

# Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNO}_2\text{—KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах

© С.В. Барышников, Е.В. Чарная\*, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова\*\*,  
Cheng Tien\*\*\*, W. Böhlmann\*\*\*\*, D. Michel\*\*\*\*\*

Благовещенский государственный педагогический университет,  
Благовещенск, Россия

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

\*\* Амурский государственный университет,  
Благовещенск, Россия

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

\*\*\*\* Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig,  
Leipzig, Germany

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 20 октября 2008 г.)

Представлены результаты диэлектрических исследований молекулярных решеток МСМ-41 с размером каналов-пор 37 и 243 Å, заполненных сегнетоэлектриком  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  при  $x = 0, 0.05, 0.10$ . По экспериментальным данным для диэлектрической проницаемости и проводимости композита рассчитаны температурные зависимости проницаемости и проводимости данных твердых растворов в порах. Выявлено возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации  $\text{KNO}_3$  как в объемных образцах, так и в условиях ограниченной геометрии по сравнению с объемными смесями для всех  $x$ . Обсуждаются механизмы исследованных закономерностей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-00189 и 08-02-91950-ННИО).

PACS: 64.70.Nd, 77.80.Bh, 77.22.-d, 77.84.Lf

## 1. Введение

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные для малых частиц, выявили существенные изменения их физических характеристик при уменьшении размеров. Одним из способов получения малых частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. Следует отметить, что заполненные нанопористые матрицы являются перспективными композитными структурами для прикладной физики и промышленности благодаря возможности регулировать размеры и взаимное расположение внедренных частиц при использовании различной геометрии сетки пор. В связи с этим активно исследовались композиты на основе матриц, заполненных металлами, органическими жидкостями, супериониками, жидкими кристаллами и другими веществами (см. [1–4] и ссылки в них).

Сегнетоэлектрические свойства частиц в условиях ограниченной геометрии изучены сравнительно мало. Ряд работ был посвящен исследованию свойств нитрита натрия, внедренного в силикатные нанопористые матрицы, фотонные кристаллы, пористые стекла, а также исследованию сегнетовой соли в молекулярных решетках и в пористой окиси алюминия (см. [5–13] и ссылки в этих работах). В частности, в [5–8] было показано, что при внедрении  $\text{NaNO}_2$  в поры малых размеров

наблюдаются сосуществование в широком температурном диапазоне кристаллической и расплавленной фаз нитрита натрия, незначительные сдвиги сегнетоэлектрического фазового перехода и рост проводимости, при этом возрастание диэлектрической проницаемости композита обусловлено процессами типа релаксации Максвелла–Вагнера. Исследования твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  ( $x = 0, 0.05$  и  $0.1$ ), внедренных в пористые стекла со средним диаметром пор 70 Å, показали [14], что существенного понижения температуры фазового перехода при увеличении доли калия не наблюдается. С ростом содержания калия в области состояния предплавления происходит заметное „ужесточение“ решетки, приводящее к уменьшению диэлектрических потерь.

В настоящей работе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств молекулярных решеток МСМ-41, заполненных смесью  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ , в температурном интервале, охватывающем сегнетоэлектрические фазовые переходы в  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ .

## 2. Эксперимент и образцы

Чистый нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) является сегнетоэлектриком при комнатной температуре со структурой, принадлежащей к объемноцентрированной ромбической группе. Размеры элементарной ячейки по данным рентгеновских исследований [15] при 338 К имеют значения:  $a = 3.5817 \text{ Å}$ ,  $b = 5.5873 \text{ Å}$ ,  $c = 5.3869 \text{ Å}$ ,

$V_c = 107.801 \text{ \AA}^3$ . В сегнетоэлектрической фазе дипольные моменты ионов  $\text{NO}_2$  направлены вдоль оси  $+b$ . При  $T = T_c \approx 436 \text{ K}$  происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. Особенность фазового перехода в нитрите натрия заключается в том, что сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы с орторомбической симметрией несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около  $1\text{--}1.5 \text{ K}$ .

Нитрат калия может существовать в трех фазах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Около комнатной температуры стабильна  $\alpha$ -фаза, обладающая ромбической симметрией с размерами элементарной ячейки [16]  $a = 5.4142 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1654 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.4309 \text{ \AA}$ ,  $V_c = 319.122 \text{ \AA}^3$ . При нагревании вблизи  $403 \text{ K}$   $\alpha$ -фаза переходит в  $\beta$ -фазу, обладающую ромбоэдрической симметрией. При охлаждении  $\beta$ -фаза переходит сначала вблизи  $397 \text{ K}$  в новую  $\gamma$ -фазу (с сегнетоэлектрической тригональной структурой) и лишь затем около  $383 \text{ K}$  в  $\alpha$ -фазу.

