

УДК 537.226

DOI: 10.17223/00213411/64/2/69

*А.Ю. МИЛИНСКИЙ¹, С.В. БАРЫШНИКОВ^{1,2}***ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ
KNO₃/Al₂O₃**

Исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для нанокompозитов, полученных внедрением расплава KNO₃ в поры оксидных пленок Al₂O₃ с диаметром 330, 190 и 100 нм. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от комнатной температуры до 463 К. Обнаружено, что структурный фазовый переход из фазы II в фазу I нитрата калия в пленках Al₂O₃ смещается в сторону высоких температур по сравнению с объемным KNO₃. Для KNO₃ в порах 190 и 100 нм сегнетоэлектрическая фаза возникает как при нагреве, так и при охлаждении.

Ключевые слова: нитрат калия, нанокompозит, диэлектрическая проницаемость, коэффициент третьей гармоники.

Введение

Исследование свойств сегнетоэлектрических нанокompозитов является актуальной задачей современной физики. Особый интерес представляют сегнетоэлектрические нанокompозиты на основе пористых матриц, поскольку, меняя геометрию сетки пор, можно регулировать размеры и взаимное расположение сегнетоэлектрических включений. Это дает возможность создавать массивы малых частиц с заранее известными размерами и конфигурацией [1–4]. В качестве одной из таких матриц, используемых для получения наноструктур, является пористый оксид алюминия (Al₂O₃), представляющий собой пленку с изолированными друг от друга регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно к поверхности [5, 6]. Исследования сегнетоэлектрических нанокompозитов, полученных на основе пористого оксида алюминия, были проведены, например, в [7–11]. Для сегнетовой соли в порах Al₂O₃ [7, 8] происходит стабилизация сегнетоэлектрической фазы за счет повышения верхнего и понижения нижнего фазовых переходов. Расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы наблюдалось также для нитрита натрия, триглицинсульфата и тиомочевины, внедренных в пористый оксид алюминия [9–11]. Недавно было обнаружено изменение последовательности фаз в органическом сегнетоэлектрике бромиде диизопропиламмония, внедренного в пористый оксид алюминия с размерами 60 нм [12]. Для иодида диизопропиламмония в пленках Al₂O₃ происходит значительное ускорение кинетики переходов по сравнению с объемными образцами [13].

Нанокompозиты на основе нитрата калия исследовались в [14–17]. В качестве пористых матриц использовались пористые стекла [14], мезопористые материалы MCM-41 [15, 16] и пористый оксид алюминия [17]. Для всех исследованных нанокompозитов наблюдалось расширение температурного интервала полярной фазы. Было показано, что на температурный интервал сегнетоэлектрической фазы влияет размер и упорядоченность пор, а также тип нанопористых матриц.

В настоящей работе представлены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств нитрата калия, внедренного из расплава в нанопористые пленки оксида алюминия с диаметрами пор 330, 190 и 100 нм.

1. Образцы и методика эксперимента

Объемный нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую неполярную структуру с пространственной группой $R\bar{3}m$ (фаза II) [18]. При нагреве около 401 К происходит переход в другую неполярную фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении фаза I может перейти в промежуточную фазу III с пространственной симметрией $R\bar{3}m$, и только при более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Переходы между фазами II и I или III и II являются реконструктивными, т.е. их симметрии не подчиняются соотношению группа-подгруппа. Фаза III является сегнетоэлектрической со спонтанной

поляризацией вдоль оси c . Известно, что температурный диапазон существования сегнетоэлектричества в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [19, 20] и при предварительном прогреве поликристаллического образца выше 453 К для первого цикла нагрев-охлаждение составляет около 24 К.

Для получения нанокomпозитов использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой «TopMembranes Technology (China)», с размерами ячеек/диаметром пор: 450/330, 450/190 и 125/100 нм. Морфология поверхности пленок Al_2O_3 (125/100 нм) приведена на рис. 1. Заполнение пористых пленок нитратом калия проводилось из расплава в вакууме. Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 80%. Глубина пор Al_2O_3 равна 50 мкм, так что заполненные KNO_3 пленки можно рассматривать как ансамбль длинных сегнетоэлектрических наностержней ($L \gg R$).

