

УДК 537.226.

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В ПОРАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ

© 2014 Т.А. Меределина, С.В. Барышников

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 01.07.2014

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы для объемных сегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков в порах металлических матриц (2-20 мкм). Показано, что для  $KNO_3$  в матрице наблюдаются сдвиг фазовых переходов и расширение области существования сегнетоэлектрической фазы до 34 °C. Для  $NaNO_2$  температура фазового перехода снижается на  $\Delta T \approx 2$  °C. Для  $TGS$  в металлической матрице изменение температуры перехода не наблюдалось. Результаты обсуждаются в рамках теории Ландау-Гинзбурга.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, фазовый переход, калориметрия.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Структуры на основе упорядоченных матриц, заполненных сегнетоэлектриком, могут использоваться для изготовления различных элементов микро- и наноэлектроники [1, 2]. Нарушение структуры в сегнетоэлектрических материалах ведёт к неоднородному распределению спонтанной поляризации, являющейся основным параметром в теории Ландау-Гинзбурга. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют взаимодействия частиц со стенками матрицы и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в порах могут значительно отличаться от характеристик соответствующих объемных материалов.

Исследование свойств сегнетоэлектриков в силикатных матрицах диэлектрическими и калориметрическими методами посвящен ряд работ:  $KNO_3$  [3, 4],  $NaNO_2$  [5],  $TGS$  [6]. Сообщалось о расширении температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы для частиц  $KNO_3$  в пористых стеклах [3], а также в тонких пленках  $KNO_3$  [7]. Основными причинами изменения свойств частиц в наноразмерных матрицах указываются: влияние размерных эффектов, взаимодействие со стенками пор и дипольно-дипольное взаимодействие между частицами [8].

Интерес к металлическим матрицам обусловлен тем, что в проводящих матрицах исключается электрическое взаимодействие между отдельными полярными частицами и электрическое

поле отдельных частиц экранировано, что ведет к изменению свободной энергии системы. В данной работе приводятся результаты исследования сегнетоэлектрических фазовых переходов в  $KNO_3$ ,  $NaNO_2$  и  $TGS$  в матрицах из пористого тантала методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [9].

### 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нитрат калия при комнатной температуре имеет ромбическую структуру (пространственная группа  $Pm\bar{3}n$ ). Этую фазу часто обозначают как фазу II. При нагреве около 128 °C происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру  $R\bar{3} m$ . При охлаждении после прогрева выше 170 °C нитрат калия переходит из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией  $R\bar{3}m$  и только при дальнейшем охлаждении – в фазу II. Фаза III существует в температурном интервале от 124 °C до 110 °C и является сегнетоэлектрической с  $P_s \approx 12$  мКл/см<sup>2</sup> [10].

Нитрит натрия при комнатной температуре является сегнетоэлектриком со структурой, принадлежащей к объемно-центрированной ромбической группе. При  $T_o \approx 163$  °C происходит сегнетоэлектрический фазовый переход, связанный с увеличением вероятности нахождения атомов азота справа или слева от плоскости симметрии  $xz$ . Эта плоскость перестает быть плоскостью симметрии, и симметрия кристалла понижается до полярной группы  $mm2$ , вдоль оси  $y$  возникает спонтанная поляризация. Частичное упорядочение групп  $NO_2$  сопровождается смещением атомов натрия вдоль оси  $y$ , дающим значительный вклад в спонтанную поляризацию (при  $T=100$  °C  $P_s \approx 8$  мКл/см<sup>2</sup>). Особенность нитрита натрия

Меределина Татьяна Александровна, аспирантка кафедры физики. E-mail: biofirm@mail.ru

Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики.

E-mail: svbar2003@list.ru

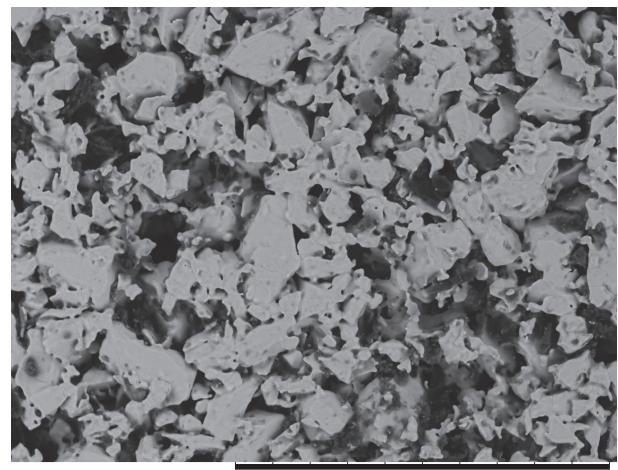
заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около  $1 \div 1,5^{\circ}\text{C}$  [11].