Несмотря на структурные различия  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  образуют твердые растворы [17]. Можно предположить, что примесь малых количеств  $\text{KNO}_3$  должна вызывать в кристаллах нитрита натрия локальные искажения, приводящие к изменению диэлектрических свойств и сдвигу фазовых переходов. Диэлектрические свойства смесей  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ , насколько нам известно, ранее не исследовались.

В качестве пористых матриц использовались силикатные мезопористые решетки MCM-41 с размером каналов  $37$  и  $24.3 \text{ \AA}$ . Размер пор определялся методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота. Эти материалы имеют гексагональные каналы типа пчелиных сот [18] с толщиной стенок от  $0.8$  до  $2.0 \text{ nm}$ . Стенки пор MCM-41 имеют аморфную структуру, но на больших масштабах материал обладает дальним порядком, проявляющимся в наличии на спектрах дифракции рентгеновских лучей до шести–восьми узких рефлексов в области малых брэгговских углов. Матрица MCM-41 стабильна при нагревании по крайней мере до  $870 \text{ K}$ .

Для исследования использовались составы  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  с  $x = 0, 0.05, 0.10$ . Внедрение исследуемого состава в поры проводилось из насыщенного водного раствора. Сегнетоэлектрики в соответствующих пропорциях растворялись в дистиллированной воде. Порошок MCM-41 засыпался в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры. После этого смесь высушивалась, и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Из заполненного порошка MCM-41 при давлении  $6000\text{--}7000 \text{ kg/cm}^2$  пресовались образцы в виде таблеток диаметром  $8\text{--}9 \text{ mm}$ .

Для измерения электрических параметров образцов использовались цифровые измерители импеданса LCR-819 на частотах  $10^3\text{--}10^5 \text{ Hz}$  и E7-12 на частоте  $10^6 \text{ Hz}$ . В качестве электродов применялась  $\text{In--Ga}$ -паста. Измерения проводились в широком температурном интервале от  $300$  до  $455 \text{ K}$ . Температурная стабилизация была не хуже  $0.5 \text{ K}$ . Перед измерениями для удаления

адсорбированной воды образцы прогревались до температуры  $400\text{--}410 \text{ K}$ . Для сравнения проводились также исследования соответствующих объемных образцов.

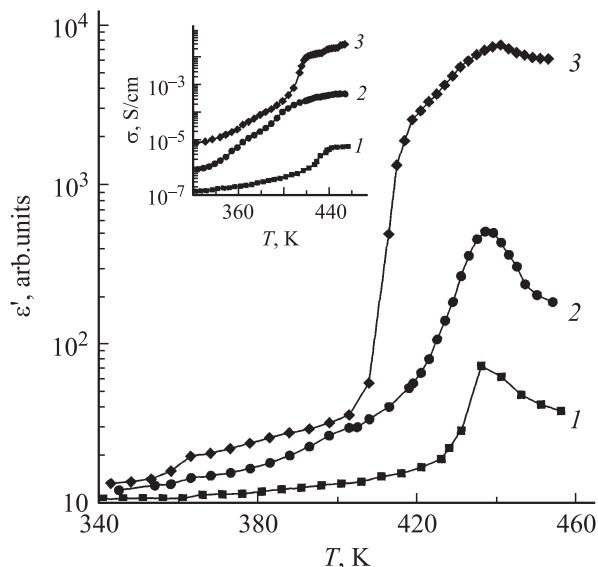
### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Как показали исследования для объемных образцов  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$  на частоте  $1 \text{ kHz}$  присутствуют два пика диэлектрической проницаемости при  $429$  и  $439 \text{ K}$ . На основании положения пиков на температурной шкале следует предположить, что первый из них соответствует переходу сегнетоэлектрическая–несоразмерная фаза, а второй — переходу несоразмерная–параэлектрическая фаза для чистого нитрита натрия. Таким образом, температурный интервал существования несоразмерной фазы в смеси увеличивается при добавлении  $\text{KNO}_3$  до  $\sim 10 \text{ K}$ . С ростом частоты приложенного переменного поля наблюдается значительное уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\text{max}}$  в точке низкотемпературного фазового перехода, а при частотах, превышающих  $10 \text{ kHz}$ , этот переход слабо различим. Аномалия диэлектрической проницаемости около  $439 \text{ K}$  отчетливо проявляется на всех измеряемых частотах. Дисперсия диэлектрических свойств в области  $429 \text{ K}$  может быть связана с медленными релаксационными процессами в области этого фазового перехода. Поскольку диэлектрическая аномалия практически не различима на частотах  $f$  выше  $10 \text{ kHz}$ , время релаксации в районе перехода  $\tau$  должно превышать  $10^{-4} \text{ s}$  в соответствии с условием  $2\pi f\tau \gg 1$ . Такое поведение характерно и для других сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой, где наблюдаются эффекты, свидетельствующие о медленной релаксации [19].

