

06,12

Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика KIO_3 в нанопористых матрицах на основе пленок Al_2O_3

© А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников^{1,2}

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

² Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 сентября 2017 г.)

Исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и амплитуды третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ композиционных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика KIO_3 в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 с размерами пор 240 нм. Обнаружено понижение температуры структурных переходов $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ и $\text{III} \rightarrow \text{II}$ для иодата калия в порах Al_2O_3 относительно объемного KIO_3 на 5 и 24 К соответственно. По данным измерений диэлектрических свойств фазовые переходы $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ и $\text{II} \rightarrow \text{I}$ в композитных образцах обнаружены не были.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45559.273

1. Введение

Исследование физических свойств композитов на основе малых сегнетоэлектрических частиц, встроенных в нанопористые матрицы, привлекает большое внимание в связи с перспективами их практического применения. Размеры и расположение частиц в таких композитах определяются геометрией сети пор. Это дает возможность создавать массивы малых частиц с заранее известными размерами и конфигурацией [1,2]. В ряде работ [3,4] было обнаружено, что температуры фазовых переходов малых сегнетоэлектрических частиц сдвигаются по сравнению с температурой объемных образцов. Отмечалось также влияние размеров частиц на спонтанную поляризацию и диэлектрическую проницаемость. В качестве одной из таких матриц, используемых для получения наноструктур, является пористый оксид алюминия (Al_2O_3), представляющий собой пленку с регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно поверхности [5,6]. Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии получения и составляет от 20 до 400 нм с плотностью от 10^8 до 10^{12} пор на cm^2 . Исследования сегнетоэлектрических наноструктур, полученных на основе пористого оксида алюминия, были проведены в [7–11]. В работе [7] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия вплоть до температуры разложения (328 К), которая примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода объемных образцов. В [8] было показано, что для сегнетовой соли в порах Al_2O_3 происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы за счет повышения верхнего и понижения нижнего фазовых переходов. Повышение температуры фазовых переходов наблюдалось также

для нитрита натрия, триглицинсульфата и тиомочевины, внедренных в пористый оксид алюминия [9–11].

В настоящей работе представлены результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств иодата калия, внедренного в нанопористые пленки оксида алюминия с размерами пор 240 нм.

2. Образцы и методика эксперимента

Согласно недавним исследованиям [12], KIO_3 является несобственным сегнетоэлектриком, который претерпевает пять фазовых переходов при температурах около 485 К (из фазы I в фазу II), 345.5 К (из фазы II в фазу III), 258 К (при охлаждении)/263 К (при нагреве) (из фазы III в фазу IV), 113 К (из фазы IV в фазу V) и при 33 К (из фазы V в фазу VI). Кроме того, наблюдается аномалия при температуре 428 ± 2 К, соответствующая изменению типа проводимости и не относящаяся к структурному фазовому переходу [13].

Кристалл KIO_3 в фазе I обладает ромбоэдрической структурой с симметрией $R3m$ и является сегнетоэлектриком с полярной исходной фазой [14]. Моноклинная фаза II обладает симметрией Pm и триклинная фаза III — симметрией $P1$ [12]. Низкотемпературные фазы KIO_3 также имеют триклинную структуру, а переходы III–IV и IV–V связаны лишь с незначительными изменениями в расположении атомов [12,15].

Согласно [16] полная спонтанная поляризация P_s в моноклинном KIO_3 состоит из двух качественно различных взаимно перпендикулярных составляющих: трех неперереориентируемых компонент, параллельных полярным осям исходной фазы I, и трех переключаемых на 120° компонент. Эти составляющие получили названия неперереориентируемая пироэлектрическая поляризация P_{sp} и перереориентируемая сегнетоэлектрическая

