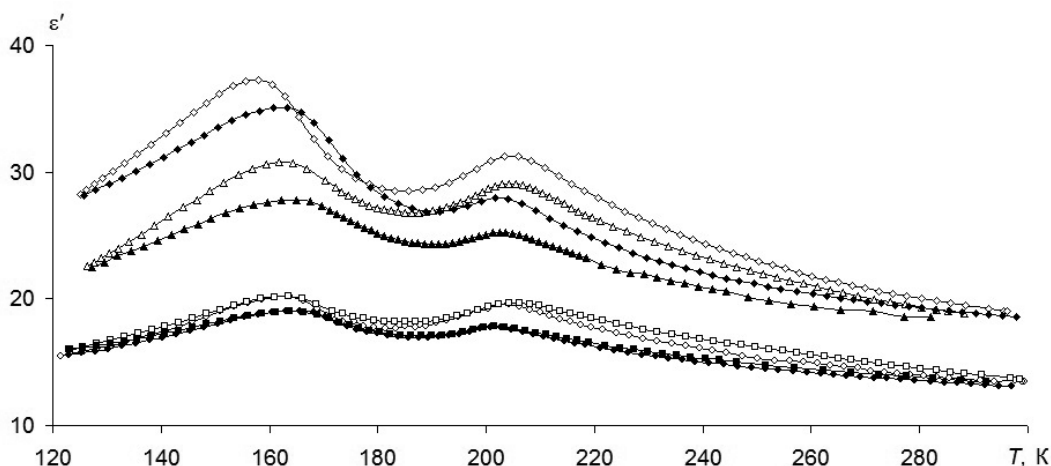


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении на частоте 1 МГц для образцов:  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$  – ромбы;  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$  – треугольники;  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$  – квадраты;  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  – круги (заполненные маркеры – нагрев, пустые маркеры – охлаждение)

### Обсуждение результатов

Основные результаты экспериментальных исследований сводятся к следующему:

добавление частиц  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  к  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  приводит к дополнительному размытию сегнетоэлектрического и несегнетоэлектрического фазовых переходов, по сравнению с поликристаллической тиомочевинной;

наибольшие значения диэлектрической проницаемости наблюдаются для композита  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ ; для композита  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$  эти значения меньше, а для композита  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$  значения диэлектрической проницаемости практически совпадают с соответствующими значениями для прессованного образца  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ;

температурный гистерезис сегнетоэлектрического фазового перехода составляет 2 К для  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , тогда как для композитов эта величина увеличивается до 3 К для  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ , 4 К для  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$  и 5 К для  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ , причем с ростом величины гистерезиса наблюдается постепенное понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Рассмотрим приведенные выше экспериментальные результаты в рамках теории Ландау – Гинзбурга. Сразу оговоримся, что это рассмотрение будет иметь оценочный характер, поскольку в настоящее время отсутствует теория, описывающая свойства сегнетоэлектрических композитов.

Одной из причин размытия фазового перехода является наличие внутренних электрических и механических полей [14], что приводит к нарушению инвариантности поляризации по отношению к направлению и требует учета нечетных степеней  $\mathbf{P}$ . Возможность нарушения инвариантности  $\mathbf{P}$  отмечалась в работах [15]. Для размытых фазовых переходов характерно то, что переход растянут в определенном интервале температур. Это обуславливает соответствующее поведение физических характеристик кристалла, которое не описывается обычной термодинамической теорией фазовых переходов. Такое поведение, однако,

может быть достаточно наглядно объяснено на основе модели фазовых флуктуаций Френкеля [16], получившей свое дальнейшее развитие в работах [14, 17]. В предложенной модели предполагается, что при температурах, близких к точке фазового перехода, кристалл разбивается на области Кенцига, число которых постепенно уменьшается [14].

Возрастание диэлектрической проницаемости в композитах пропорционально значениям диэлектрической проницаемости частиц внедрения, однако значения эффективной диэлектрической проницаемости не могут быть описаны ни одной из формул для смесей, в том числе и полученных для сегнетоэлектрических композитов [18 – 20]. Такое положение можно объяснить тем, что подобные формулы не учитывают межслоевую поляризацию, возникающую на границах зерен.