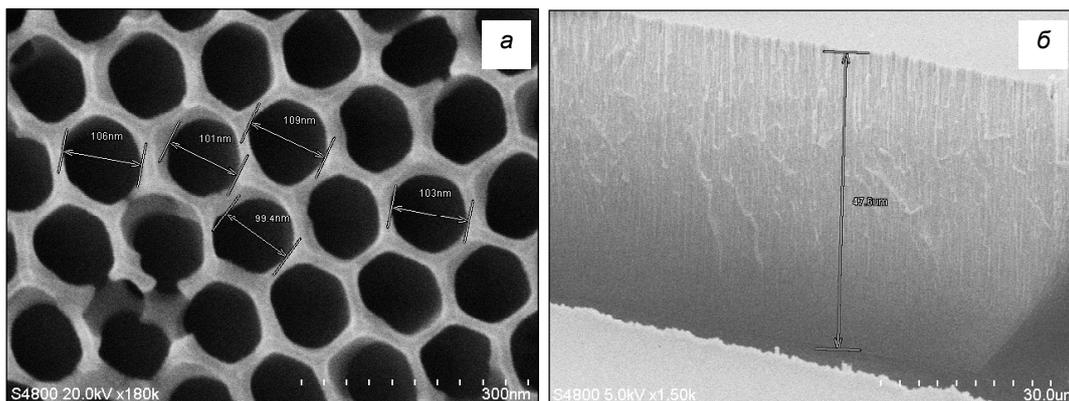


Рис. 1. SEM-изображения пленки Al_2O_3 125/100 нм; a – поверхность, b – вид с торца

Для измерения линейных диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц. Измерения проводились в температурном интервале 300–463 К в режиме непрерывного нагрева и охлаждения со скоростью 1 К/мин. Температура измерялась с помощью цифрового термометра ТС 6621. Точность определения температуры составляла около 0.1 К.

Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств включала в себя генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Напряжение для пленок и объемных образцов составляло около $U_0 = 40$ и $U_0 = 400$ В/см соответственно. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

В сегнетоэлектриках при приложении электрического поля E меньше коэрцитивного переключения поляризации P не имеет места, и электрическое смещение D разлагается как степенной ряд по E [21, 22]

$$D = P_s + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \varepsilon^3 \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \varepsilon^n \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n =$$

$$= P_s + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 \dots, \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация; коэффициент ε_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость; ε_2 и ε_3 – диэлектрические проницаемости второго и третьего порядков соответственно. В результате нелинейной зависимости D от E при приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону $E = E_0 \sin(\omega t)$, в токе через резистор будут присутствовать высшие гармоники на частотах 2ω , 3ω , ..., амплитуды которых будут пропорциональны ε_2 и ε_3 , ... соответственно. В работе исследовался температурный ход коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega} = (u_{3\omega}/u_\omega)$ – отношение амплитуды гармоники на частоте 3ω к амплитуде основного сигнала. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [23].

Как было показано в [22], для сегнетоэлектриков с фазовым переходом первого рода ток третьей гармоники будет определяться соотношением

$$I_{3\omega} = 3 \left(\omega S \chi^4 \frac{U_0^3}{h^3} \right) \left[\left(\beta + 10\gamma P_s^2 \right) + \frac{5}{2} \omega S \frac{U_0^2}{h^2} \gamma \chi^2 \right] \cos(3\omega t). \quad (2)$$

