

DOI: 10.18721/JPM.11201

УДК 537.226.33.

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В ИОДАТЕ АММОНИЯ, ВНЕДРЕННОГО
В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ****Т.А. Меределина¹, Е.В. Стукова², С.В. Барышников¹,
А.Ю. Милинский¹**¹ Благовещенский государственный педагогический университет,
г. Благовещенск, Российская Федерация;² Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Российская Федерация;

Исследованы температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента гармоник γ композитных материалов, полученных путем внедрения сегнетоэлектрика NH_4IO_3 в матрицы пористого оксида алюминия Al_2O_3 с диаметром пор 60 нм. Обнаружено, что фазовый переход размывается и температура Кюри смещается в область низких температур $T \approx 25$ К. Полученные результаты обсуждаются в рамках теории Ландау – Гинзбурга.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик; диэлектрическая проницаемость; нанокompозит; фазовый переход

Ссылка при цитировании: Меределина Т.А., Стукова Е.В., Барышников С.В., Милинский А.Ю. Сегнетоэлектрический фазовый переход в иодате аммония, внедренного в пористую матрицу оксида алюминия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 2. С. 9 – 15. DOI: 10.18721/JPM.11201

**THE FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN THE AMMONIUM IODATE
EMBEDDED INTO THE ALUMINA POROUS MATRIX****T.A. Meredelina¹, E.V. Stukova², S.V. Baryshnikov¹, A.Yu. Milinskiy¹**¹ Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, Russian Federation;² Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation

The temperature dependences of the linear permittivity ϵ' and the harmonic coefficient γ of composite materials obtained by embedding the ferroelectric NH_4IO_3 into the porous alumina (Al_2O_3) matrix with a pore diameter of 60 nm have been studied. It was found out that the phase transition was diffused and the Curie temperature shifted to a low-temperature region $T \sim 25$ K. The results obtained were interpreted within the framework of the phenomenological Landau theory and the Ising model. On the basis of these theoretical descriptions, it was shown that the phase transition temperature in a nanocomposite was consequence of dimensional effects. At the same time, the electrical interaction between particles in adjacent pores does not play an important role, due to the low spontaneous polarization of ammonium iodate and significant distances between neighboring pores.

Key words: ferroelectric; dielectric permittivity; nanocomposite; phase transition

Citation: T.A. Meredelina, E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, The ferroelectric phase transition in the ammonium iodate embedded into the alumina porous matrix, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11 (2) (2018) 9 – 15. DOI: 10.18721/JPM.11201

Введение

В настоящее время значительный интерес представляют исследования диэлектрических свойств нанокompозитов на основе пористых матриц с сегнетоэлектрическим наполнением. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Наибольшее число публикаций относится к нанокompозитам с введенными в поры нитритом натрия, сегнетовой солью, нитратом калия и триглицинсульфатом (см. работы [1 – 3] и ссылки в них). Выявление закономерностей изменения свойств сегнетоэлектрической компоненты нанокompозитов является важной задачей современной физики низкоразмерных систем и твердотельной электроники.

В настоящей работе приводятся результаты диэлектрических исследований нанокompозитов на основе иодата аммония, внедренного в пористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 .

Образцы и методика эксперимента

Иодат аммония NH_4IO_3 (аммониевая соль иодноватой кислоты) – это бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Сегнетоэлектрические свойства иодата аммония были открыты японскими учеными Ока, Мицуи, Широиси и Савада в 1976 году [4]. При температуре свыше 393 К иодат аммония находится в кубической α -фазе. Ниже этой температуры кристалл переходит в орторомбическую пьезоэлектрическую β -фазу ($Pc2_1n$) с постоянными решетки $a = 6,426 \text{ \AA}$, $b = 9,104 \text{ \AA}$, $c = 6,466 \text{ \AA}$. При дальнейшем понижении температуры, в области около 358 К, происходит трансформация в сегнетоэлектрическую γ -фазу ($Pm2_1b$), которая тоже является орторомбической, с постоянными решетки $a = 6,413 \text{ \AA}$, $b = 9,156 \text{ \AA}$, $c = 6,411 \text{ \AA}$. Структурная трансформация вблизи 358 К между неполярной пьезоэлектрической β -фазой и