**Триглицинсульфат (TGS)** представляет собой классический сегнетоэлектрик с фазовым переходом второго рода. Выше температуры Кюри ( $T_c = 49^{\circ}\text{C}$ ) кристалл TGS имеет моноклинную симметрию и принадлежит к центросимметричному классу  $2/m$ . Ниже  $T_c$  кристалл принадлежит к полярной точечной группе 2 моноклинной системы (зеркальная плоскость исчезает). Полярная ось лежит вдоль моноклинной оси 2-го порядка. Одна элементарная ячейка кристалла TGS содержит более 100 атомов. Структура TGS сложна и представляет собой сетку молекул глицина  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$  и тетраэдров  $\text{SO}_4$ , связанных между собой водородными связями [12].

В качестве пористых матриц использовались объемно-пористые аноды от жидкостных tantalовых электролитических конденсаторов (ЭТО), которые предварительно тщательно промывались. Средний размер пор определялся методом электронной микроскопии и составлял  $2 \div 20 \mu\text{m}$  (рис. 1).

Для нитрата калия и нитрита натрия внедрение в матрицу осуществлялось из расплава, для чего кювета с сегнетоэлектриком прогревалась до температуры выше температуры плавления и предварительно прогретая матрица помещалась в расплав на 30 мин. Температура плавления  $\text{KNO}_3 - 334^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NaNO}_2 - 271^{\circ}\text{C}$ . Для образцов TGS в связи с тем, что при нагревании выше  $110^{\circ}\text{C}$  это вещество разлагается, внедрение осуществлялось из насыщенного водного раствора.

При исследовании сегнетоэлектриков в металлических матрицах нельзя пользоваться электрическими методами, поэтому был использован калориметрический метод. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) яв-



TM-1000\_1298 2012.10.09 D2.0 200 μm

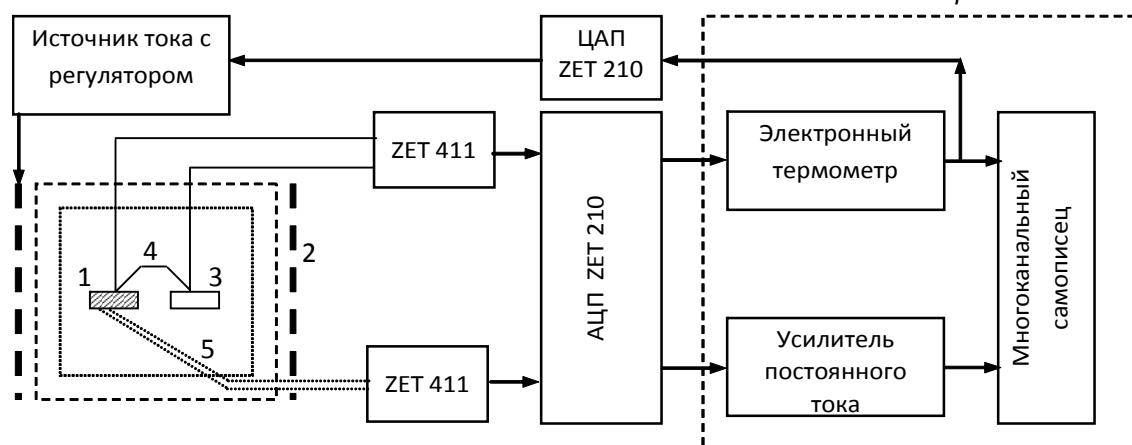
**Рис. 1.** Фотография поверхности tantalовой матрицы, полученная с помощью электронного микроскопа *Hitachi TM-1000*

ляется наиболее чувствительным способом определения величины изобарной теплоёмкости вещества в широком температурном диапазоне и позволяет определять не только температуру фазового перехода, но и степень его размытости. В методе ДСК имеются две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другой находится эталонный образец. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между исследуемым и эталонным образцами.

