

05

Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в KN_2PO_4 , внедренном в магнитное пористое стекло

© Е. Королева^{1,2}, А. Набережнов^{1,2}, V. Nizhankovskii³,
П. Ванина², А. Сысоева¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

³ International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Gajowicka 95, 53-421 Wroclaw, Poland
E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2015 г.

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в наночастицах KN_2PO_4 , полученных при введении в макропористое магнитное стекло со средним диаметром пор 50 nm. Показано, что в магнитном поле 10 T температура сегнетоэлектрического перехода повышается примерно на 6 K.

Ранее для нанокомпозитных материалов (НКМ) на основе обычных немагнитных пористых матриц, содержащих внедренные водородсодержащие сегнетоэлектрики KN_2PO_4 (KDP) и KD_2PO_4 (DKDP), было показано, что в условиях ограниченной геометрии наблюдается ряд аномалий в диэлектрическом отклике, связанный, по всей видимости, с размерным эффектом и влиянием интерфейса. Так, для KDP, помимо роста диэлектрической проницаемости на низких частотах, явно прослеживалось повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) при уменьшении среднего диаметра пор [1], а для высокодегидрированного DKDP вообще не наблюдалось ФП в сегнетоэлектрическую фазу, причем кристаллическая структура соответствовала моноклинной в диапазоне температур 90–308 K [2]. Позднее объяснить повышение температуры ФП в наночастицах KDP

удалось, привлекая предположение о наличии деформаций растяжения, появляющихся при нагреве в силу разности коэффициентов теплового расширения внедренного материала и самой матрицы [3]. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе созданы НКМ нового поколения на основе магнитных микро- и макропористых щелочно-боросиликатных стекол, в которых магнитные атомы содержатся непосредственно в каркасе матриц. Поры в таких стеклах образуют сквозную дендритную трехмерную систему, общая пористость (в зависимости от среднего диаметра пор) может достигать 40–50% от объема образца. Магнитные и диэлектрические свойства таких матриц были исследованы в работах [4–6] и было показано, что такие стекла обладают магнитными свойствами. Для них также получены полевые зависимости коэффициентов линейной и объемной магнитострикции [6]. Это открывает путь к созданию нового класса мультифункциональных материалов с пространственно разделенными сегнетоэлектрическим (для материала, введенного в поры матриц) и магнитным (в каркасе матриц) упорядочениями, а наличие магнитострикционных эффектов и развитого интерфейса обеспечивает взаимодействие между подсистемами. Для проверки возможного воздействия магнитного поля на сегнетоэлектрическую подсистему были изготовлены НКМ на основе макропористых магнитных стекол (Fe₂₀MAP) со средним диаметром пор 50(5) nm, содержащие внедренный KН₂РO₄. Процедура приготовления исходных (непористых) и макропористых стекол Fe₂₀MAP приведена в работе [4]. Первоначальная смесь для изготовления стекла Fe₂₀MAP имела состав 60% SiO₂ — 15% В₂O₃ — 5% Na₂O — 20% Fe₂O₃ (проценты указаны весовые). Плавление смеси проводилось при 1500–1550°С. Как показали результаты исследования структуры полученных стекол, в процессе их приготовления исходный гематит (α -Fe₂O₃) практически полностью переходит в магнетит Fe₃O₄, причем последний образует в теле матрицы наночастицы с характерным размером ~ 16 nm [4]. Макропористые стекла Fe₂₀MAP изготавливались методом двухстадийного травления [4], химический состав полученных пористых стекол представлен в таблице. Пустые пористые магнитные стекла были любезно предоставлены Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Для получения образцов НКМ использовались пластины стекол с размерами $10 \times 10 \times 0.5$ mm³. Средний диаметр пор был определен из данных ртутной порометрии и сорбции–десорбции азота. Введение соли в поры проводилось из водного раствора, далее образец тщательно сушился при температуре ~ 120 °С в вакуумной печи под откачкой в

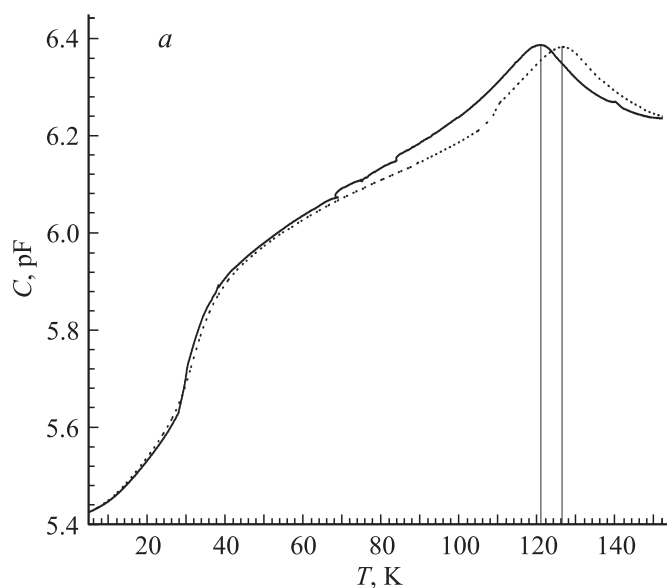
Данные о химическом составе стекла Fe20MAP (из работы [4])