сегнетоэлектрической γ -фазой обусловлена изменением наклона октаэдров IO_6^- в перовскитоподобной структуре. В то же время происходят небольшие смещения иона аммония NH_4^+ вдоль полярной оси b и возникновение спонтанной поляризации (при комнатной температуре модуль вектора спонтанной поляризации $P_s \approx 1,8 \text{ мкКл/см}^2$). Хотя пространственная группа высокотемпературной β -фазы является полярной, дипольный момент ячейки равен нулю. Фазовый переход относится к переходу первого рода с аномалиями диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант.

В эксперименте использовались пористые анодированные оксидные пленки Al_2O_3 с размером ячейки 125 нм и диаметром пор 60 нм. Глубина пор составляла примерно 50 мкм. Пленки оксида алюминия были изготовлены фирмой «TopMembranes Technology» методом двустадийного электрохимического анодирования алюминия в водном растворе щавелевой кислоты при напряжении 35 В. Структура пленки представлена на рис. 1. Заполнение пористой пленки иодатом аммония проводилось из насыщенного водного раствора под вакуумом при температуре 353 – 363 К. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы NH_4IO_3 . После десятикратного повторения описанной процедуры поры заполнялись и в них образовывались наностержни NH_4IO_3 . Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла около 60 %. Для удаления оставшейся воды использовалась вакуумная сушка.

Линейные диэлектрические свойства образцов определяли с помощью цифрового измерителя импеданса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц. Установка для исследования гармоник включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Напряженность поля составляла примерно 750 В/см для объем-

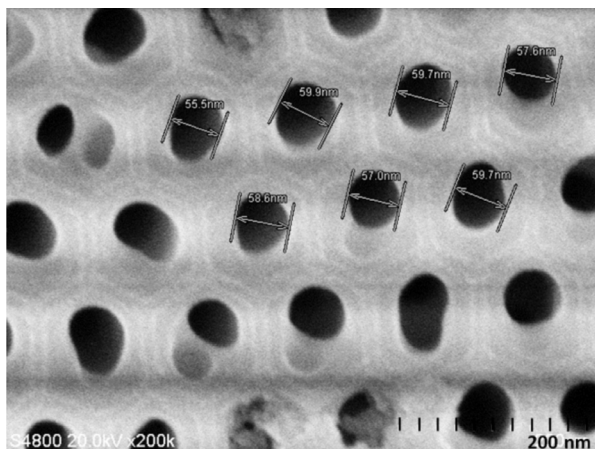


Рис. 1. Морфология поверхности пленки Al_2O_3 с размерами пор 60 нм, полученная с помощью электронного микроскопа

ного образца и 500 В/см для пленки оксида алюминия, заполненной иодатом аммония. 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 регистрировались амплитуды второй ($U_{2\omega}$) и третьей ($U_{3\omega}$) гармоник. Коэффициент гармоник γ рассчитывался по формуле

$$\gamma = \frac{\sqrt{U_{2\omega}^2 + U_{3\omega}^2}}{U_{\omega}^2}.$$

Более подробно методика нелинейных измерений описана в работе [5].

