

## Влияние геометрии сетки пор на фазовый переход в сегнетоэлектрике, заполняющем пористую матрицу

© А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, Cheng Tien\*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

\* Department of Physics, National Cheng Kung University,  
71001 Tainan, Taiwan

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2006 г.)

Рассматривается сегнетоэлектрический фазовый переход в системе электрически взаимодействующих малых частиц. При описании размерных эффектов в отдельной частице используется феноменологическая модель Ландау. Связь между частицами сводится к дипольному взаимодействию. Показано, что взаимодействие частиц может приводить к существенному повышению температуры фазового перехода по сравнению с температурой сегнетоэлектрического перехода в отдельной малой частице.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 05-02-04001 и 04-02-16159) и Комитетом по науке Тайваня (грант ОИА 95-21Т-2-017).

PACS: 77.84.Lf, 77.80.Bh

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям физических свойств различных материалов, введенных в пористые матрицы с диаметром пор порядка единиц и десятков нанометров. Условия ограниченной геометрии позволяют получать ансамбли наночастиц, размеры которых в первую очередь определяются размером пор. Такие наноконструкции представляют собой перспективные структуры для различных практических приложений. Кроме того, малые частицы в порах могут рассматриваться как модельные системы, позволяющие изучать влияние размерных эффектов на параметры материалов. При этом ограниченная геометрия создает определенные преимущества, поскольку частицы в порах менее подвержены разрушающему воздействию окружающей среды. Однако следует предположить, что на свойства наночастиц в порах в отличие от изолированных малых частиц должно оказывать существенное влияние взаимодействие частиц со стенками пор и друг с другом из-за связности сетки пор и малой толщины разделяющих поры стенок.

Влияние связности сетки пор, в частности, сказывается на сверхпроводящих свойствах наноконструктов, представляющих собой пористые стекла и опалы, заполненные металлами (см. например, [1,2]). Сверхпроводящие токи охватывают объем, содержащий не одну, а несколько частиц в соседних порах, и за счет этого весь образец может вести себя в магнитном поле как сплошной грязный сверхпроводник второго рода.

Сравнительно недавно были начаты исследования особенностей фазовых переходов для сегнетоэлектриков, введенных в пористые стекла, опалы и молекулярные решетки (см. работы [3–5] и ссылки в них). Эти исследования показали, что температуры фазовых переходов в сегнетоэлектрическом состоянии для наночастиц в порах слабо отличаются от температур сегнетоэлектрических

фазовых переходов в объемных материалах, несмотря на малые размеры пор, по оценкам близкие к критическому размеру изолированной малой частицы, соответствующему снижению температуры перехода до абсолютного нуля [6,7]. Причины слабого влияния размерных эффектов на температуру сегнетоэлектрического перехода в ограниченной геометрии в литературе не обсуждались. Отсутствие заметного смещения сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдалось также для плотной керамики, состоящей из наночастиц титаната бария [8], хотя для изолированных частиц  $\text{BaTiO}_3$  сообщалось о сильном изменении температуры сегнетоэлектрического перехода при уменьшении размеров (см. например, [9,10]). Поскольку сегнетоэлектрическое состояние связано с дальнедействующими электрическими силами, можно предположить, что на свойствах наночастиц в пористых матрицах сказывается взаимодействие частиц в соседних порах. В настоящей работе обсуждается модель сегнетоэлектрического фазового перехода в сетке наночастиц и анализируется зависимость температуры перехода от расстояния между наночастицами.

В литературе для описания сегнетоэлектрического фазового перехода в отдельной малой частице и тонкой пленке широко использовалась феноменологическая модель Ландау, в которой малость размеров частиц учитывалась введением дополнительного, отвечающего поверхностной энергии слагаемого в термодинамическом потенциале и соответствующего граничного условия [6,7,11]. Кроме того, поскольку из-за влияния границ появлялась пространственная неоднородность спонтанной поляризации, в выражение для плотности термодинамического потенциала вводился градиентный член, по форме совпадающий с градиентным членом, учитываемым при анализе флуктуаций параметра порядка. Мы при анализе сегнетоэлектрического фазового

перехода в системе взаимодействующих малых частиц будем использовать результаты, полученные в [6,7]. При этом, поскольку можно предположить, что расстояние между отдельными частицами превышает несколько постоянных решетки, их взаимодействие должно сводиться к диполь-дипольному взаимодействию.