Компонент	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Прочее
wt %	0.5	5.8	86.8	5.9	0.5

Комментарий. Содержание оксидов железа в стекле Fe20MAP приведено в пересчете на Fe³⁺.

течение 4–6 h для удаления остаточной воды. Для более полного заполнения пор процедура повторялась дважды. В результате заполнение пор солью достигало 30%. После сушки поверхность пластин стекла очищалась от остатков массивного материала. Чтобы избежать доступа влаги до проведения измерений, полученные образцы хранились в герметической емкости.

Следует подчеркнуть, что все измерения диэлектрического отклика проводились на одном и том же образце в одинаковых экспериментальных условиях на частоте 1 kHz при нагреве и охлаждении в магнитных полях 0 и 10 T, скорость изменения температуры составляла 2 K/min. На рисунке, *a* приведены температурные зависимости емкости $C(T)$ для НКМ Fe20MAP + KDP при нагреве и охлаждении. Хорошо видно, что максимум в $C(T)$ при нагреве наблюдается при $T \sim 126$ K, а при охлаждении — при $T \sim 121$ K, т.е. наблюдается разница около 5 K между положениями максимумов. Проведенные ранее исследования диэлектрического отклика пустых пористых стекол Fe20MAP [7] показали, что в данном диапазоне температур никаких аномалий в зависимостях $C(T)$ не наблюдается при нагреве и при охлаждении как в нулевом, так и в приложенном магнитном поле вплоть до 14 T. Таким образом можно полагать, что наблюдаемые аномалии связаны с внедренным в поры сегнетоэлектриком KN₂PO₄. Действительно, в массивном KDP сегнетоэлектрический ФП происходит при температуре Кюри $T_C \sim 122$ K, которая близка к $T = 126$ K, при которой присутствует максимум в $C(T)$ для НКМ Fe20MAP + KDP. Повышение температуры ФП при уменьшении размера наночастиц дигидрофосфата калия наблюдалось ранее в работе [1], причем температура наблюдаемой нами аномалии при 126 K достаточно хорошо соответствует кривой зависимости T_C от среднего диаметра пор, приведенной в данной работе. В массивном KDP сегнетоэлектрический ФП является фазовым переходом типа „порядок–беспорядок“, и температурный гистерезис между максимумами диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при охла-



Температурные зависимости емкости образца $C(T)$ для НКМ $\text{Fe}_{20}\text{MAP} + \text{KDP}$ при охлаждении (точки) и нагреве (сплошная кривая) в нулевом магнитном поле (*a*) и в поле $B = 10 \text{ Т}$ (*b*). Вертикальные линии указывают положения максимумов в зависимостях $C(T)$.

ждении и нагреве для массивного КДР не превосходит 1 К. Для НКМ $\text{Fe}_{20}\text{MAP} + \text{KDP}$, как видно из рисунка, *a* наблюдается гистерезис около 5 К. Относительно резкое уменьшение емкости образца (и соответственно диэлектрической проницаемости) при понижении температуры от 60 до 10 К связано с наличием в матрице магнетита, который, как показано в работе [8], именно в этой области температур, видимо, проявляет свойства сегнетоэлектрика–релаксора. Для немагнитного пористого стекла с аналогичным составом остальных компонент и средним диаметром пор диэлектрическая проницаемость при низких температурах практически не зависит от температуры [7].