Для понимания причины снижения температуры Кюри и увеличения температурного гистерезиса сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевинной в присутствии поляризованных частиц включений разберем возможные механизмы происходящих процессов. Для этого рассмотрим массив микрочастиц, находящихся в матрице на некотором расстоянии друг от друга. В этом случае плотность свободной энергии Гиббса системы из микрочастиц может быть записана в виде суммы энергии частиц и энергии их связи. Для описания фазового перехода тиомочевинной используем разложение свободной энергии в соответствии с теорией Ландау – Гинзбурга [21], где величина поляризации играет роль параметра порядка. Кроме этого, необходимо учесть дополнительный вклад, обусловленный электрическим взаимодействием дипольных частиц  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  или  $\text{LiNbO}_3$  с окружающей матрицей  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

Разложение Ландау – Гинзбурга для плотности свободной энергии должно содержать энергию матрицы (тиомочевинной), энергию частиц включений ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  или  $\text{LiNbO}_3$ ) и энергию их взаимодействия с матрицей. Так как мы рассматриваем влияние различных полярных частиц включений на свойства тиомочевинной, то в

первом приближении можем пренебречь энергией малых частиц, а разложение Ландау – Гинзбурга для  $SC(NH_2)_2$  записать как потенциал неоднородной системы [21] и энергии взаимодействия  $F_{dd}$ :

$$F = \frac{1}{2} \alpha_0 (T_c - T) P^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \beta P^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{6} \gamma P^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \lambda (\nabla P(\mathbf{r}))^2 + F_{dd}. \quad (1)$$

Коэффициент  $\lambda$  имеет непосредственное отношение к виду неоднородности, а электрическое взаимодействие компонент будет учитываться как энергия диполь-дипольного взаимодействия

$$F_{dd} = -\sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_{i,j} \int_V \int_V \left[ \frac{\mathbf{p}_i^* \mathbf{p}_j^*}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i^*)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j^*)}{r_{ij}^5} \right] dV_i dV_j, \quad (2)$$

где  $V_i$ ,  $V_j$  и  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{p}_j$  – объемы и поляризация частиц  $SC(NH_2)_2$  и частиц включений соответственно;  $r_{ij}$  – экстраполяционная длина, которая определяется распределением частиц в образце.

При рассмотрении электрического взаимодействия дипольных частиц в поляризуемой среде необходимо учитывать отличие поля, действующего на диполь, от макроскопического поля. Это отличие приводит к тому, что в энергии диполь-дипольного взаимодействия фигурируют эффективные дипольные моменты  $\mathbf{p}^*$  и некоторое эффективное поле  $\mathbf{E}^*$ , действующее на  $i$ -й диполь со стороны ближайших частиц [22, 23]. В ряде работ было показано, что в сильно поляризуемых матрицах появляются особенности, связанные с пространственной дисперсией диэлектрической проницаемости, которая существенна в средах с большой поляризуемостью (см. работу [24] и ссылки в ней). При этом локальное поле будет определяться соотношением

$$\mathbf{E}^*(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[ \frac{4\pi}{3} L P_q - \frac{4\pi\mathbf{q}}{q^2} (\mathbf{q} P_q) (1 - \delta_{q0}) \right], \quad (3)$$

где  $P_q$  – фурье-компоненты поляризации,  $L$  – фактор локального поля в месте нахождения диполя.

Первое слагаемое в соотношении (3)

учитывает отличие действующего на диполь внутреннего поля от макроскопического и взято в лоренцевом виде. Второе слагаемое в (3) соответствует макроскопическому полю, усредненному по некоторому элементарному объему. Символ Кронекера  $\delta_{q0}$  учитывает, что при возникновении однородной поляризации в образце макроскопическое поле равно нулю. Зависимость фактора  $L$  от величины дипольного момента частиц в модели точечных диполей качественно проанализирована в статье [25].

Исследуемые композиты имеют одинаковые размеры частиц включений, одинаковый процентный состав, но различаются величинами спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. При сравнении энергии взаимодействия частиц включений ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ ) с матрицей ( $SC(NH_2)_2$ ) предполагаем, что внутреннее поле создается матрицей в сегнетофазе и одинаково для всех композитов (т. е.  $E_i^* \neq 0$  при  $T < T_c$  и  $E_i^* = 0$  при  $T > T_c$ ), тогда:

$$F_{dd} = \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^* = \sum_i (\mathbf{P}_{si}^* + \alpha \mathbf{E}_i^*) \mathbf{E}_i^* = \sum_i [\mathbf{P}_s \mathbf{E}_i^* + (\varepsilon - 1)(\mathbf{E}_i^*)^2] \approx \sum_i [\mathbf{P}_s \mathbf{E}_i^* + \varepsilon (\mathbf{E}_i^*)^2], \quad (4)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость,  $\mathbf{P}_s$  – спонтанная поляризация частиц включений,  $\varepsilon$  – их диэлектрическая проницаемость.