Учитывая выражение для I_ω

$$I_\omega = \left(\omega \chi \frac{U_0}{h} \right) \sin(\omega t),$$

получим коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega} = I_{3\omega}/I_\omega$

$$\gamma_{3\omega} = 3 \left(\chi^3 \frac{U_0^2}{h^2} \right) \left[\left(\beta + 10\gamma P_s^2 \right) + \frac{5}{2} S \frac{U_0^2}{h^2} \gamma \chi^2 \right], \quad (3)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость; P_s – спонтанная поляризация; β и γ – коэффициенты разложения Ландау; S и h – площадь и толщина образца соответственно. Из (3) следует, что коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ значительно возрастает в полярной фазе за счет возникновения спонтанной поляризации и имеет минимум в точке фазового перехода за счет обращения P_s в нуль. Таким образом, исследование температурной зависимости генерации третьей гармоники является удобным методом регистрации сегнетоэлектрического состояния.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для поликристаллического KNO_3 показаны на рис. 2. В ходе измерений образцы нагревались от комнатной температуры до 463 К и затем охлаждались. Как известно, после прогрева до этой температуры сегнетоэлектрическая фаза формируется в объемном нитрате калия [19, 20]. На рис. 2 видно, что при охлаждении в интервале температур 397–373 °С наблюдаются дополнительная аномалия на зависимости $\epsilon'(T)$ и резкий рост коэффициента нелинейности $\gamma_{3\omega}$, указывающие на формирование сегнетоэлектрической фазы.

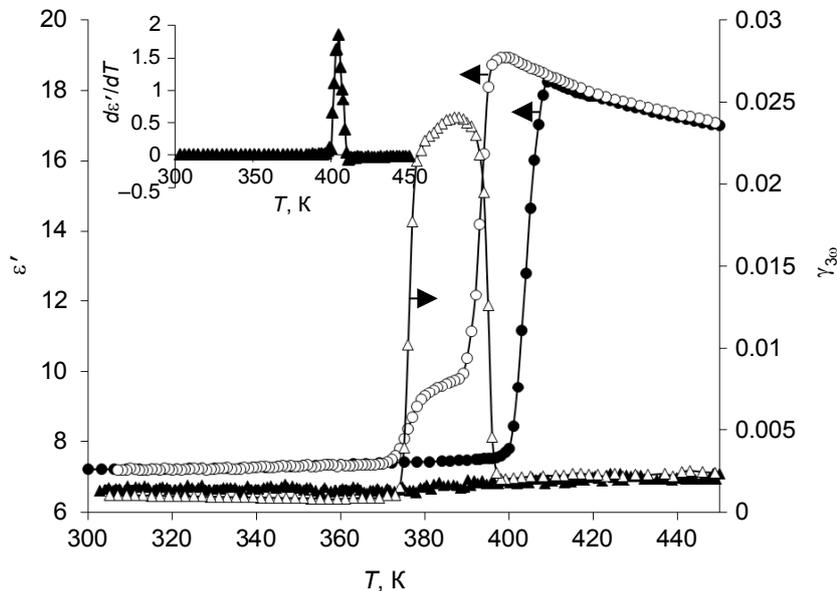


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц (кружки) и $\gamma_{3\omega}(T)$ (треугольники) для поликристаллического KNO_3 . Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

Для KNO_3 в порах Al_2O_3 зависимости расчетных значений $\epsilon'(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$ приведены на рис. 3–5. При нагреве для KNO_3 в пленке Al_2O_3 с размерами пор 330 нм на кривой диэлектрической проницаемости наблюдается размытая ступенька, соответствующая области структурного фазового перехода II→I. Температура структурного перехода II→I для объемного KNO_3 и наноккомпозита KNO_3/Al_2O_3 (330 нм) определялась по максимуму производной диэлектрической проницаемости $d\epsilon'/dT$ (см. вставку на рис. 2 и 3) и составляла (405 ± 0.5) и (414 ± 1) К соответственно. Однако

для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (190 нм) и $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 нм) кривые $\varepsilon'(T)$ сильно размыты и определить температуру перехода $\text{II} \rightarrow \text{I}$ по максимуму $d\varepsilon'/dT$ не удастся. Отметим также, что диэлектрическая проницаемость ниже перехода в фазу I для объемного нитрата калия слабо изменяется с температурой, тогда как для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ она возрастает при повышении температуры. Такой рост диэлектрической проницаемости может быть связан с наличием объемной поляризуемости, обусловленной накоплением заряда на границе раздела KNO_3 и Al_2O_3 .