Измерения диэлектрического отклика в магнитных полях проводились в режимах FC (Field cooling) и FH (Field Heating) в магнитном поле 10 Т. Приложение этого поля (см. рисунок, *b*) приводит к смещению положения аномалий в зависимостях $C(T)$ при нагреве до $\sim 132 \text{ К}$

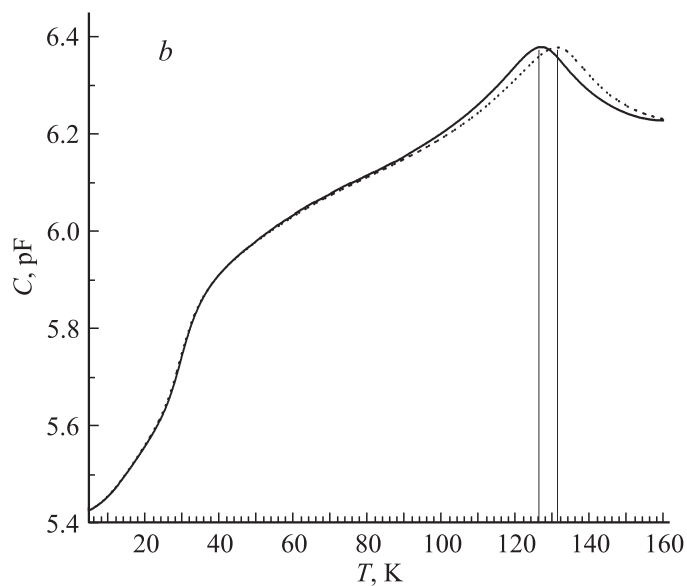


Рисунок (продолжение).

и охлаждении до ~ 127 К, т.е. примерно на 6 К. При этом величина температурного гистерезиса (~ 5 К) сохраняется. Этот эффект легко объяснить, принимая во внимание данные по исследованию полевой зависимости коэффициентов магнитострикции, приведенные в работе [6]. В поле от 0 до 1 Т коэффициенты практически не отличаются от нуля, а в области от 1 до 14 Т они положительны и линейно растут с увеличением приложенного поля, в частности, относительное увеличение объема образца из-за магнитострикции достигает при поле $B = 14$ Т величины $\Delta V/V = 2.0 \cdot 10^{-5}$. Это сравнимо с величинами $\Delta V/V$, известными для большинства материалов, обладающими магнитострикционными свойствами. Таким образом, видно, что приложение магнитного поля приводит к увеличению физических размеров образца, т.е. к появлению деформаций растяжения. Как было показано в работе [3], появление этих деформаций (или эффекта „отрицательного давления“) скорее всего и является причиной повышения T_C в случае наночастиц KDP в обычных пористых стеклах и опалах [1]. Следует отметить, что после снятия

поля положения максимумов в зависимостях $C(T)$ восстанавливаются, а при следующем цикле приложения поля эффект смещения T_C воспроизводится, причем величина температурного гистерезиса не изменяется.

Таким образом, в данной работе получены НКМ на основе магнитных пористых стекол со средним диаметром пор 50 nm, содержащие в порах внедренный сегнетоэлектрик KN_2PO_4 . Для этих наночастиц экспериментально обнаружен температурный гистерезис около 5 К при переходе в сегнетоэлектрическое состояние. Впервые показано, что приложение магнитного поля к НКМ на основе магнитных пористых стекол приводит к изменению (в данном случае к повышению) температуры сегнетоэлектрического ФП, т.е. показана принципиальная возможность управления сегнетоэлектрическим состоянием наночастиц KDP с помощью внешнего магнитного поля. Наблюдаемые эффекты являются воспроизводимыми.

За финансовую поддержку исследований (изготовление образцов) А. Сысоева благодарит РФФИ (грант 15-02-01413), П. Ванина получила часть экспериментальных результатов в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ в СПбПУ.

Список литературы

- [1] Colla E.V., Fokin A.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B., Savenko B.N. // Nano struct. Mater. 1999. V. 12. P. 963–966.
- [2] Dorner B., Golosovsky I., Kumzerov Yu., Kurdyukov D., Naberezhnov A., Sotnikov A., Vakhrushev S. // Ferroelectrics. 2003. V. 286. P. 213–219.
- [3] Tarnavich V., Korotkov L., Karaeva O., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E. // Optica Applicata. 2010. V. 40. N 2. P. 305–309.
- [4] Antropova T.V., Anfimova I.N., Golosovsky I.V., Kibalin Yu.A., Naberezhnov A.A., Porechnaya N.I., Pshenko O.A., Filimonov A.V. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. N 10. P. 2110–2115.
- [5] Поречная Н.И., Набережнов А.А., Дроздова И.А., Анфимова И.Н., Пшенко О.А. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2012. № 4(158). С. 22–28.
- [6] Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Нижанковский В.И., Поречная Н.И. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2013. № 2 (170). С. 144–148.
- [7] Поречная Н.И. // Диссертация на соискание степени к.ф.-м.н. 2013. СПб.: СПбГПУ, 123 с.
- [8] Ziese M., Esquinazi P.D., Pantel D., Alexe M., Nemes N.M., Garcia-Hernández M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 086007 (8pp).