Экспериментальная установка (см. рис. 2) позволяла проводить измерения в температурном интервале от 20 до  $300^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагрева-охлаждения составляла 2 град/мин, разрешение – порядка 5 мкВт. Измерения осуществлялись в автоматическом режиме с записью на компьютер с интервалом в 1 с. Температура образца фиксировалась с точностью 0,1 град.

Данная измерительная система позволяет в автоматизированном режиме осуществлять сбор

*Компьютер и ZETLab*



**Рис. 2.** Схема измерительной системы ДСК:

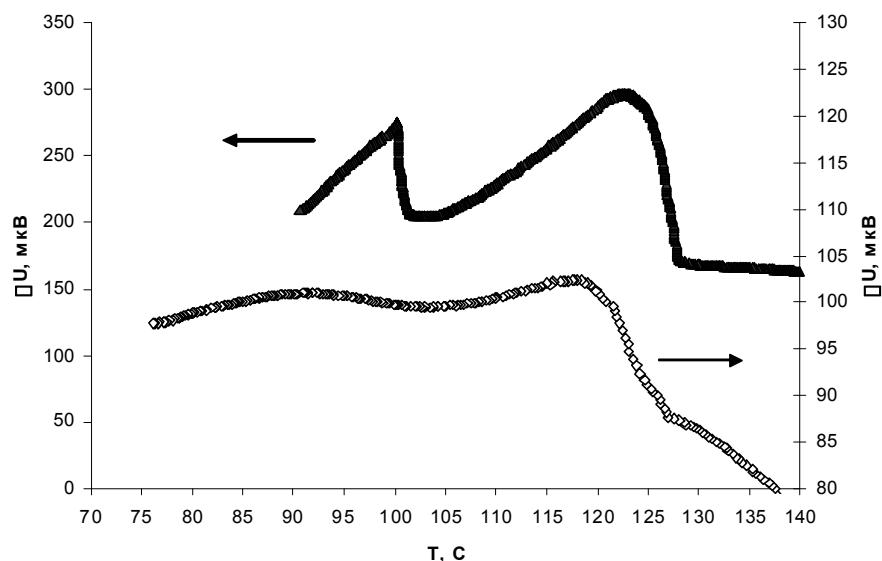
1 – исследуемый образец, 2 – терmostат, 3 – эталонный образец, 4 – дифференциальная термопара, 5 – термопара для контроля температуры образца

данных, скоростную оцифровку усиленного сигнала и его дальнейшую программную обработку в среде *ZetLab*. *ZET 210* – модуль АЦП/ЦАП (с частотой дискретизации до 400 кГц) функционирует в режиме непрерывного ввода/вывода аналоговых и цифровых сигналов в память ПЭВМ. *ZET 411* – предварительный усилитель, предназначенный для повышения чувствительности сигнала термопары. Коэффициенты усиления (КУ) – фиксированные 10, 100 или 1000. Для усиления сигнала дифференциальной термоэдс также использовался усилитель *ZET 411*, что позволяло фиксировать разность температур исследуемого и эталонного образцов  $\Delta T \leq 0,01^\circ\text{C}$ .