Измерения проводились в температурном интервале 80 – 500 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. Электроды наносились на образцы с помощью серебряной пасты.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для объемного

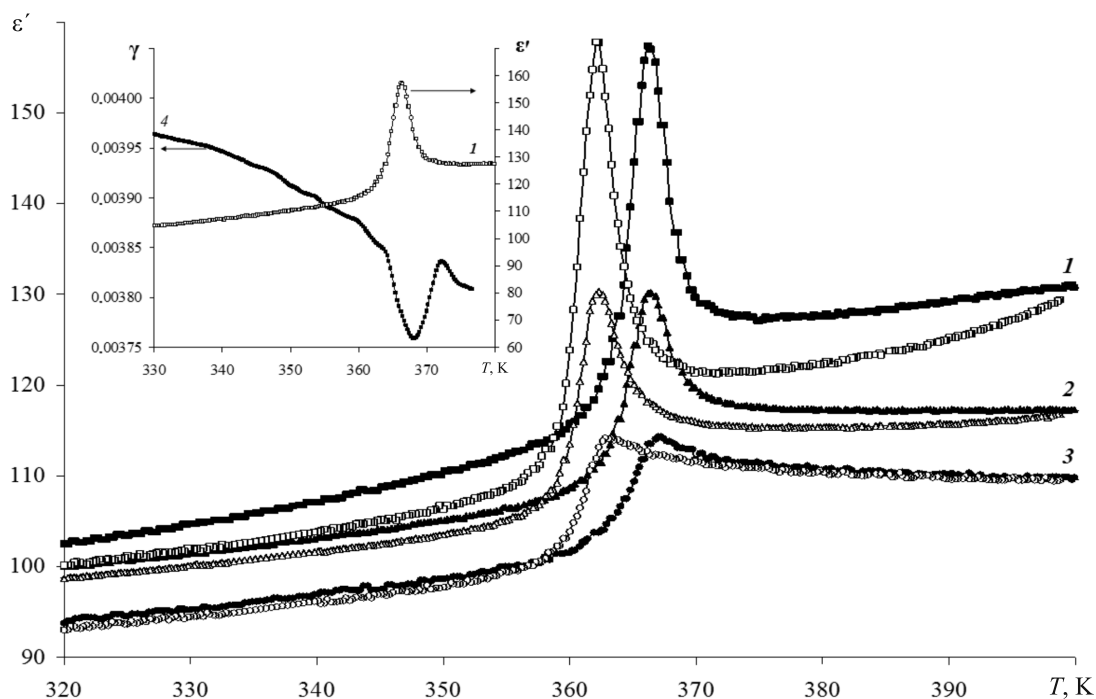


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости объемного NH_4IO_3 на разных частотах, кГц: 1 (кривая 1), 100 (2), 1000 (3); получены при нагреве (затусованные символы) и охлаждении (пустые символы) образцов. На вставке представлены зависимости $\epsilon'(T)$ (1) и $\gamma(T)$ (2) на частоте 1 кГц

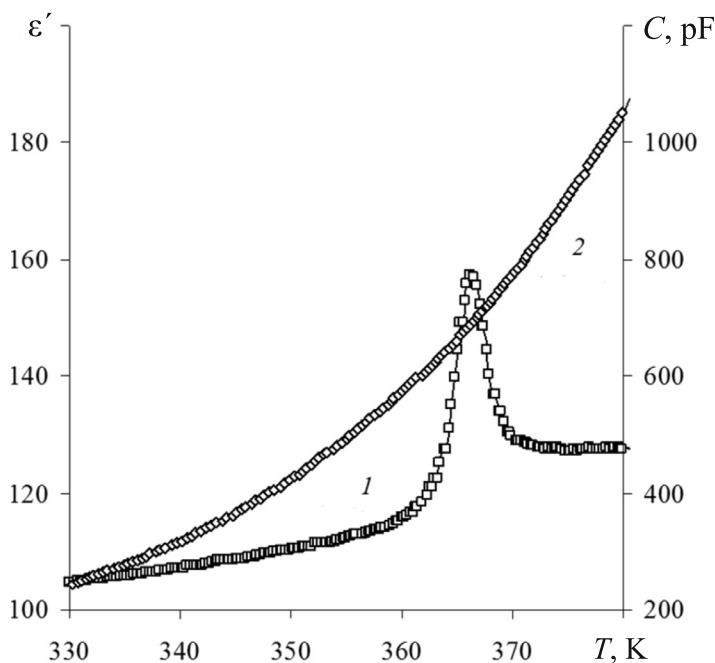


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и емкости (2) композита $\text{NH}_4\text{IO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ на частоте 1кГц, полученные при охлаждении образца