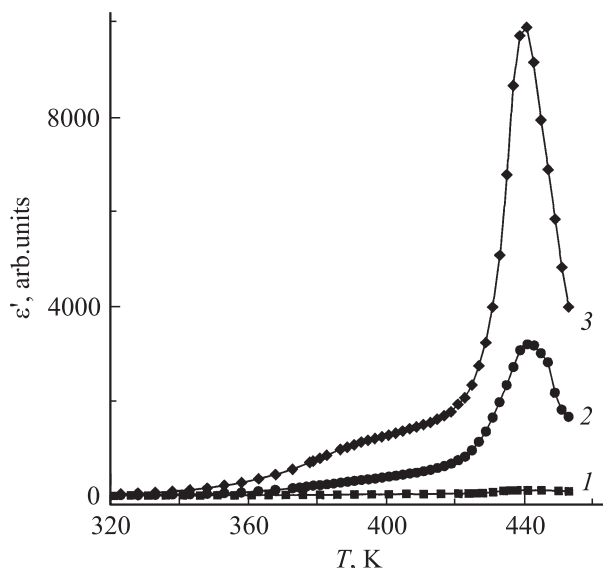
Увеличение содержания  $\text{KNO}_3$  до  $x = 0.10$  приводит к увеличению вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и снижению температуры плавления. Удельная проводимость выше комнатной температуры увеличивается более чем на два порядка по сравнению с чистым  $\text{NaNO}_2$ . Последнее затрудняет выделение максимума  $\epsilon'$  в районе фазовых переходов на частотах ниже  $100 \text{ kHz}$ .

Отметим, что в исследованных образцах с  $x = 0.05$  и  $0.10$  не наблюдались диэлектрические аномалии в области фазовых переходов для чистого нитрата калия.

На рис. 1 представлены результаты измерений  $\epsilon'(T)$  на частоте  $100 \text{ kHz}$  в объемных образцах. Как следует из графиков  $\epsilon'(T)$ , добавление нитрата калия значительно повышает диэлектрическую проницаемость, что, вероятно, связано с увеличением дефектности кристаллов и, как следствие, с возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации. На это указывает и температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma(T)$  (см. вставку к рис. 1).



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для объемных образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  на частоте 100 kHz.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.10. Сплошные линии соединяют экспериментальные точки. На вставке показаны температурные зависимости удельной проводимости для тех же образцов на частоте 100 kHz.



**Рис. 2.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах MCM-41 (37 Å) на частоте 1 MHz.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.10.

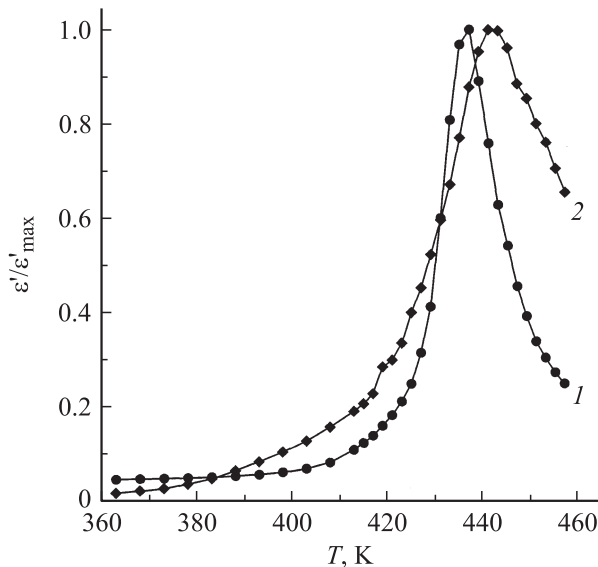
Для мезопористых матриц MCM-41 (37 и 24.3 Å), заполненных  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$ , наблюдается возрастание диэлектрической проницаемости с ростом содержания  $\text{KNO}_3$ . При этом на частотах  $f$  выше 1 kHz для всех  $x$  отчетливо проявляется пик диэлектрической проницаемости вблизи 440 K. Аномалия  $\epsilon'$  около 430 K, для объемных материалов соответствовавшая переходу сегнетоэлектрическая—несоразмерная фаза, для данных

образцов не наблюдалась. Отсутствие аномалии около 430 K может быть связано либо с тем, что в условиях ограниченной геометрии несоразмерная фаза не формируется, либо с сильным дополнительным увеличением времени релаксации для частиц в порах малого размера.