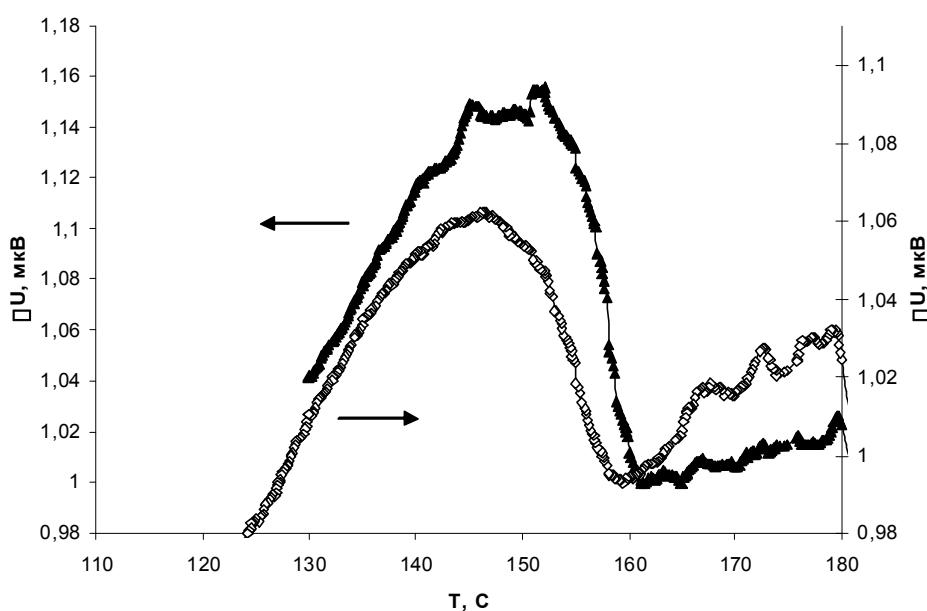
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерений поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в матрице из пористого тантала методом сканирующей калориметрии при охлаждении после первого прогрева образцов до температуры 180 °С приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, пики теплоёмкости для поликристаллического образца соответствуют температурам фазового перехода, известным по литературным данным [10]. Металлическая матрица слабо влияет на температуру фазового перехода I → III и в значительно большей степени оказывается на переходе III → II, приводя к по-



**Рис. 3.** Изменения сигнала ДСК для поликристаллического  $KNO_3$  ( $\blacktriangle$ ) и  $KNO_3$  в порах ( $\diamond$ ) металлической матрицы



**Рис. 4.** Температурная зависимость термоэдс для объемного ( $\blacktriangle$ ) и внедренного в матрицу ( $\diamond$ )  $NaNO_2$

нижению температуры перехода и его размытию.

Результаты калориметрических исследований для образцов поликристаллического объемного  $NaNO_2$  и  $NaNO_2$  в металлической пористой матрице показаны на рис. 4. Из представленных графиков следует, что для  $NaNO_2$  в матрице наблюдается некоторый сдвиг температуры фазового перехода в область более низких температур  $\Delta T \sim 2^\circ C$ .

Температурный ход термоэдс для объемного  $TGS$  и  $TGS$  в tantalовой проводящей матрице представлен на рис. 5.

Как следует из графиков, пики термоэдс для поликристаллического  $TGS$  и  $TGS$ , внедренного в проводящую матрицу, совпадают с точностью до  $0,5^\circ C$ . Следовательно, на настоящий момент нельзя сказать, что температура фазового перехода для  $TGS$  существенно зависит от того, объемный сегнетоэлектрик или внедренный в матрицу.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние проводимости на сегнетоэлектрические свойства кристаллов рассматривалось в работах [13-17]. Наличие свободных носителей заряда приводит к изменениям температуры Кюри, температурного гистерезиса, спонтанной поляризации, спонтанной деформации диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. В [14] было показано, что добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна  $nE_g(P)$ , где  $n$  – концентрация, а  $E_g$  – ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия кристалла записывается в виде

$$F = F_o + \alpha P^2 + (\beta/2)P^4 + \dots + nE_g(P). \quad (1)$$

Это ведет к снижению температуры перехода на величину

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (2)$$

где  $\Delta E_g$  – изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе первого рода,  $C$  – константа Кюри – Вейсса.

При микроскопическом подходе полагают, что поле каждого иона независимо экранируется носителями. В терминах теории Гинзбурга-Андерсона-Кокрана это приводит к уменьшению лоренцевского поля (а также макроскопического поля) и соответственно сдвигает температуру, при которой частота поперечной оптической моды колебаний обращается в нуль. Расчет температурной зависимости  $\omega_{ro}$  с учетом экранирования был выполнен в ряде работ [15-17].

В случае сегнетоэлектрических композитов, состоящих из полярных частиц, необходимо учесть электрические взаимодействия между отдельными частицами. В этом случае, свободная энергия системы сегнетоэлектрических частиц будет включать суммы энергий системы частиц и энергии диполь-дипольного взаимодействия между частицами  $\Delta F_{dd}$ , которая имеет вид [8]:

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

где  $V_i$ ,  $V_j$  и  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{p}_j$  – объемы и поляризация частиц сегнетоэлектрика, соответственно,  $r_{ij}$  – является экстраполяционной длиной, которая определяется распределением частиц в образце.