иодата аммония показала наличие низкочастотной дисперсии (рис. 2). На вставке рис. 2 отчетливо видно, что для объемного иодата аммония температурные точки фазового перехода, определенные из зависимостей $\varepsilon'(T)$ и $\gamma(T)$, совпадают. Следует учитывать, что в точке Кюри диэлектрическая проницаемость достигает максимума, в то время как значение коэффициента гармоник минимально.

Для композита $\text{NH}_4\text{IO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3) из зависимости $\varepsilon'(T)$ также следует, что с увеличением частоты происходит снижение диэлектрической проницаемости, но аномалий в поведении указанной зависимости в области температуры Кюри для NH_4IO_3 не наблюдается.

Однако исследования, проведенные методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, указывают на наличие аномалии в районе 343 К, что говорит о наличии фазового перехода в иодате аммония NH_4IO_3 в нанопорах диаметром 60 нм. На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициента гармоник для объемного образца и композита $\text{NH}_4\text{IO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, из ко-

торых следует размытие фазового перехода и смещение температуры Кюри в область низких температур на $\Delta T \approx 25$ К.

Понижение температуры фазового перехода в иодате аммония, введенного в поры оксида алюминия, согласуется с выводами теоретических моделей, разработанных на основе феноменологической теории Ландау и модели Изинга [6 – 8]. Эти модели предсказывают, что температура структурного фазового перехода для малых изолированных частиц сферической или цилиндрической формы смещается в глубь сегнетоэлектрической фазы при уменьшении размера частиц. Выводы этих моделей были экспериментально подтверждены также для отдельных малых частиц сегнетоэлектриков типа титаната бария (см. работу [9] и ссылки в ней). Как показал теоретический анализ [10], электрическое по природе взаимодействие между сегнетоэлектрическими частицами в порах может значительно ослаблять влияние размерных эффектов. Кроме того, для малых частиц в пористых матрицах определенную роль может играть взаимодействие со стенками пор, приводя