Из соотношения (4) следует, что величина диэлектрической проницаемости влияет на энергию  $F_{dd}$  сильнее, чем спонтанная поляризация частиц. Кроме того, поскольку сегнетоэлектрический фазовый переход в  $SC(NH_2)_2$  относится к переходу первого рода, свободная энергия в точке перехода будет испытывать скачок  $\pm \Delta F_{dd}$ .

Выражение (1) показывает, что температура фазового перехода композита  $\tilde{T}_0$  с учетом взаимодействия, по сравнению с температурой фазового перехода  $T_0$  в изотропных образцах  $SC(NH_2)_2$ , будет определяться соотношением

$$\tilde{T}_0 = T_0 + \frac{1}{\alpha_0} \Delta F_{dd} = T_0 + \frac{1}{\alpha_0} \sum_i \mathbf{p}_i^* \mathbf{E}_i^*. \quad (5)$$

Согласно выражению (2), энергия диполь-дипольного взаимодействия  $F_{dd}$  в

зависимости от ориентации дипольных моментов может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Однако исходя из того, что вблизи спонтанно поляризованных частиц включений возникают значительные электрические поля (порядка  $10^5$  В/см [1]), можно предположить, что поляризация матрицы  $SC(NH_2)_2$  вблизи частиц включений совпадает по направлению с поляризацией самих частиц, и тогда из соотношения (2) следует, что  $F_{dd} < 0$ , а это приводит к снижению температуры Кюри.

Для области температур 100 – 200 К усредненное по осям значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для титаната бария меняется в пределах 300 – 500 и  $P_s$  – от 8 до 12 мкКл/см<sup>2</sup> [9]; для титаната свинца значение  $\epsilon'$  меняется в пределах 80 – 90 и  $P_s$  в пределах 50 – 60 мкКл/см<sup>2</sup> [10]; для ниобата лития  $\epsilon'$  меняется в пределах 40 – 48 и  $P_s$  – в пределах 70 – 75 мкКл/см<sup>2</sup> [10]. Отсюда следует, что самое сильное диполь-

дипольное взаимодействие и самый большой скачок энергии при фазовом переходе наблюдается для композита  $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(BaTiO_3)_{0,10}$ , что и проявляется на температурном ходе диэлектрической проницаемости, и такие скачки оказываются значительно меньше для  $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(PbTiO_3)_{0,10}$  и  $(SC(NH_2)_2)_{0,90}/(LiNbO_3)_{0,10}$ .

### Выводы

Как показали исследования, добавление полярных частиц ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  или  $LiNbO_3$ ) в  $SC(NH_2)_2$  приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости и размытию фазовых переходов. Наибольшее влияние на свойства  $SC(NH_2)_2$  оказывают частицы титаната бария, что проявляется в снижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и увеличении его температурного гистерезиса. Степень влияния определяется величиной диэлектрической проницаемости частиц внедрения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Stukova E.V., Baryshnikov S.V. Stabilization of the ferroelectric phase in  $(KNO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$  composites // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011. Vol. 2. No 5. Pp. 434–438.

[2] Стукова Е.В., Барышников С.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе  $(KNO_3)_{1-x}-(KNbO_3)_x$  // *Перспективные материалы*. 2011. № 13. С. 801–805.

[3] Stukova E.V., Baryshnikov S.V. Expansion of the ferroelectric phase temperature interval in the composites  $(KNO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$  and  $(KNO_3)_{1-x}-(PbTiO_3)_x$  // *World Journal of Engineering*. 2010. No 3. Pp. 1055–1057.

[4] Стукова Е.В., Маслов В.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов на основе  $KNO_3-BaTiO_3$  и  $KNO_3-LiNbO_3$  // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. 2011. № 138. С. 58–65.

[5] Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Трюхан Т.А., Барышников С.В. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите  $(NaNbO_3)_{1-x}-(BaTiO_3)_x$  // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2012. № 2(146). С. 22–27.

[6] Шацкая Ю.А., Стукова Е.В., Барышников С.В. Роль диполь-дипольного взаимодействия в сегнетоэлектрических композитах // *Научно-*

технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2010. № 1(94). С. 36–41.

[7] Шацкая Ю.А. Исследование сегнетоэлектрических композитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011. Т. 13. № 4. С. 141–144.

[8] Goldsmith G.J., White J.G. Ferroelectric behavior in thiourea // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31. Pp. 1175–1187.

[9] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 302 с.

[10] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. Пер. на рус. яз. под ред. Л.А. Шувалова. М.: Мир, 1965. 555 с.

[11] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. с англ. под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. М.: Мир, 1981. 736 с.

[12] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука. 1982. 632 с.

[13] Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

[14] Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига: «Зинатне», 1972. 311 с.