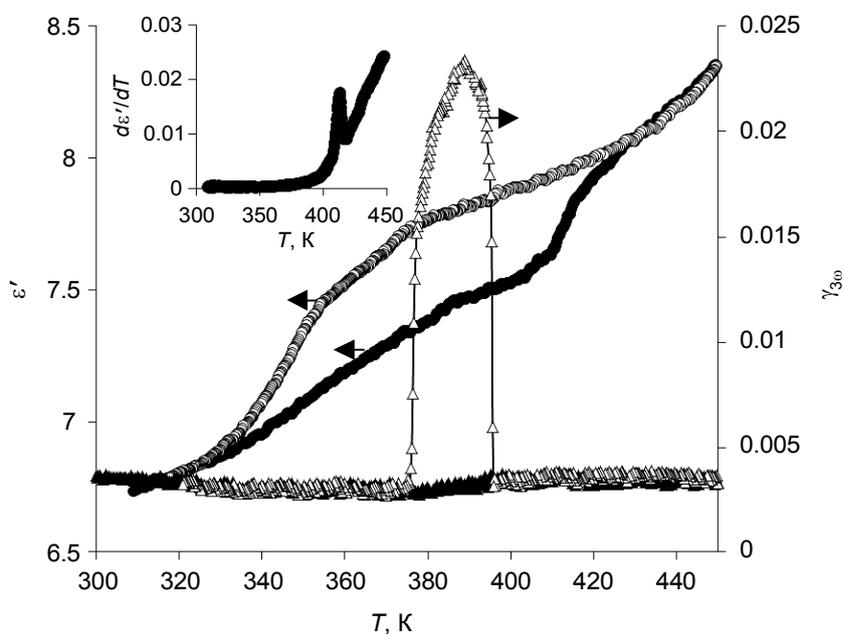


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' на частоте 1 МГц (кружки) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 330 нм. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

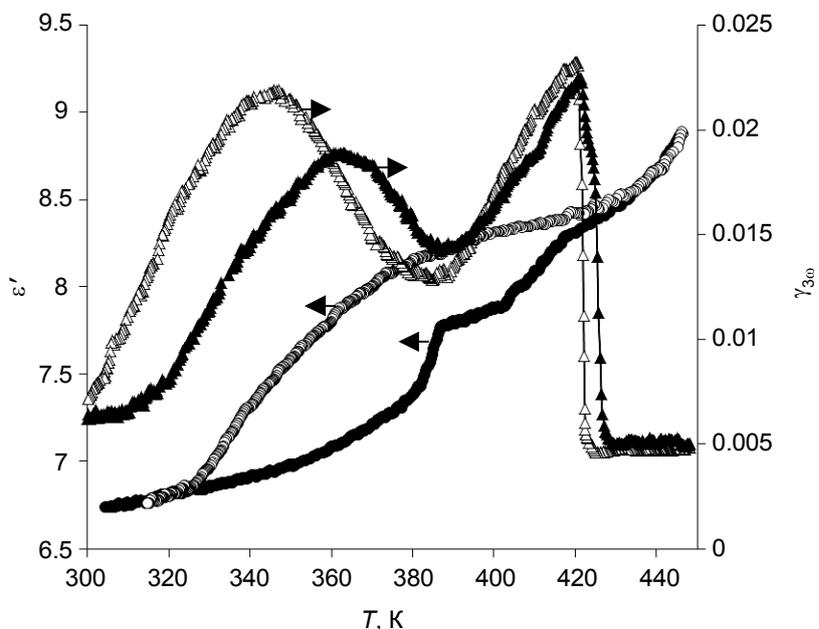


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' на частоте 1 МГц (кружки) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 190 нм. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

