

Как видно из рисунка, наиболее интенсивная люминесценция (рисунок, кривая 2) в синей области проявляется для образца, имплантированного в последовательности Zn+Se+S и отожженного после двойной имплантации Zn+Se. По данным КРС именно для этого образца наиболее вероятно формирование тройного соединения ZnS_xSe_{1-x} . Самая интенсивная полоса в красной области (рисунок, кривая 3) регистрируется от образца, имплантированного в последовательности Se+Zn+S и отожженного после тройной имплантации. Для данного образца зарегистрировано наличие нанокристаллов ZnSe с наибольшим размером и не обнаружена фаза ZnS. Известно, что наноструктуры ZnSe проявляют люминесценцию в красной области за счет глуболежащих уровней внутри запрещенной зоны, обусловленных высокой плотностью дефектов [5, 6]. Нужно отметить сложную структуру синей полосы ФЛ. Интерпретация полученных спектров ФЛ затруднительна в силу множества вариантов центров излучательной рекомбинации, возможных в полученных композитах. Выяснение природы свечения требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo, X. Chemical Design of Direct-Gap Light-Emitting Silicon / X. Luo, S.B. Zhang, S.H. Wei. – Vol. 89. – Phys. Rev. Lett, 2002. – P. 076 802 (4 pages).
2. Vescan, L. Room-temperature SiGe light-emitting diodes / L. Vescan, T. Stoica. – Vol. 80. – J. Luminescence, 1999 – P.485–489.
3. Komarov, F. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation / F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch et al. – Vol.266. – Nucl. Instr. Meth. B, 2008. – P.3557–3564.
4. Desnica-Frankovic I.D. Influence of stoichiometry deviations on properties of ion-beam synthesized CdSe QDs / I. D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, H. Buljan, K. Furic, U. V. Desnica, S. Bernstoff, H. Karl, I. Großhans, B. Stritzker. – Vol.238. – Nucl. Instr. Meth. B, 2005. – P.302–305.
5. Philipose U. Structure and photoluminescence of ZnSe nanostructures fabricated by vapor phase growth / U. Philipose, P. Sun, T. Xu, H. E. Ruda, L. Yang, K. L. Kavanagh. – Vol.101. – J. Appl. Phys, 2007. – P. 014326 (5 pages).
6. Wan-Qi Jie The photoluminescence of ZnSe bulk single crystals excited by femtosecond pulse / Jie Wan-Qi, Zhang Shi-An, Sun Zhen-Rong, Xu Ke-Wei, Li Huan-Yong. – Vol.15. – Chinese Physics, 2006. – P. 2407–2414.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ГЕОМЕТРИИ: СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. А. Набережнов^{1,2}, Е. Ю. Королева^{1,2}, Ю. А. Кумзеров¹

¹ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования влияния ограниченной геометрии на фазовые переходы и макроскопические физические свойства сегнетоэлектриков, внедренных в нанометровые поры различных пористых матриц (пористые стекла с разным средним диаметром пор, искусственные опалы, хризотилловые асбесты и пористые стекла с магнитными свойствами). Исследования проводились на нанокомпозитах, содержащих внедренные твердые растворы $NaNO_2(1-x)+KNO_2(x)$ при $x = 0, 0.05$ и 0.1 , KNO_3 , KH_2PO_4 (KDP) и KD_2PO_4 (DKDP).

Показано, что для данных нанокомпозитных материалов характерной чертой является резкий рост диэлектрической проницаемости (и проводимости) в параэлектрической фазе. Для наночастиц NaNO_2 размером менее 50 нм обнаружено изменение рода фазового перехода, для малых наночастиц KD_2PO_4 и KNO_3 наблюдалась стабилизация метастабильных (при нормальных условиях) кристаллических фаз. Для сегнетоэлектриков KH_2PO_4 и NaNO_2 , внедренных в магнитные пористые стекла со средним диаметром пор ~ 5 нм, наблюдался сдвиг температур сегнетоэлектрического фазового перехода при приложении магнитных полей.