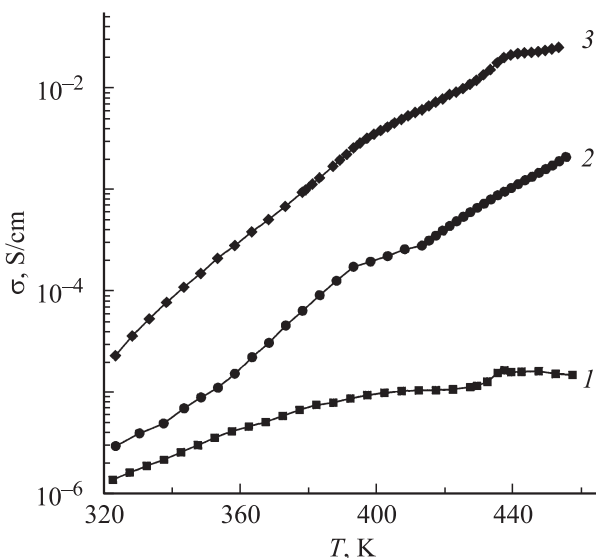
Поскольку при измерении заполненных силикатных матриц мы вычисляем эффективные значения для композита, для получения истинных свойств наполнителя в дальнейшем производилась обработка экспериментальных данных с учетом геометрии композита и диэлектрических характеристик матрицы по методике, описанной в [5,6]. На рис. 2 приведены рассчитанные значения  $\epsilon'(T)$  для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах 37 Å. Из рис. 2 видно, что на частоте 1 MHz для состава  $(\text{NaNO}_2)_{0.90}(\text{KNO}_3)_{0.10}$   $\epsilon'_{\max}$  имеет порядок  $10^4$ ; с уменьшением частоты до 100 kHz  $\epsilon'_{\max}$  увеличивается до  $6 \cdot 10^4$ . Значительное возрастание  $\epsilon'$  при внедрении  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в поры, по всей видимости, свидетельствует о сильном вкладе поляризации типа Максвелла—Вагнера. В пользу этого свидетельствует и уменьшение  $\epsilon'$  с ростом частоты. Отметим, что в области структурного фазового перехода этот вклад существенно усиливается, как видно по величине  $\epsilon'_{\max}$ .

Похожие температурные и частотные зависимости наблюдались и для смесей в матрицах с размером пор 24.3 Å. При этом диэлектрические измерения показали, что величины  $\epsilon'_{\max}$  и проводимости  $\sigma$  для исследуемых смесей в композитных образцах зависят от размера пор. Так, например, для матриц с размерами пор 24.3 Å, заполненных  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$ ,  $\epsilon'_{\max}$  на частоте 1 MHz составляет  $5 \cdot 10^3$  при значении удельной проводимости  $10^{-2}$  S/cm. В порах 37 Å наблюдалось снижение диэлектрической проницаемости до  $3 \cdot 10^3$  и  $\sigma$  до  $0.5 \cdot 10^{-2}$  S/cm. Аналогичная закономерность видна и для смесей с  $x = 0.1$ . Ранее в работе [5] для чистого  $\text{NaNO}_2$  пропорциональная зависимость между  $\epsilon'$  и  $\sigma$  в точке фазового перехода была приписана максвелл-вагнеровской поляризации.