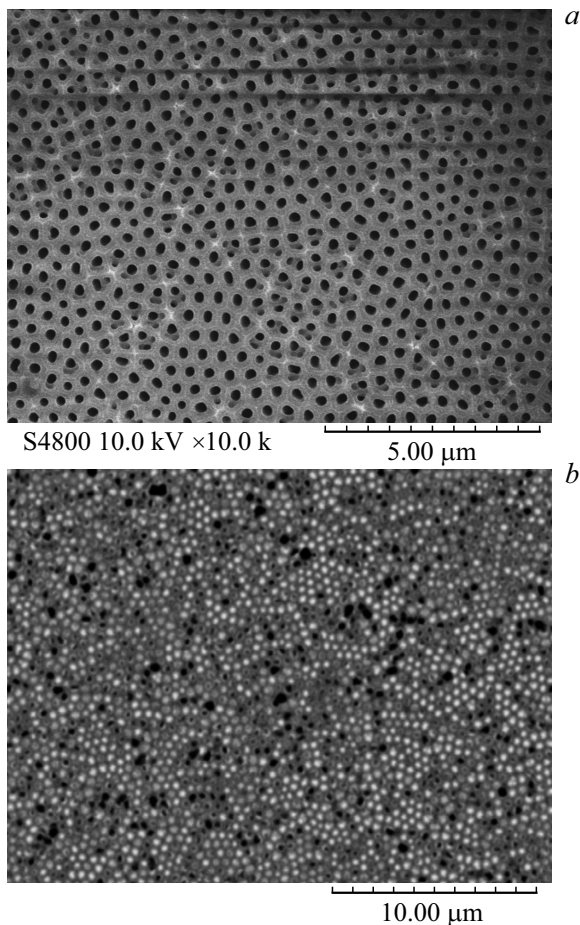


Рис. 1. Фотография поверхности пленки Al_2O_3 до (а) и после (б) внедрения KIO_3 , полученная при помощи электронного микроскопа.

поляризация P_{sf} . Обе составляющие P_{sp} и P_{sf} зависят от температуры. Особенностью KIO_3 является тот факт, что $P_{sp} \gg P_{sf}$. Фазовый переход при температуре 485 К сопровождается обнулением сегнетоэлектрической компоненты P_{sf} и общая поляризация образца равна P_{sp} .

В эксперименте использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой „TopMembranes Technology“, с размерами ячейки 450 nm и размерами пор 240 nm. Глубина пор составляла около 50 μm. Заполнение пористой пленки иодатом калия проводилось из насыщенного водного раствора под вакуумом. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы KIO_3 . После трехкратного повторения описанной процедуры поры заполнялись, и в них образовывались наностержни KIO_3 . Для удаления оставшейся воды использовалась вакуумная сушка. Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 60%. Электронные фотографии пустой и заполненной пленок Al_2O_3 показаны на рис. 1.

Для измерения линейных диэлектрических свойств использовался цифровой измеритель импеданса E7-25 с

частотным диапазоном 25 Hz–1 MHz. Измерения проводились в температурном интервале 80–500 К в режиме непрерывного нагрева со скоростью 1 K/min. Температура измерялась с помощью цифрового термометра TC 6621. Точность определения температуры составляла около 0.1 К.

Известно, что при сегнетоэлектрических фазовых переходах как первого, так и второго рода возникают аномалии нелинейных диэлектрических восприимчивостей, приводя, в частности, к усилению генерации третьей гармоники электрического поля [17]. Этот эффект было предложено использовать для исследования фазовых переходов в сегнетоэлектрических частицах в составе нанокомпозитов на основе пористых матриц [18]. Для случая нанокомпозитов с частицами триглицинсульфата, тиомочевины, нитрита натрия и нитрата калия, а также ряда смешанных кристаллов [11,18–20] было показано, что амплитуда третьей гармоники служит критерием сегнетоэлектрического перехода в ограниченной геометрии. Причем в ряде композитов критические аномалии нелинейных диэлектрических свойств наблюдались более отчетливо, чем изменения линейной проницаемости. В связи с этим нами были также проведены исследования температурных зависимостей коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в нанокompозите $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 kHz. Напряженность электрического поля для поликристаллических и нанокompозитных образцов KIO_3 в процессе измерения составляла около 300 V/cm. 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 процессе эксперимента записывались амплитуды третьей гармоники и основного сигнала. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [20].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' для поликристаллического образца KIO_3 и нанокompозитного образца, полученные на частоте 1 kHz, показаны на рис. 2. Зависимость $\epsilon'(T)$ для поликристаллического образца имеет четыре аномалии в интервале температур 80–500 К. При температурах 113, 263 и 345 К наблюдаются выраженные пики диэлектрической проницаемости. При температуре 485 К наблюдается резкое уменьшение ϵ' , что характерно для несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов [21]. Аномалий вблизи температуры 428 К обнаружено не было.

Для композита $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на зависимости $\epsilon'(T)$ видны две аномалии, соответствующие фазовым переходам

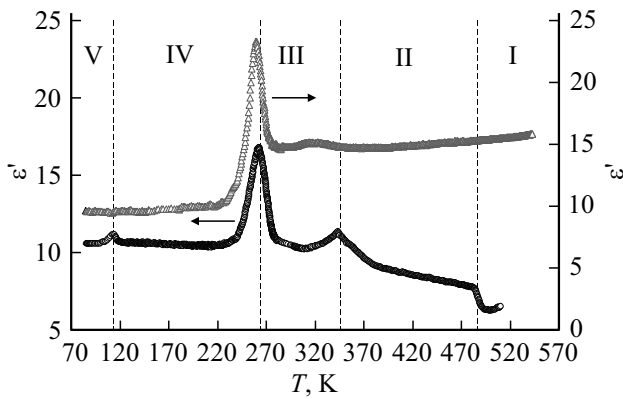


Рис. 2. Зависимость $\epsilon'(T)$ для поликристаллического KIO_3 (○) и композита KIO_3/Al_2O_3 (△). Пунктирными линиями показаны температурные границы фаз в KIO_3 .