Для нахождения температурной области существования сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитных образцах определялась температурная зависимость коэффициента третьей гармоники. Согласно полученным данным, для нанокompозита KNO_3/Al_2O_3 (330 нм) в режиме охлаждения полярная фаза формируется в таком же температурном интервале, как и для объемного нитрата калия. В режиме нагрева полярной фазы не обнаружено. Для нанокompозитов с меньшим размером пор (190 и 100 нм) сегнетоэлектрическая фаза формируется при нагреве и при охлаждении, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициента нелинейности $\gamma_{3\omega}$ (рис. 4 и 5).

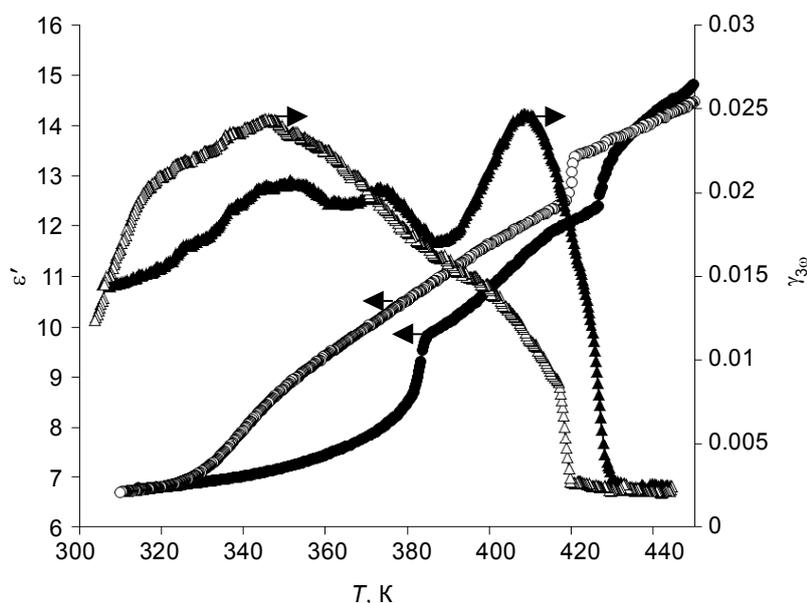


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' на частоте 1 МГц (кружки) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) для KNO_3 в пленках Al_2O_3 с размерами пор 100 нм. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение

Поскольку для нанокompозитов KNO_3/Al_2O_3 (190 и 100 нм) сегнетоэлектрическая фаза возникает при нагревании, то переход из сегнетоэлектрической фазы III в высокотемпературную парафазу I определялся как температура, при которой коэффициент третьей гармоники принимал минимальное значение. Эта температура составляла (428 ± 1) и (430 ± 1) К при нагреве и (423 ± 1) и (420 ± 1) К при охлаждении соответственно. Фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы III в параэлектрическую фазу II не происходит вплоть до комнатной температуры. Определение температуры перехода III→II в нанокompозитах KNO_3/Al_2O_3 (190 и 100 нм) требует дополнительных исследований и не являлось целью данной работы.

Таким образом, для нанокompозитов KNO_3/Al_2O_3 (190 и 100 нм) сегнетоэлектрическая фаза формируется не только при охлаждении, как для объемного образца, но наблюдается и при нагреве и охлаждении. Температурный интервал ее существования значительно расширяется за счет понижения нижнего и повышения верхнего фазовых переходов.

При определении области существования полярного состояния сегнетоэлектриков, находящихся в условиях ограниченной геометрии, как правило, используют модели размерных эффектов, разработанные для изолированных частиц на основе феноменологической теории Ландау и модели Изинга [24, 25]. Эти модели предсказывают, что температура структурного фазового перехода должна понижаться при уменьшении размеров частиц, если параметр порядка или величина обменного интеграла на границах частиц меньше, чем в объеме. Однако для частиц в матрицах к сдвигу температуры фазового перехода может приводить также взаимодействие со стенками пор и взаимодействие между частицами в соседних порах [26, 27]. Причем в зависимости от геометрии сетки пор и формы частиц такое взаимодействие может изменять влияние размерных эффектов, приводя как к повышению, так и к понижению температуры структурного перехода.