ВВЕДЕНИЕ

Размерный эффект и ограниченная геометрия приводят к тому, что физические свойства ультрадиспергированных материалов и параметры фазовых переходов (ФП), происходящих в них, существенно отличаются от наблюдаемых в массивных материалах. Особенно явными такие эффекты могут становиться, когда характерные размеры наночастиц становятся сравнимыми (или меньше) корреляционных длин соответствующих взаимодействий (магнитного, сегнетоэлектрического и т.п.). Размерные эффекты в сегнетоэлектриках известны с начала 50-х годов XX века [1] и к настоящему времени достаточно хорошо изучены для тонких пленок: определены зависимости температуры Кюри T_C , поляризации и скорости ее переключения, величины коэрцитивного поля от толщины пленки (или размера зерна сегнетокерамики) [2,3]. В то же время существует и другой способ получения наноструктурированных материалов (в том числе и сегнетоэлектрических) – это их внедрение в пористые искусственные или природные матрицы. Такой метод позволяет получать нанокомпозитные материалы (НКМ) (или материалы в условиях искусственно ограниченной геометрии) с различной топологией и размером нанокластеров, причем объемы полученных НКМ могут достигать нескольких см^3 , что делает возможным значительно расширить круг методов для их исследования.

ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

В наших экспериментах мы использовали три типа пористых матриц: пористые стекла со средним диаметром пор $3 \pm 0,5$ (PG3), 7 ± 1 (PG7), $20 \pm 2,5$ (PG20), 46 ± 1 (PG46) и $320 \pm 2,5$ нм (PG320), искусственные опалы (обладающие регулярной 3D системой каналов, образованных SiO_2 сферами) и природный хризотилковый асбест со средним диаметром наноканалов $6 \pm 1,5$ нм. В пористых стеклах существует трехмерная случайная (дендритная) сеть взаимосвязанных пор с малым разбросом диаметров относительно среднего значения. Диэлектрическая постоянная при 100 Гц и комнатной температуре равна 3,1, а тангенс потерь составляет примерно 0,007. Схематическая модель системы каналов представлены на рис.1а. Для использованных нами образцов средний диаметр пор определялся по данным ртутной порометрии. Хризотилковый асбест (химическая формула $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) представляет собой ряд плотноупакованных параллельных диэлектрических трубок (рис. 1б) с внешним диаметром 20–50 нм и с внутренним диаметром наноканалов 2–20 нм, он имеет моноклинную структуру с параметрами $a = 14,65 \text{ \AA}$; $b = 9,2 \text{ \AA}$; $c = 5,34 \text{ \AA}$ и с углом $\beta = 93^\circ 16'$ [4]. Длина трубок может достигать нескольких сантиметров, причем их параллельность оказывается не хуже, чем $2\text{--}3^\circ$. В опалах существует сложная 3-х ступенчатая иерархия сфер, образованных из SiO_2 . Сферы первого порядка образуют систему связанных полостей с характерными размерами $D1 = 0,41D$ (октаэдриче-

ские) и $D2 = 0,23D$ (тетраэдрические) [11, 12], где D – диаметр сфер SiO_2 . Также для изготовления образцов были использованы магнитные микро (MPG5 – диаметр пор 5 нм) и макропористые (диаметр пор MPG50 – 50–60 нм) магнитные стекла [5]. Заполнение образцов проводилось из водного раствора (KH_2PO_4 , KD_2PO_4 и KNO_3), из расплава ($\text{NaNO}_2(1-x)+\text{KNO}_2(x)$) и из расплава под давлением (KNO_3). После изготовления образцов поверхность тщательно очищалась от массивного материала. Образцы, изготовленные из водного раствора, дополнительно высушивались при температуре 350–360 К в течение нескольких часов в вакуумной печи для удаления остаточной воды.