Учет  $\Delta F_{dd}$  ведет к тому, что температура фазового перехода системы связанных частиц  $\tilde{T}_o$  по сравнению с температурой фазового перехода в изотропных образцах  $T_o$  будет определяться соотношением

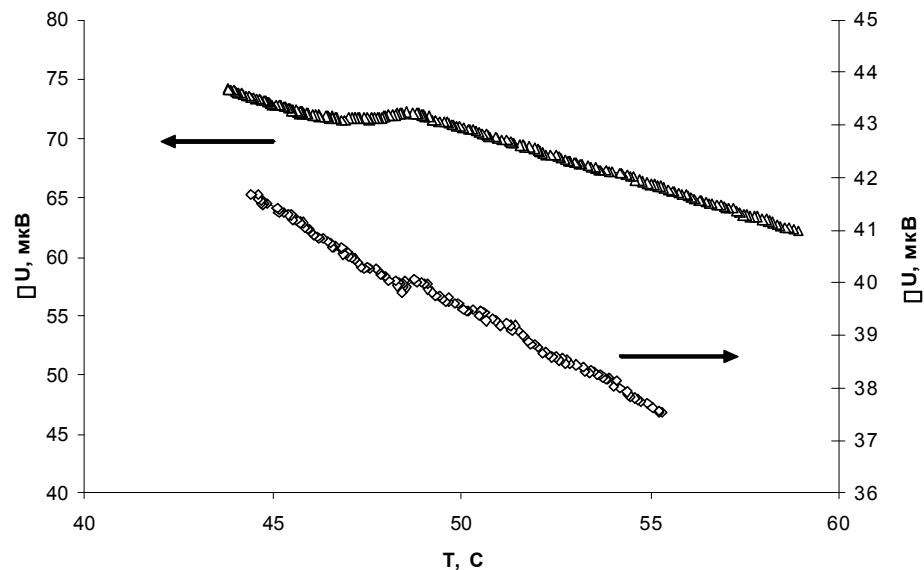


Рис. 5. Температурная зависимость термоэдс для объемного ( $\Delta$ ) и внедренного в матрицу ( $\diamond$ )  $TGS$

$$\tilde{T}_o = T_o + \frac{1}{\alpha_o} \Delta F_{dd}, \quad (4)$$

Энергия диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta F_{dd}$  в зависимости от расположения и ориентации дипольных моментов частиц может иметь как положительный, так и отрицательный знак. В металлической матрице диполь-дипольным взаимодействием  $\Delta F_{dd}$  можно пренебречь.

Однако как для металлических, как и для диэлектрических матриц надо учитывать другие взаимодействия. Микро- и особенно нанокомпозиты обладают развитой сетью внутренних границ раздела, градиентов напряжений и химических потенциалов между частицами и стенками матрицы, которые приводят к процессам межфазного взаимодействия в системе. Это обусловлено тем, что на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных сил. Для учета поверхностных явлений в свободную энергию необходимо добавить слагаемое  $\Delta F_s$ , учитывающее поверхностный вклад

$$\Delta F_s = \sum_i \int \sigma_i dS_i + \sum_i \int \mu_i dN_i + \sum_i \int \varphi_i \delta_i dS_i,$$

где  $\sigma_i$  – поверхностное натяжение,  $S_i$  – площадь поверхности частицы,  $\mu_i$ ,  $N_i$  – химический потенциал и число частиц в системе  $i$ -го компонента,  $\varphi_i$  – электрический потенциал,  $\delta_i$  – плотность поверхностного заряда.

Слагаемое  $\Delta F_s$  дает большой вклад в свободную энергию систем с высокоразвитой поверхностью межфазных границ. Образование на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или экранирования спонтанной поляризации, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил приводит к появлению электрических поверхностных явлений: поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала и т.д. Эти причины уменьшают эффективное электрическое поле в частицах, что может приводить к изменению спонтанной поляризации и сдвигу фазовых переходов.