Авторами [28] из первых принципов было получено наличие спонтанной поляризации для радиально сжатой нанопроволоки $BaTiO_3$ с радиусом меньше 1.2 нм. В [29] с использованием фе-

номенологического подхода было показано, что при такой геометрии поле деполяризации отсутствует. В [30–32] теоретически выведено, что исчезновение спонтанной поляризации в слабо вытянутых вдоль полярной оси цилиндрах наступает значительно раньше корреляционного эффекта за счет поля деполяризации. Поле деполяризации будет уменьшаться обратно пропорционально квадрату длины. В вытянутых наночилиндрах за счет сжимающих анизотропных механических напряжений сохраняются сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства, а также повышается температура фазового перехода. Авторы объясняют это тем, что при радиальном сжатии близлежащие силы в поперечном направлении усиливаются за счет сжатия связей, а в продольном ослабевают за счет растяжения связей. Поэтому дальнедействующие силы преобладают над близлежащими в полярном направлении.

Из экспериментальных работ [3, 33, 34] следует, что с уменьшением радиуса в цилиндрических наночастицах при определенных условиях сохраняется сегнетоэлектрическое состояние. Например, в работе [3] говорится о наличии и усилении полярных свойств в наночилиндрах сегнетовой соли, которые выращивались из насыщенного водного раствора в порах оксидной пленки алюминия со средним диаметром 30 нм и глубиной около 500 нм. Авторы работы [3] определили значение остаточной поляризации по петлям сегнетоэлектрического гистерезиса, которая оказалась на порядок больше, чем для объемного монокристалла. Этот факт объясняется тем, что механическое сжатие наночилиндров стенками пор приводит к стабилизации сегнетоэлектрической фазы вплоть до температуры разложения сегнетовой соли, которая равна 328 К и на 30 К выше температуры фазового перехода в объемных монокристаллах сегнетовой соли. Из [8] следует, что для сегнетовой соли расширение полярного состояния происходит не только за счет повышения температуры верхнего фазового перехода T_{c2} , но и за счет понижения температуры T_{c1} нижнего структурного перехода на 10 К, что свидетельствует о значительном расширении температурной области существования сегнетоэлектрической фазы.

Заключение

Таким образом, исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для наноконпозитов, полученных внедрением расплава KNO_3 в пленки пористого оксида алюминия Al_2O_3 , показали: структурный фазовый переход из фазы II в фазу I нитрата калия в пленках Al_2O_3 смещается в сторону высоких температур по сравнению с объемным KNO_3 ; для наноконпозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами пор 190 и 100 нм сегнетоэлектрическая фаза возникает при нагреве и охлаждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumzerov Y. and Vakhrushev S. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / ed. by H.S. Nalwa. – American Sci. Publishers, 2004. – V. 7. – P. 811.
2. Wesselinowa J.M., Michael T., and Trimper S. // Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots / ed. by K.D. Sattler. – CRC Press, 2010. – P. 3–1.
3. Yadlovker D. and Berger S. // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – Iss. 18. – P. 184112.
4. Барышников С.В., Чарная Е.В., Тьен С. и др. // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – № 18. – С. 751–755.
5. Martin Ch. R. // Science. – 1994. – V. 266. – No. 5193. – P. 1961–1966.
6. Steinhart M., Liang Ch., Lynn G.W., et al. // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – Iss. 10. – P. 2383–2385.
7. Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С. и др. // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1430–1432.
8. Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Milinskiy A.Yu., et al. // Ferroelectrics. – 2010. – V. 396. – Iss. 1. – P. 3–9.
9. Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нечаев В.Н. и др. // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – № 3. – С. 479–484.
10. Tien Ch., Charnaya E.V., Lee M.K., and Baryshnikov S.V. // Phys. Status Solidi B. – 2009. – V. 246. – Iss. 10. – P. 2346–2351.
11. Милинский А.Ю., Барышников С.В., Антонов А.А. // ФТТ. – 2017. – Т. 59. – № 9. – С. 1759–1764.
12. Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., et al. // J. Phys.: Cond. Matter. – 2019. – V. 31. – Iss. 48. – P. 485704.
13. Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., et al. // Results Phys. – 2020. – V. 17. – P. 103069.
14. Набережнов А.А., Ванина П.Ю., Сысоева А.А. и др. // ФТТ. – 2018. – Т. 60. – № 3. – С. 439–442.

15. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskiy A.Yu., et al. // *Physica B*. – 2010. – V. 405. – Iss. 16. – P. 3299–3302.
16. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю. и др. // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 594–599.
17. Milinskii A.Yu. and Baryshnikov S.V. // *Nanosci. Nanotechnol.-Asia*. – 2019. – V. 9. – Iss. 1. – P. 128–132.
18. Chen A. and Chernow A. // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 154. – Iss. 2. – P. 493–505.
19. Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., and Rao U.R.K. // *J. Thermal Analysis Calorimetry*. – 1974. – V. 6. – P. 613–621.
20. Nimmo J.K. and Lucas B.W. // *Acta Cryst.* – 1976. – V. B32. – P. 1968–1971.
21. Ikeda S., Kominami H., Koyama K., and Wada I. // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V. 62. – Iss. 8. – P. 3339–3342.
22. Yudin S.G., Blinov L.M., Petukhova N.N., and Palto S.P. // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* – 1999. – V. 70. – Iss. 9. – P. 633–640.
23. Milinskii A.Yu., Baryshnikov S.V., Parfenov V.A., et al. // *Trans. Electrical Electron. Mater.* – 2018. – V. 19. – Iss. 3. – P. 201–205.
24. Wang C.L., Xin Y., Wang X.S., and Zhong W.L. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – Iss. 17. – P. 11423.
25. Zhao Zh., Buscaglia V., Viviani M., et al. // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – Iss. 2. – P. 024107.
26. Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В. и др. // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52. – № 7. – С. 1347–1350.
27. Uskov A.V., Charnaya E.V., Pirozerskii A.L., and Bugaev A.S. // *Ferroelectrics*. – 2015. – V. 482. – Iss. 1. – P. 70–81.
28. Geneste G., Bousquest E., Junquera J., and Chosez P. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – Iss. 11. – P. 112906–112908.
29. Wang C.L. and Smith S.R.P. // *J. Phys.: Cond. Matter*. – 1995. – V. 7. – Iss. 36. – P. 7163–7171.
30. Morozovska A.N., Eliseev E.A., and Glinchuk M.D. // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 73. – Iss. 21. – P. 214106.
31. Morozovska A.N., Eliseev E.A., and Glinchuk M.D. // *Physica B*. – 2007. – V. 387. – Iss. 1–2. – P. 358–366.
32. Morozovska A.N., Glinchuk M.D., and Eliseev E.A. // *Phase Transitions*. – 2007. – V. 80. – Iss. 1–2. – P. 71–77.
33. Hernandez B.A., Chang Ki-Seog, Fisher E.R., and Dorhout P.K. // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – Iss. 2. – P. 480–482.
34. Morrison F.D., Luo Y., Szafraniak I., et al. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2002. – V. 4. – Iss. 2. – P. 114–122.

Поступила в редакцию 15.07.2020,
после доработки – 30.10.2020.

¹ Благовещенский государственный педагогический университет,
г. Благовещенск, Россия
² Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

Милинский Алексей Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент БГПУ, e-mail: a.milinskiy@mail.ru;

Барышников Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., профессор БГПУ, профессор каф. общей физики АмГУ, e-mail: svbar2003@list.ru.