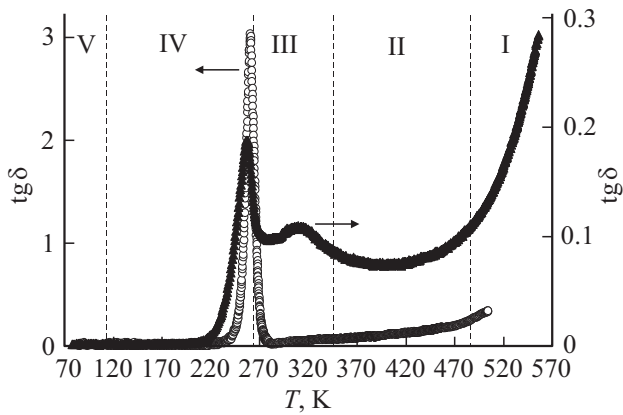


Рис. 3. Зависимость $tg \delta(T)$ для поликристаллического KIO_3 (○) и композита KIO_3/Al_2O_3 (△). Пунктирными линиями показаны границы фаз в KIO_3 .

IV → III и III → II, которые сдвинуты в область низких температур на 5 ± 0.5 и 24 ± 1 К соответственно. При увеличении частоты имеет место дисперсия диэлектрической проницаемости. Тем не менее максимумы ϵ' , соответствующие переходам, наблюдаются при тех же температурах.

Отметим, что фазовые переходы IV → III и III → II для иодата калия в ограниченной геометрии приводят к ярко выраженным пикам на температурной зависимости тангенса угла потерь $tg \delta$, хотя для поликристаллического иодата калия $tg \delta$ имеет ярко выраженную аномалию только в области фазового перехода IV → III (рис. 3). Значения $tg \delta$ для композитного образца иодата калия при фазовом переходе IV → III на порядок меньше, чем у поликристаллического KIO_3 , что делает его более привлекательным для использования в практических целях.

Согласно результатам измерений, представленным на рис. 4, коэффициент третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ для поликристаллического KIO_3 зависит от температуры и имеет аномалии при фазовых переходах IV → V, III → IV, II → III. Аномалии при фазовом переходе II → I не

наблюдаются. Высокая нелинейность кристалла KIO_3 в параэлектрической фазе и отсутствие аномалии коэффициента $\gamma_{3\omega}$ при фазовом переходе IV → V связаны с пьезоэлектрическими свойствами вследствие его нецентросимметричной структуры [22].

На температурной зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$, полученной для нанокompозитного образца, видна только одна аномалия, соответствующая переходу из фазы II в фазу III. Минимум коэффициента третьей гармоники наблюдается при температуре около 268 К, что на 5 К меньше, чем для поликристаллического иодата калия.

Понижение температуры фазового перехода KIO_3 , введенного в поры Al_2O_3 , согласуется с выводами теоретических моделей, разработанных на основе феноменологической теории Ландау и модели Изинга [23–25]. Эти модели предсказывают, что температура структурного фазового перехода для малых изолированных частиц сферической или цилиндрической формы смещается в глубь сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размеров частиц. Выводы этих моделей были экспериментально подтверждены также для отдельных малых частиц сегнетоэлектриков типа титаната бария (см. [26] и ссылки в этой работе). Взаимодействие электрической природы между сегнетоэлектрическими частицами в порах, как показал теоретический анализ [27,28], может значительно ослаблять влияние размерных эффектов. Кроме того, для малых частиц в пористых матрицах определенную роль может играть взаимодействие со стенками пор, приводя к изменению знака смещения фазового перехода [29]. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода для KIO_3 в порах оксида алюминия свидетельствует о том, что для такого нанокompозита размерные эффекты являются доминирующими. Электрическое взаимодействие между частицами в соседних порах существенной роли не играет в связи с малой величиной спонтанной поляризации иодата калия ($P_{sf} \sim 0.7–0.9 \mu C/cm^2$ [16]) и значительными расстояниями между соседними пора́ми.

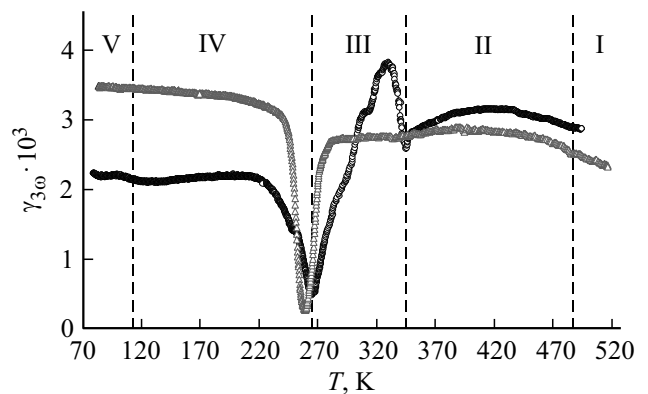


Рис. 4. Зависимость $\gamma_{3\omega}(T)$ для поликристаллического KIO_3 (○) и композита KIO_3/Al_2O_3 (△). Пунктирными линиями показаны границы фаз в KIO_3 .