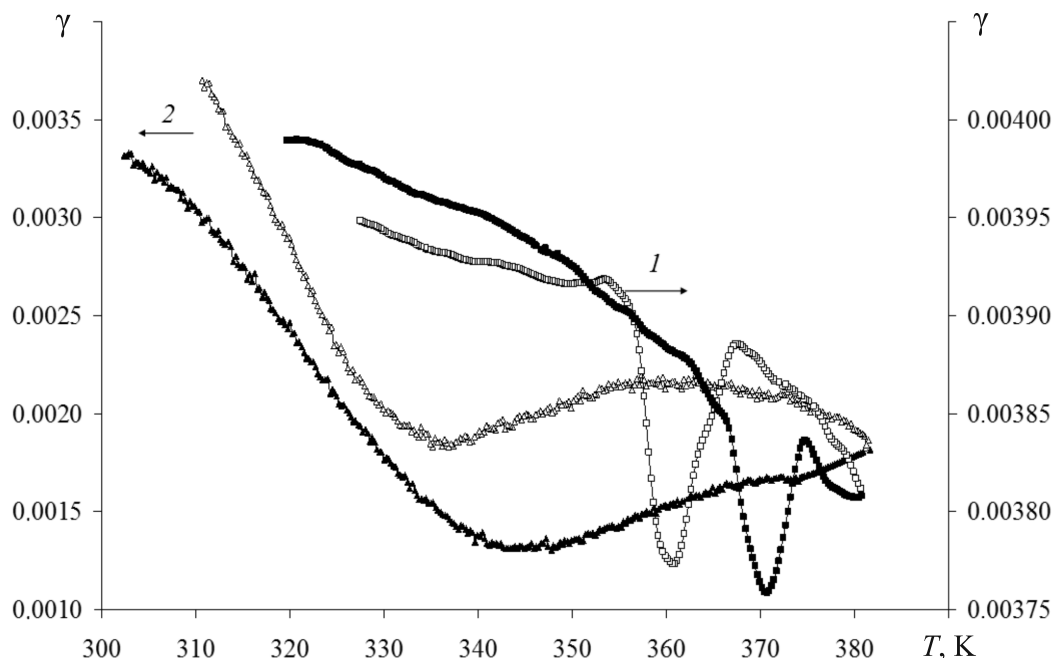


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента гармоник для объемного образца NH_4IO_3 (1) и композита $\text{NH}_4\text{IO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2); получены при нагреве (затушеванные символы) и охлаждении (пустые символы)

к изменению знака смещения фазового перехода [11]. Значительное понижение температуры сегнетоэлектрического перехода в иодате аммония, расположенного в порах оксида алюминия, свидетельствует о преобладании размерных эффектов для такого нанокompозита. Электрическое же взаимодействие между частицами в соседних порах не играет существенной роли, в связи с малой величиной спонтанной поляризации иодата аммония и значительными расстояниями между соседними порами.

Вопрос о размытии фазового перехода в сегнетоэлектриках, помещенных в наноразмерные матрицы, не является новым, он ставился в теоретическом плане ранее в ряде работ [12, 13]. Среди причин, которые могут привести к этому эффекту, можно назвать неоднородное распределение деформации частиц в порах и величины эффективного внутреннего электрического поля. Подобная картина наблюдается как в объемных разупорядоченных сегнетоэлектрических структурах, так и в твердых

растворах. Переход из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую у этих веществ характеризуется не резким структурным, а постепенным размытым переходом, который наблюдается в широком температурном интервале, обычно именуемым областью Кюри. В пределах области Кюри сегнетоэлектрические свойства, такие как спонтанная поляризация, пьезокоэффициенты, аномалия удельной теплоемкости и другие, меняются постепенно.

Заключение

В настоящей работе обнаружено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в наноструктурированном иодате аммония, находящегося в порах оксида алюминия. Температура фазового перехода понижается на 25 К. Сдвиг фазового перехода в область более низких температур для наноструктурированного иодата аммония согласуется с теоретическими представлениями моделей Ландау и Изинга для изолированных малых частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tien C., Charnaya E.V., Podorozhkin D.Yu., Lee M.K., Baryshnikov S.V. Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina // *Physica Status Solidi (b): Basic Solid State Physics*. 2009. Vol. 246. No. 10. Pp. 2346–2351.
2. Барышников С.В., Милинский А.Ю., Чарная Е.В., Патрушев Ю.В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки MCM-41 // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 12. С. 2439–2443.
3. Милинский А.Ю., Барышников С.В., Антонов А.А. Исследование фазовых переходов сегнетоэлектрика $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ в нанопористых матрицах на основе Al_2O_3 // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 9. С. 1759–1764.
4. Oka T., Mitsui T., Shiroishi Y., Sawada Sh. Ferroelectricity in NH_4IO_3 // *J. Phys. Soc. Japan*. 1976. Vol. 40. No. 3. Pp. 913–914.
5. Милинский А.Ю., Шацкая Ю.А., Антонов А.А., Барышников С.В. Метод нелинейной диэлектрической спектроскопии для исследования сегнетоэлектриков в случае сильных полей // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2014. Т. 16. № 4. С. 83–89.
6. Zhong W.L., Wang Y.G., Zhang P.L., Qu B.D. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. No. 2. Pp. 698–703.
7. Wang Y.G., Zhong W.L., Zhang P.L. Size driven phase transition in ferroelectric particles // *Solid State Commun*. 1994. Vol. 90. No. 5. Pp. 329–332.
8. Wang C.L., Xin Y., Wang X.S., Zhang P.L. Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 62. No. 17. Pp. 11423–11427.
9. Shchukin V.A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // *Rev. Mod. Phys*. 1999. Vol. 71. No. 4. Pp. 1125–1171.
10. Charnaya E.V., Pirozerskii A.L., Tien C., Lee M.K. Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 350. No. 1. Pp. 75–80.
11. Sedykh P., Michel D. Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. No. 13. P. 134119.
12. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига: Зинатне, 1976. 216 с.
13. Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 760 с.