Положение максимумов диэлектрической проницаемости показывает, что для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0.05, 0.10$ ) фазовый переход в параэлектрическую фазу в условиях ограниченной геометрии смещается на 3–4 K по сравнению с объемными образцами. В качестве примера на рис. 3 показана температурная зависимость приведенной диэлектрической проницаемости для  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$  в порах 37 Å в сравнении с объемным образцом. Кроме смещения максимумов проницаемости в сторону высоких температур наблюдается достаточно сильное размытие фазового перехода, что проявляется в уширении пиков  $\epsilon'$ . Обращает на себя внимание небольшое изменение температуры фазового перехода в условиях ограниченной геометрии по сравнению с температурой в объемных образцах, несмотря на малые размеры частиц в порах, лимитированных стенками пор. Можно предположить, что объемное поведение стабилизируется взаимодействием частиц в



**Рис. 3.** Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости  $(\text{NaNO}_2)_{0.95}(\text{KNO}_3)_{0.05}$  на частоте 1 МГц. 1 — объемный образец, 2 — частицы в МСМ-41 с размером пор 37 Å.



**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в порах МСМ-41 (37 Å) на частоте 100 кГц.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.10.

порах между собой, как показано для сверхпроводящих и сегнетоэлектрических материалов в нанопорах [20,21].

Рассчитанные по результатам измерений композитов температурные зависимости проводимости смесей в порах показали, что  $\sigma$  в порах несколько превышает  $\sigma$  объемных образцов. В качестве примера на рис. 4 приведены температурные зависимости электропроводности для  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  в матрице с размером пор 37 Å. Сравнение с данными для объемных образцов, приведенными на вставке к рис. 1, показывает, что усло-

вия ограниченной геометрии наиболее сильно сказываются на проводимости чистого  $\text{NaNO}_2$  в соответствии с результатами [5,6]. С увеличением количества нитрата калия влияние ограниченной геометрии ослабляется. Для чистого нитрита натрия увеличение проводимости связано с частичным плавлением в порах, обнаруженным в [7], которое происходит при температурах, значительно ниже температуры плавления объемного  $\text{NaNO}_2$ . Можно предположить, что добавление  $\text{KNO}_3$  в нитрит натрия вызывает сильное разупорядочение смеси, которое приводит к усилению ионной подвижности, на фоне которого влияние ограниченной геометрии становится менее заметным.

Таким образом, в настоящей работе проведены диэлектрические исследования объемных и внедренных в наноразмерные силикатные матрицы МСМ-41 с размерами пор 37 и 24.3 Å образцов  $(\text{NaNO}_2)_{1-x}(\text{KNO}_3)_x$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ). По измерениям диэлектрических параметров композитов рассчитаны диэлектрическая проницаемость и проводимость материала в порах. Выявлено возрастание проводимости при увеличении  $x$ . Обнаруженное существенное возрастание диэлектрической проницаемости в порах в сравнении с объемными образцами связывается с поляризацией типа Максвелла–Вагнера. Наблюдаемые пики диэлектрической проницаемости, соответствующие переходу в параэлектрическую фазу, смещались к высоким температурам, о чем свидетельствует увеличение температур фазового перехода в ограниченной геометрии. Показано, что влияние ограниченной геометрии на проводимость материалов в порах уменьшается с ростом концентрации  $\text{KNO}_3$ . Для объемных образцов наблюдалось расширение температурной области существования несоответствующей фазы при добавлении  $\text{KNO}_3$ .

## Список литературы

- [1] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, N.P. Andriyanova. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 025 214 (2008).
- [2] Е.В. Чарная. *Акуст. журн.* **54**, 926 (2008).
- [3] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 144 101 (2007).
- [4] M. Alcoutlabi, G.B. Mc Kenna. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, R 461 (2005).
- [5] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [6] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann. *Ferroelectrics* **363**, 177 (2008).
- [7] 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).
- [8] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [9] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabe-rezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).

- [10] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 132 102 (2004).
- [11] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [12] T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 120 (2007).
- [13] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [14] С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Tovar, M. Glazman. *ФТТ* **50**, 1489 (2008).
- [15] T. Gohda, M. Ichikawa. *Phys. Rev. B* **63**, 141 011 (2000).
- [16] *Crystal structures* / Ed. R.W.G. Wyckoff. 2nd ed. Interscience Publ., N. Y. (1964). V. 2. 588 p.
- [17] Y. Iwadate, I. Okada, K. Kawamura. *J. Chem. Eng. Data* **27**, 288 (1982).
- [18] V.B. Fenelonov, A.Yu. Derevyankin, S.D. Kirik, L.A. Solovyov, A.N. Shnakov, J.L. Bonardet, A. Gedeon, V.N. Romannikov. *Micropor. Mesopor. Mater.* **44–45**, 33 (2001).
- [19] С.А. Гриднев, Б.Н. Прасолов, В.В. Горбатенко. *ФТТ* **32**, 2172 (1990).
- [20] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [21] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **350**, 75 (2007).