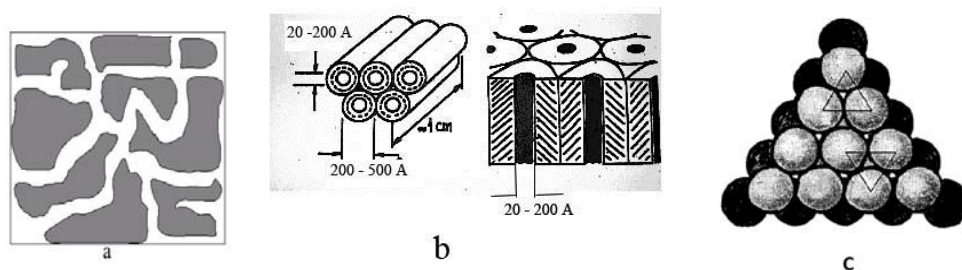


Рисунок 1. – Схемы внутреннего устройства пористого стекла (а), хризотилового асбеста (б) и искусственного опала (с) – диаметр сфер SiO_2 в наших образцах составлял 250 нм

ОСНОВНЫЕ ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для всех НКМ с сегнетоэлектриками наблюдался резкий рост диэлектрической проницаемости на низких частотах в параэлектрической (высокотемпературной) фазе, не связанный с эффектами размерного плавления. Для НКМ, содержащих внедренные твердые растворы $\text{NaNO}_2(1-x)+\text{KNO}_2(x)$ с $x=0, 0.05$ и 0.1 получены температурные зависимости параметра порядка и показано, что для наночастиц сегнетоэлектрика с размером менее 50 нм наблюдается кроссовер от фазового перехода (ФП) первого рода (характерного для массивного материала) к ФП второго рода (рис. 2).

Температурная зависимость параметра порядка $\eta(T)$ для данных НКМ подчиняется закону: $\eta=(1-T/T_C)^\beta$ с критическим индексом $\beta=0,33\pm0,04$. Температура ФП понижается с уменьшением среднего диаметра пор. Кроме того, для НКМ на основе PG3 и PG7 было обнаружено возникновение специфического объемного состояния предплавления в парафазе, характеризуемого резким ростом амплитуд колебаний ионов и подвижности натрия. Увеличение концентрации калия приводит к подавлению подвижности натрия и возвращает первородность сегнетоэлектрического ФП. К такому же эффекту приводит и увеличение среднего диаметра пор в пористых стеклах: так для НКМ, содержащих NaNO_2 в стеклах PG20, PG46 и PG320 с увеличением диаметра температурная зависимость $\eta(T)$ приближалась к типичной для ФП первого рода. Для НКМ PG7+ KD_2PO_4 показано, что условия ограниченной геометрии стабилизируют существование метастабильной (при обычных условиях) кристаллической фазы [6]. Для НКМ KNO_3 +PG7, KNO_3 +PG46 и KNO_3 +PG320 получены фазовые диаграммы состояния. Показано, что существенную роль в стабилизации существования метастабильной при нормальных условиях сегнетоэлектрической фазы при низких

температурах играет не только размерный эффект (или ограниченная геометрия), но и предыстория приготовления образцов [7].

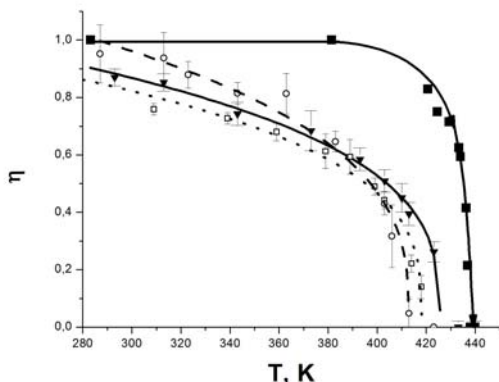


Рисунок 2. – Температурные зависимости параметра порядка для массивного NaNO_2 (черные квадраты), для НКМ асбест+ NaNO_2 – белые точки, для PG7+ NaNO_2 – черные треугольники, для PG3 + NaNO_2 – белые квадраты. Линии – результаты подгонки