[15] Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термоди-

намика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига: «Зинатне», 1976. 216 с.

[16] Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 760 с.

[17] Фрицберг В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита // Известия АН СССР. Серия физическая. 1970. Т. 34. № 12. С. 2628–2634.

[18] Белокопытов Г.В. Избыточная диэлектрическая нелинейность неоднородных сегнетоэлектриков // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 7. С. 1953–1962.

[19] Furukawa T., Fujino K., Fukada E. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 1976. Vol. 15. No. . Pp. 2119–2129.

[20] Cho S.D., Lee S.Y., Hyun J.G., Paik K.W. Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of

epoxy-BaTiO<sub>3</sub> composite embedded capacitor films // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2005. Vol. 16. Pp. 77–84.

[21] Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. 1949. Т. 38. № 4. С. 490–525.

[22] Mahan G.D. Local-field corrections to Coulomb interactions // Phys. Rev., 1967. Vol. 153. No 3. Pp. 983–988.

[23] Mahan G.D., Mazo R.M. Coulomb interactions in an atomic dielectric // Phys. Rev. 1968. Vol. 175. No 3. Pp. 1191–1200.

[24] Гейфман И.Н., Глинчук М.Д., Дейген М.Ф., Круликовский Б.К. О локальных электрических полях в кристаллах // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 1. С. 164–171.

[25] Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 3. С. 947–952.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СТУКОВА Елена Владимировна** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры теоретической и экспериментальной физики Амурского государственного университета.

675027, Российская Федерация, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21  
lenast@bk.ru

**БАРЫШНИКОВ Сергей Васильевич** – доктор физико-математических наук, профессор Благовещенского государственного педагогического университета.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104  
svbar2003@list.ru

**КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

**МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета.

675000, Российская Федерация, г. Благовещенск, ул. Ленина, 104  
a.milinskiy@mail.ru

#### *Stukova E.V., Baryshnikov S.V., Koroleva E.Yu., Milinskiy A.Yu.* DIELECTRIC INVESTIGATION OF COMPOSITES BASED ON THIOUREA.

The composites of thiourea with lithium niobate (a), with lead titanate (b) and with barium titanate (c) (in all cases thiourea part was 0.90) have been investigated close to structural phase transitions in thiourea using dielectric spectroscopy. The hysteresis increase and temperature decrease of the ferroelectric phase transition from phase I to phase II for all investigated compounds as compared with similar properties of the polycrystalline thiourea were found. The most decrease in the transition temperature was observed for the (c) composite. The results were analyzed in the framework of the Landau-Ginzburg theory.

FERROELECTRIC, PERMITTIVITY, COMPOSITE, PHASE TRANSFORMATION, SPONTANEOUS POLARIZATION.