Учет механических напряжений для наночастиц является актуальной проблемой с точки зрения сохранения полярных свойств сегнетоэлектрика. Давление под кривой поверхностью будет определяться тензором поверхностных напряжений μ , который в феноменологическом подходе определяется работой растяжения поверхности твердого тела [30,31]. Зависимость полярных свойств сегнетоэлектрических наночастиц от поверхностного натяжения оценивалась в работах [31–33]. Так, в [33] было показано, что при $\mu = 0.5\text{--}50\text{ N/m}$ эффект сдвига температуры перехода за счет электрострикции начинает работать при радиусе кривизны наночастицы $R = 5\text{--}50\text{ nm}$, что значительно меньше размера пор в исследуемом композите.

4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе обнаружено понижение температур фазовых переходов между сегнетоэлектрическими фазами наноструктурированного иодата калия, находящегося в порах Al_2O_3 . Температура фазового перехода из фазы III в фазу IV понижается на 24 К, в то время как для фазового перехода из фазы III в фазу II температура перехода понижается всего на 5 К. Сдвиги фазовых переходов в область более низких температур для наноструктурированного иодата калия согласуются с теоретическими представлениями моделей Ландау и Изинга для изолированных малых частиц.

Список литературы

- [1] Y. Kumzerov, S. Vakhrushev. In: Encyclopedia of nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa American Sci. Publ., 2004. V. 7. P. 811.
- [2] J.M. Wesselinowa, T. Michael, S. Trimper. In: Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dots / Ed. K.D. Sattler. CRC Press, 2010. P. 3–1.
- [3] D. Yadlovker, S. Berger. Phys. Rev. B **71**, 184112 (2005).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ **49**, 751 (2007).
- [5] Ch.R. Martin. Science **266**, 1961 (1994).
- [6] M. Steinhart, Ch. Liang, G.W. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai. Chem. Mater **19**, 2383 (2007).
- [7] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. ФТТ **51**, 1430 (2009).
- [8] S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, C. Tien. Ferroelectrics **396**, 3 (2010).
- [9] О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, В.Н. Нечаев, А.В. Висковатых, В.М. Кашкаров, А.Е. Гриднев, В.В. Чернышев. ФТТ **55**, 479 (2013).
- [10] Ch. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov. Phys. Status Solidi B **246**, 10 (2009).
- [11] А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, А.А. Антонов. ФТТ **59**, 1759 (2017).
- [12] M. Maeda, M. Takagi, I. Suzuki. J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 267 (2000).
- [13] M.M. Abdel Kader, F. El-Kabbany, H.M. Naguib, W.M. Gamil. Phase Trans. **81**, 29 (2008).
- [14] G.R. Crane. J. Appl. Cryst. **5**, 360 (1972).
- [15] M.H. Brooker, J.G. Shapter. J. Phys. Chem. Solids **50**, 1087 (1989).
- [16] N.R. Ivanov, L.A. Shuvalov, O.A. Chikgladze. Phys. Lett **45A**, 437 (1973).
- [17] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. J. Appl. Phys. **62**, 3339 (1987).
- [18] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, C. Tien, D. Michel. J. Phys.: Condens Matter. **21**, 325902 (2009).
- [19] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. ФТТ **53**, 1146 (2011).
- [20] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. ФТТ **54**, 594 (2012).
- [21] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, М. (1984). 245 с.
- [22] А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова. Изв. РАН. Сер. физ. **80**, 1194 (2016).
- [23] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).
- [24] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang. Solid State Commun. **90**, 329 (1994).
- [25] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. Phys. Rev. B **62**, 11423 (2000).
- [26] P. Sedykh, D. Michel. Phys. Rev. B **79**, 134119 (2009).
- [27] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. Ferroelectrics **350**, 75 (2007).
- [28] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная. ФТТ **52**, 572 (2010).
- [29] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / Пер. с англ. под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. Мир, М. (1981). 736 с.
- [30] В.И. Марченко. Письма в ЖЭТФ **33**, 397 (1981).
- [31] V.A. Shchukin, D. Bimberg. Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).
- [32] A.N. Morozovska, M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev. Phys. Rev. B **76**, 014102 (2007).
- [33] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Physica B **387**, 358 (2007).