Статья поступила в редакцию 09.01.2018, принята к публикации 29.01.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МЕРЕДЕЛИНА Татьяна Александровна — кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

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

СТУКОВА Елена Владимировна — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Амурского государственного университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

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

БАРЫШНИКОВ Сергей Васильевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

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

МИЛИНСКИЙ Алексей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Благовещенского государственного педагогического университета, г. Благовещенск, Российская Федерация.

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



REFERENCES

- [1] C. Tien, E.V. Charnaya, D.Yu. Podorozhkin, et al., Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina, *Physica Status Solidi (b): Basic Solid State Physics*. 246 (10) (2009) 2346–2351.
- [2] S.V. Baryshnikov, A.Yu. Milinskiy, E.V. Charnaya, Y.V. Patrushev, Phase transitions in KNO_3 embedded in MCM-41 films with regular nanopores, *Physics of the Solid State*. 55 (12) (2013) 2566–2570.
- [3] A.Y. Milinskii, S.V. Baryshnikov, A.A. Antonov, Phase transition of $\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$ ferroelectrics in Al_2O_3 -based nanoporous matrices, *Physics of the Solid State*. 59 (9) (2017) 1783–1788.
- [4] T. Oka, T. Mitsui, Y. Shiroishi, Sh. Sawada, Ferroelectricity in NH_4IO_3 , *J. Phys. Soc. Japan*. 40 (3) (1976) 913–914.
- [5] A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, A.A. Antonov, S.V. Baryshnikov, Metod nelineynoy dielektricheskoy spektroskopii dlya issledovaniya segnetoelektrikov v sluchaye silnykh poley [Nonlinear dielectric spectroscopy for studies of ferroelectrics in the high-field region], *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 16 (4) (2014) 83–89.
- [6] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu, Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles, *Phys. Rev. B*. 50 (2) (1994) 698–703.
- [7] Y.G. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang, Size driven phase transition in ferroelectric particles, *Solid State Commun.* 90 (5) (1994) 329–332.
- [8] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, P.L. Zhang, Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising model, *Phys. Rev. B*. 62 (17) (2000) 11423–11427.
- [9] V.A. Shchukin, D. Bimberg, Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 71 (4) (1999) 1125–1171.
- [10] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee, Ferroelectricity in an array of electrically coupled confined small particles, *Ferroelectrics*. 350 (1) (2007) 75–80.
- [11] P. Sedykh, D. Michel, Ferroelectric phase transition in barium titanate nanoparticles, *Phys. Rev. B*. 79 (13) (2009) 134119.
- [12] B.N. Rolov, V.E. Yurkevich, Termodinamika fazovykh perekhodov v segnetoaktivnykh tverdykh rastvorakh [Thermodynamics of phase transitions in ferroelectric solid solutions] Riga, Zinatne, 1976.
- [13] Ya.I. Frenkel, Statisticheskaya fizika [Statistical physics], Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1948.

Received 09.01.2018, accepted 29.01.2018.

THE AUTHORS

MEREDELINA Tatiana A.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

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

biofirm@mail.ru

STUKOVA Elena V.

Amur State University

21 Ignatievskoe HW, Blagoveshchensk, 675027, Russian Federation

lenast@bk.ru

BARYSHNIKOV Sergey V.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

svbar2003@list.ru

MILINSKIY Aleksey Yu.

Blagoveshchensk State Pedagogical University

104 Lenina St., Blagoveshchensk, 675000, Russian Federation

a.milinskiy@mail.ru