Рассмотрим регулярную сетку одинаковых малых частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Свободная энергия  $i$ -й отдельной частицы, претерпевающей сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода, записывается в виде суммы объемного и поверхностного интегралов [6]

$$F_i = \int \left( \frac{1}{2} A_0 (T - T_C^0) P_i^2 + \frac{1}{4} B P_i^4 + \frac{1}{2} D (\nabla P_i)^2 \right) dV_i + \int \frac{1}{2} D \frac{P_i^2}{\delta} dS_i, \quad (1)$$

где  $\mathbf{P}_i = P_i \boldsymbol{\omega}_i$  — зависящая от координат поляризация,  $\boldsymbol{\omega}_i$  — единичный вектор в направлении поляризации,  $T$  — температура,  $T_C^0$  — температура сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном образце,  $A$ ,  $B$  и  $D$  — положительные феноменологические коэффициенты в разложении Ландау,  $\delta$  — длина экстраполяции, характеризующая скорость уменьшения поляризации на границе образца согласно закону

$$\frac{\partial P}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{P}{\delta},$$

$\mathbf{n}$  — нормаль к поверхности. При записи свободной энергии частицы в форме (1) не рассматривалось влияние полей деполяризации. Некоторым основанием для этого служил тот факт, что поляризационные заряды на поверхности в обычных условиях могут компенсироваться зарядами из окружения. Для частиц в порах также можно предположить, что заряды на их поверхности частично компенсируются зарядами, перетекающими по стенкам пор или в адсорбированной воде.

Учитывая достаточно большое расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й отдельными частицами, оставим в энергии взаимодействия частиц друг с другом только диполь-дипольное взаимодействие

$$F_{ij} = \int dV_i \int dV_j \left[ \frac{(\mathbf{P}_i \mathbf{P}_j)}{\rho_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\rho}_{ij} \mathbf{P}_i)(\boldsymbol{\rho}_{ij} \mathbf{P}_j)}{\rho_{ij}^5} \right] g^2, \quad (2)$$

где  $\boldsymbol{\rho}_{ij}$  — радиус-вектор, соединяющий точки, принадлежащие  $i$ -й и  $j$ -й частицам, коэффициент  $g$  учитывает уменьшение дипольного взаимодействия свободными зарядами, компенсирующими поляризационные заряды на поверхности малых частиц.

Для упрощения расчетов можно, используя результаты анализа, проведенного в [6,7], заменить выражение для свободной энергии отдельной частицы (1) разложением по степеням усредненной по объему частицы

эффективной поляризации  $\mathbf{p}_i$

$$F_i = \left( \frac{1}{2} \alpha p_i^2 + \frac{1}{4} \beta p_i^4 \right) V_0, \quad (3)$$

где  $V_0$  — объем наночастицы, коэффициент  $\alpha$  линейно зависит от температуры  $\alpha = \alpha_0 [T - T_C(V_0)]$ ,  $\alpha_0$  и  $\beta$  — положительные не зависящие от температуры коэффициенты,  $T_C(V_0)$  — температура фазового перехода в отдельной изолированной частице, зависящая от размера и формы малой частицы. Отклонение  $T_C(V_0)$  от значения температуры фазового перехода в бесконечном образце увеличивается при уменьшении размеров частицы. Знак отклонения зависит от знака длины экстраполяции  $\delta$ . Для частицы в вакууме или диэлектрическом окружении  $\delta$  положительна, и температура фазового перехода убывает при уменьшении размеров частицы до некоторого критического размера, при котором температура перехода снижается до абсолютного нуля.