Учитывая, что механические напряжения и зажатие частиц в порах для исследуемых сегнетоэлектриков должны приводить к повышению температуры Кюри [18], единственным механизмом влияния на свойства сегнетоэлектрических частиц в металлических матрицах является экранирование спонтанной поляризации, и образование двойного слоя на границе раздела.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы

для объемных сегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков в порах металлических матриц (2-20 мкм). Как показали исследования, для частиц ионных кристаллов  $KNO_3$  и  $NaNO_2$  в матрице наблюдается понижение температуры фазовых переходов, подобно тому, как это происходит в сегнетоэлектриках-полупроводниках. Полученные результаты можно объяснить экранированием спонтанной поляризации за счет образования двойного слоя на границе раздела сегнетоэлектрик-металл. Отсутствие сдвига температуры фазового перехода для  $TGS$  может быть связано с тем, что это молекулярный кристалл с очень слабой проводимостью и меньшей по сравнению с  $KNO_3$  и  $NaNO_2$  спонтанной поляризацией (при  $T = 20^\circ C$  она составляет  $\approx 2,8$  мКл/см $^2$ ).

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2014/424).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferroelectrics – Material Aspects. / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. 518 p. URL: <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects> (дата обращения 4.06.2014).
2. Ferroelectrics – Applications / Edited by Mickaël Lallart. – Publisher: InTech, 2011. 250 p. URL: <http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-applications> (дата обращения 4.06.2014).
3. Ferroelectric phase transitions in  $KNO_3$  embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Ciżman, J. Polańska // J. Non-cryst. Solids. 2007. V.353. P. 4457-4461.
4. Диэлектрические и калориметрические исследования  $KNO_3$  в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, Д. Michel // ФТТ. 2012. Т.54. №3. С. 594-599.
5. Ferroelectricity and gradual melting in  $NaNO_2$  particles confined within porous alumina / C. Tien, E. V. Charnaya, D. Yu. Podorozhkin, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov // Physica Status Solidi b. 2009. V.246. №10. P. 2346-2351.
6. Исследование ТГС в наноразмерных силикатных матрицах методом нелинейной диэлектрической спектроскопии / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т.75. №8. С. 1174-1176.
7. Scott J.F., Araujo C.A. Ferroelectric memories // Science. 1989. V.246. P. 1400-1405.
8. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles / E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee // Ferroelectrics. 2007. V.350, №1. P. 75-80.
9. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М.: Лаборатория химического факультета МГУ. 2009. 42 с.
10. Chen A., Chernow A. Nature of ferroelectricity in  $KNO_3$  // Phys. Rev. 1967. V.154, №2. P. 493-505.
11. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. М.: Наука, 1971. 476 с.
12. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы [перевод на русский под редакцией Л.А. Шувалова]. М.: Мир, 1965. 555 с.

13. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1974. 295 с.
14. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики–полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
15. Hallers J.J., Caspers W.T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature // Phys. St. Sol. 1969. V.36. №2. P.587-592.
16. Trunov N.N., Bursian E.V. The influence of charge carriers on the transversal mode in ferroelectrics // Phys. Stas. Sol. (b). 1974. V.65. P. K129-K130.
17. Natterman Th. On the influence of screening on the ferroelectric Curie Point //Phys. Stas. Sol. (b). 1972. V.51. №1. P.395-405.
18. Блинц Р., Жеки Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики [перевод с английского под редакцией Л.А. Шувалова]. М.: Мир, 1975. 398 с.

## CALORIMETRIC STUDIES OF FERROELECTRICS IN THE PORES OF THE METAL MATRIX

© 2014 T.A. Meredelina, S.V. Baryshnikov

Blagoveshchensk State Pedagogical University

Phase transitions in bulk ferroelectrics and ferroelectrics in the pores of the metal matrix (2-20 microns) were studied with the method of differential scanning calorimetry. It is shown that a shift of phase transitions and extension of the existence of the ferroelectric phase to 34 °C are observed in  $\text{KNO}_3$  in the matrix. The phase transition temperature lowers by 2 °C for  $\text{NaNO}_2$ . The transition temperature change in TGS in a metal matrix was not observed. The results are discussed within the framework of the Landau-Ginsburg theory.  
*Keywords:* ferroelectric phase transition, calorimetric.

---

Meredelina Tatiana, Post-Graduate Student at the Physics Department. E-mail: biofirm@mail.ru  
Sergey Baryshnikov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Physics Department.  
E-mail: svbar2003@list.ru