## REFERENCES

- [1] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Stabilization of the ferroelectric phase in  $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$  composites, *Inorganic Materials: Applied Research*. 2 (5) (2001) 434–438.
- [2] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Dielektricheskie issledovaniya segnetoelektricheskikh kompozitov na osnove  $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{KNbO}_3)_x$  [Dielectric studies of ferroelectric  $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{KNbO}_3)_x$ -based composites], *Перспективные материалы*. 13 (2011) 801–805.
- [3] **E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, Expansion of the ferroelectric phase temperature interval in the composites  $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$  and  $(\text{KNO}_3)_{1-x}-(\text{PbTiO}_3)_x$ , *World Journal of Engineering*. 3 (2010) 1055–1057.
- [4] **E.V. Stukova, V.V. Maslov, S.V. Baryshnikov**, Dielektricheskie svoystva segnetoelektricheskikh kompozitov na osnove  $\text{KNO}_3-\text{BaTiO}_3$  i  $\text{KNO}_3-\text{LiNbO}_3$  [The dielectric properties of ferroelectric  $\text{KNO}_3-\text{BaTiO}_3$  and  $\text{KNO}_3-\text{LiNbO}_3$ -based composites], *IZVESTIA: Herzen University Journal of Humanities and Sciences*. 138 (2011) 58–65.
- [5] **E.V. Stukova, E.Yu. Koroleva, T.A. Tryukhan, S.V. Baryshnikov**, A change in incommensurate phase existence in  $(\text{NaNbO}_3)_{1-x}-(\text{BaTiO}_3)_x$  ferroelectric composite. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2 (146) (2012) 22–27.
- [6] **Shatskaya Yu.A., E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov**, A role of the dipole-dipole interaction in ferroelectric composites, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 1 (94) (2010) 36–41.
- [7] **Yu.A. Shatskaya**, Issledovanie segnetoelektricheskikh kompozitov metodom nelinejnoj dielektricheskoy spektroskopii [The study of ferroelectric composites through nonlinear dielectric spectroscopy], *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 13 (4) (2011) 141–144.
- [8] **G.J. Goldsmith, J.G. White**, Ferroelectric behavior in thiourea, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1175–1187.
- [9] **B.A. Strukov, A.P. Levanyuk**, Fizicheskie osnovy segnetoelektricheskikh yavlenij v kristallakh [Physical basis of ferroelectric phenomena in crystals], *Nauka, Moscow*, 1995.
- [10] **F. Iona, D. Shirane**, Segnetoelektricheskie kristally [Ferroelectric crystals], Ed. L.A. Shuvalov. *Mir, Moscow*, 1965.
- [11] **M. Lajns, A. Glass**, Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy [Ferroelectrics and related materials], Ed. V.V. Lemanov, G.A. Smolenskij., *Moscow, Mir*, 1981.
- [12] **A.A. Blistanov, V.S. Bondarenko, N.V. Perelomova et al.**, Akusticheskie kristally. Spravochnik [Acoustic crystals. Handbook], Ed. M.P. Shaskol'skaya. *Nauka, Moscow*, 1982.
- [13] **Yu.S. Kuz'minov**, Elektroopticheskij i nelinejno-opticheskij kristall niobata litiya [Electro-optical and nonlinear optical lithium niobate crystal]. *Nauka, Moscow*, 1987.
- [14] **B.N. Rolov**, Razmytye fazovye perekhody [Diffuse phase transitions], *Zinatne, Riga*, 1972.
- [15] **B.N. Rolov, V.E. Yurkevich**, Termodinamika fazovykh perekhodov v segnetoaktivnykh tverdykh rastvorakh [Thermodynamics of phase transitions in ferroelectric solid solutions]. *Zinatne, Riga*, 1976.
- [16] **Ya.I. Frenkel**, Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. *Izd-vo AN SSSR, Leningrad*, 1948.
- [17] **V.Ya. Fritsberg**, Problemy issledovaniya svyazi sostava i svoystv v segnetoelektricheskikh tverdykh rastvorakh tipa perovskita [Problems of studying the composition and properties of ferroelectric perovskite solid solutions], *Izvestiya AN SSSR. Seriya fizicheskaya*. 34 (12) (1970) 2628–2634.
- [18] **G.V. Belokopytov**, Izbytochnaya dielektricheskaya nelinejnost' neodnorodnykh segnetoelektrikov [Excess dielectric nonlinearity of nonuniform ferroelectric crystals], *FTT*. 37 (7) (1995) 1953–1962.
- [19] **Furukawa T., Fujino K., Fukada E.** Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2119–2129.
- [20] **S.D. Cho, S.Y. Lee, J.G. Hyun, K.W. Paik**, Comparison of theoretical predictions and experimental values of the dielectric constant of epoxy-BaTiO<sub>3</sub> composite embedded capacitor films, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 16 (2005) 77–84.
- [21] **Ginzburg V.L.** Teoriya segnetoelektricheskikh yavlenij [The theory of ferroelectric phenomena], *Physics-Uspekhi*. 38 (4) (1949) 490–525.
- [22] **Mahan G.D.** Local-field corrections to Coulomb interactions, *Phys. Rev.* 153 (3) (1967) 983–988.
- [23] **G.D. Mahan, R.M. Mazo**, Coulomb interactions in an atomic dielectric, *Phys. Rev.* 175 (3) (1968) 1191–1200.
- [24] **I.N. Gejfmán, M.D. Glinchuk, M.F. Dejgen, B.K. Krulikovskij**, O lokal'nykh elektricheskikh polyakh v kristallakh [On local electric fields in crystals], *JETP*. 74 (1) (1978) 164–171.
- [25] **B.E. Vugmeijster, M.D. Glinchuk**, Osobennosti kooperativnogo povedeniya paraelektricheskikh defektov v sil'no polarizuemykh kristallakh [Features of cooperative behavior of paraelectric defects in highly-polarizable crystals], *JETP*. 79 (3) (1980) 947–952.

#### THE AUTHORS

**STUKOVA Elena V.**

*Amur State University*

21, Ignatievskoe Rd., Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation

lenast@bk.ru

**BARYSHNIKOV Sergei V.**

*Blagoveshchensk State Pedagogical University*

104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

svbar2003@list.ru

**KOROLEVA Ekaterina Yu.**

*St. Petersburg Polytechnic University*

29, Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

**MILINSKIY Alexei Yu.**

*Blagoveshchensk State Pedagogical University*

104, Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

a.milinskiy@mail.ru