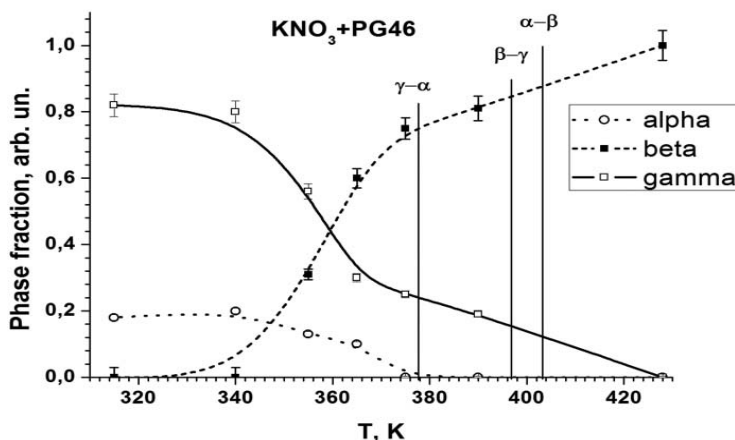


Рисунок 3. – Диаграмма фазового состояния НКМ KNO_3 +PG46 при различных температурах при охлаждении

Для образцов KNO_3 +PG46, приготовленных из расплава, присутствие значительного вклада сегнетоэлектрической фазы (γ -фазы) наблюдалось уже при комнатной температуре и, в целом, не зависело от дальнейшей температурной истории образца. В случае же образцов, приготовленных из раствора, при комнатной температуре γ -фаза не наблюдалась, а после нагрева до 450 K и последующего охлаждения именно эта фаза оставалась стабильной вплоть до 100 K (ниже исследования не проводились). При этом разница в фазовом составе (при комнатной температуре) между образцами, приготовленными из расплава и водного раствора, практически исчезала. Для НКМ KNO_3 +PG7 ситуация существенно иная: в образце, изготовленном из рас-

плава, при комнатной температуре γ -фаза была преобладающей, а низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза (α -фаза), характерная для массивного материала, практически отсутствовала. В случае образца, приготовленного из раствора, при комнатной температуре присутствовала практически только параэлектрическая α -фаза, но уже после первого цикла «нагрев-охлаждение» преобладающей становилась сегнетоэлектрическая γ -фаза, которая оставалась стабильной при охлаждении вплоть до 5 К. На рис. 3 представлена диаграмма фазовых состояний для НКМ (полученного при заполнении из водного раствора) $\text{KNO}_3+\text{PG46}$ (с указанием процентного содержания фаз) при охлаждении. Вертикальные линии – температуры фазовых переходов в массивном нитрате калия из параэлектрической α -фазы в высокотемпературную β -парафазу (α - β), β - γ – переход в сегнетофазу, γ - α – переход в низкотемпературную параэлектрическую фазу. Из рис. 3 хорошо видно, что при комнатной температуре около 80 % процентов KNO_3 находится в сегнетоэлектрической фазе. Это соотношение практически не изменяется при последующих циклах «нагрев-охлаждение».

В заключительной части работы рассмотрены эффекты, связанные с влиянием приложенного магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в НКМ $\text{MPG50}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ и $\text{MPG5}+\text{NaNO}_2$. Обнаружено, что при увеличении приложенного магнитного поля температура перехода в $\text{MPG50}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ сдвигается вверх: так, например, в поле 10 Тл сдвиг равен 6 К (рис. 4) [8].

В полях менее 1 Тл сдвига не наблюдается. В интервале полей от 1 до 10 Тл сдвиг практически линейно зависит от величины магнитного поля. Отметим также, что в случае этого НКМ наблюдается значительное уширение температурной области гистерезиса при нагреве и охлаждении – до 5 К по сравнению с величиной ~ 1 К, характерной для массивного KDP. Для НКМ $\text{MPG5}+\text{NaNO}_2$ наблюдалось понижение температуры сегнетоэлектрического ФП при увеличении приложенного магнитного поля. Причиной наблюдаемых в данных НКМ эффектов является наличие линейной по полю положительной магнитострикции в магнитных микро- и макропористых стеклах [9].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты: 15-02-01413 и 16-32-50114).