После введения эффективной поляризации диполь-дипольное взаимодействие может быть сведено к взаимодействию точечных диполей, находящихся на расстоянии  $\mathbf{r}_{ij}$  друг от друга:

$$F_{ij} = \left[ \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{p}_j)}{r_{ij}^5} \right] V_0^2 g^2. \quad (4)$$

Тогда свободную энергию системы взаимодействующих частиц можно записать как

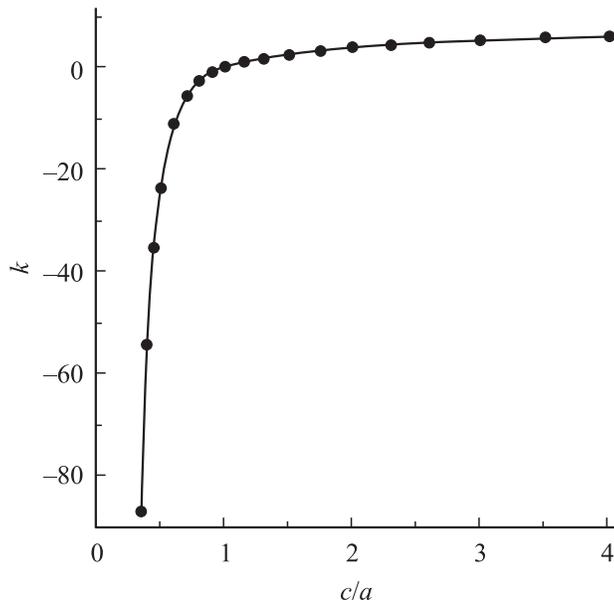
$$F = \sum_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}. \quad (5)$$

В предположении одинаковых частиц и макроскопически большого размера сетки наночастиц задача сводится к рассмотрению свободной энергии одной частицы  $F_1$ , взаимодействующей со всеми остальными частицами ансамбля. Полагая, что поляризация всех частиц одинакова, легко видеть, что свободная энергия одной частицы после суммирования ее взаимодействия со всеми остальными частицами ансамбля дается выражением

$$F_1 = \left( \frac{1}{2} \alpha p^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2, \quad (6)$$

в котором размерный множитель  $K$  определяется взаимным расположением сегнетоэлектрических частиц, причем в зависимости от геометрии сетки малых частиц и возможной ориентации поляризации этот множитель может быть как отрицательным, так и положительным.

Дальнейший анализ и расчет множителя  $K$  можно проводить только для конкретных моделей сетки малых частиц. Рассмотрим в качестве примера ансамбль частиц, образующих примитивную тетрагональную решетку Бравэ с постоянными решетки  $a = b$  и  $c$ . Предположим, что поляризация частиц направлена вдоль  $c$ . Как известно, из-за дальнего действия дипольных сил результат суммирования дипольного взаимодействия зависит от



Зависимость безразмерного коэффициента  $k$  от отношения  $c/a$  для тетрагональной решетки при постоянном значении  $a$ .

формы образца [12]. Принимая в качестве формы образца параллелепипед, образованный одинаковым числом элементарных ячеек в направлении всех трех осей, можно численными методами получить выражение для  $K$  при различных соотношениях постоянных решетки  $a$  и  $c$ . При вычислениях удобнее пользоваться безразмерным параметром  $k = Ka^3$ . График зависимости  $k$  от  $c/a$  при постоянном значении  $a$  показан на рисунке. В частности, для  $a = c$  в соответствии с известным результатом для кубической решетки  $k = 0$ . При  $a > c$  множитель  $k < 0$ , при  $a < c$  он положителен ( $k > 0$ ). Таким образом, при определенной геометрии взаимного расположения частиц относительно направления их возможной поляризации диполь-дипольное взаимодействие приводит к уменьшению свободной энергии, приходящейся на одну частицу. Объединяя первое и третье слагаемые в правой части выражения (6), мы в этом случае сводим влияние дипольного взаимодействия к увеличению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в ансамбле взаимодействующих частиц  $T_C^{\text{eff}}$  по сравнению с температурой фазового перехода в изолированной малой частице:

$$T_C^{\text{eff}} = T_C(V_0) - \frac{2KV_0}{\alpha_0} g^2. \quad (7)$$

В том случае, когда геометрия расположения частиц приводит к возрастанию свободной энергии, приходящейся на одну частицу, температура фазового перехода понижается по сравнению с температурой фазового перехода в изолированной малой частице. Однако следует предположить, что такая ситуация не реализуется, поскольку одинаковое направление поляризации становится энергетически невыгодным. Действительно, даже в рамках модели одинаковых частиц из одноосного