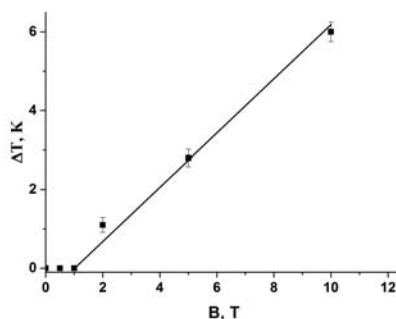


Рисунок 4. – Зависимость сдвига (ΔT) температуры ФП в НКМ $\text{MPG50}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ от приложенного магнитного поля

ЛИТЕРАТУРА

1. Anliker M. Das Verhalten sehr kleiner ferroelektrischer Teilchen / M. Anliker, W. Känzig, M. Peter - *Helv. Phys. Acta.* - 1952. V. 25, No.5, pp. 474–475.
2. Scott J.F. Ferroelectric memories / J.F. Scott, C.A. Pas de Araujo – *Science*. 1989. V. 246, pp. 1400–1405.
3. Zhong W.L. Phase Transitions in Finite-Size Ferroelectrics / W.L. Zhong, Y.G. Wang and P.L. Zhang, - *Ferroelectrics Review* – 1998. V. 1, pp. 131–262 и ссылки в ней.

4. Whittaker J.W. The structure of chrysotile.II. Clino-chrysotile / J.W. Whittaker Acta Crystallogr.- 1956. V. 9, pp. 885–861 (1956).
5. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах / Т.В. Антропова [и др.] - Физика Твёрдого Тела -2012. Т.54, № 10, сс. 1977–1982.
6. Structure of KD_2PO_4 embedded in a porous glass / B. Dorner [et al] - Ferroelectrics – 2003-Vol. 286, pp. 213–219.
7. Phase transitions in nanostructured potassium nitrate / A. Naberezhnov [et al] - Phase Transitions – 2014. V. 87, pp.1148–1156.
8. Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в KH_2PO_4 , внедренном в магнитное пористое стекло / Е. Королева [и др.], Письма в Журнал Технической Физики – 2015. Т.41, № 20, сс. 24–29.
9. Магнитострикция и намагнитченность железосодержащих стекол / Е.Ю. Королева [и др.] - Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. - 2013. Т. 2, № 170, сс. 144–148.

ЛИТИЕВАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ МАССИВА КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

С. А. Невзоров, К. В. Гирель, А. В. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
open-zstas@gmail.com*

На данный момент существует необходимость повышения стабильности, емкости и времени жизни источников питания, обеспечивающих длительное функционирование портативных электронных устройств. В течение последнего десятилетия наблюдается значительный рост количества публикаций по разработке новых материалов, которые могли бы стать эффективной заменой углеродосодержащих материалов, используемых в настоящее время для изготовления коммерчески доступных литий-ионных источников питания [1, 2].

Верхний предел теоретической емкости кремния по отношению к литию составляет 4200 мАч/г, что более чем в 10 раз превышает значение для графита (372 мАч/г), который традиционно используется в анодах литий-ионных источников питания [3]. Однако, многократно повторяющиеся процессы зарядки-разрядки приводят к быстрому разрушению кристаллической решетки кремния и выходу источника питания из строя [4]. Использование наноструктурированного кремния, в частности, кремниевых нанонитей (КН), можно избежать их быстрого разрушения [5]. Кремниевые кристаллиты имеют размеры нанометрового диапазона, что создает меньшие напряжения в кристаллической решетке при литировании (насыщении литием) и делитировании (обеднении литием) [6]. Кроме того, большая удельная площадь поверхности наноструктурированного кремния способствует увеличению зарядной емкости. Именно по этим причинам наноструктурированный кремний рассматривается в качестве перспективного материала для анода литий-ионных источников питания.

МЕТОДИКА

В качестве исходных подложек использовались пластины монокристаллического кремния *n*-типа, легированные сурьмой, с кристаллографической ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением, равным 0,01 Ом·см. Очистка образцов