сегнетоэлектрика появляющиеся при фазовом переходе векторы спонтанной поляризации соседних частиц могут быть направлены как параллельно, так и антипараллельно. Численные расчеты показывают, что для тетрагональной сетки пор с  $a < c$  энергетически выгодными оказываются параллельная ориентация векторов поляризации отдельных частиц вдоль направления  $c$  и антипараллельная ориентация векторов поляризации частиц в ближайшем окружении в плоскости, перпендикулярной  $c$ . Аналогичная ситуация для доменной структуры в сегнетоэлектрической сверхрешетке обсуждалась в [13]. Отметим, что для близко расположенных малых частиц приближение точечных диполей при рассмотрении дипольного взаимодействия становится несправедливым. Однако основные выводы, полученные в рамках приближения точечных диполей, не изменятся.

При рассмотрении влияния взаимодействия сегнетоэлектрических частиц между собой на температуру фазового перехода неявно полагалось, что частицы находятся в среде с диэлектрической проницаемостью, равной единице. Учет поляризации материала матрицы прежде всего скажется на величине длины экстраполяции [6].

В общем случае квазирегулярной или нерегулярной сетки наночастиц, соответствующем сегнетоэлектрическим частицам, введенным в поры пористых стекол, синтетических опалов и молекулярных решеток, а также плотной наноструктурированной керамики, в которой векторы спонтанной поляризации могут ориентироваться различным образом (прежде всего из-за хаотичной ориентации кристаллографических осей частиц), следует предположить, что диполь-дипольное взаимодействие между частицами приведет к возникновению энергетически выгодного взаимного расположения векторов спонтанной поляризации отдельных частиц, результатом чего будет повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода.

Выражение (7) можно использовать для оценки температуры фазового перехода в системе взаимодействующих сегнетоэлектрических частиц нитрита натрия в порах молекулярной решетки МСМ-41 [3,4]. Молекулярные решетки представляют собой гексагональную упаковку каналов типа пчелиных сот. Диаметр каналов для матриц, использованных в [3,4], в частности, составлял 3.7 нм, а стенки пор имели толщину от 0.8 до 2.0 нм. Принимая толщину стенок равной 1.5 нм, можно промоделировать сетку частиц в порах гексагональной решетки с расстоянием между частицами в плоскости, перпендикулярной каналам, равным  $a = 5.2$  нм. Для малого размера частиц, отвечающего понижению до нуля температуры фазового перехода в отдельной частице, сдвиг  $-2KV_0g^2/\alpha_0$  должна быть порядка температуры сегнетоэлектрического перехода в объемном нитрите натрия для того, чтобы  $T_C^{\text{eff}}$  была близка к  $T_C^0$  в соответствии с результатами эксперимента. Это условие выполняется, например, в предположении, что  $g^2 = 0.5$ ,  $c/a = 0.7$ , размер частиц вдоль каналов составляет 2.6 нм, а фактор

заполнения пор равен 70%. Для оценок использовалось значение постоянной Кюри  $4\pi/\alpha_0 = 5000$  К [14]. Коэффициент  $k$  при этом равен  $-5.34$  для гексагональной формы образца, повторяющего форму элементарной ячейки гексагональной решетки сетки наночастиц. Полученные параметры модели прекрасно согласуются с параметрами заполненной нитритом натрия пористой матрицы, использованной в [3,4].

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена модель сетки взаимодействующих сегнетоэлектрических частиц и показано, что взаимодействие частиц может приводить к существенному повышению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода по сравнению с температурой перехода в изолированной малой частице.

Авторы благодарят С.А. Киторова за обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [2] C. Tien, C.S. Wur, K.J. Lin, E.V. Charnaya, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **61**, 14 833 (2000).
- [3] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [5] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [6] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [7] B. Jiang, L.A. Bursill. *Phys. Rev. B* **60**, 9978 (1999).
- [8] M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia et al. *Phys. Rev. B* **73**, 064 114 (2006).
- [9] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. *Phys. Rev. B* **70**, 024 107 (2004).
- [10] Y. Drezner, S. Berger. *J. Appl. Phys.* **94**, 6774 (2003).
- [11] E.V. Charnaya, O.S. Pogorelova, C. Tien. *Physica B* **305**, 97 (2001).
- [12] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [13] V.A. Stephanovich, I.A. Luk'yanchuk, M.G. Karkut. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047 601 (2005).
- [14] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995).