

Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej

PRACA DOKTORSKA

Efekty rozmiarowe w wybranych materiałach
ferroicznych oraz metalach

Jarosław Komar

Promotor: prof. dr hab. Ryszard Poprawski

słowa kluczowe:
ferroiki
metale
przemiany fazowe
efekty rozmiarowe

Wrocław 2012

Spis treści

1. Wstęp	1
1.1. Motywacja do badań	1
1.2. Ferroiki – podstawowe pojęcia	2
1.3. Opis ferroelektrycznych przemian fazowych	3
1.4. Efekty rozmiarowe w ferroelektrykach — opis w ramach formalizmu LGD	8
1.5. Wpływ ciśnienia na przemiany fazowe	11
1.5.1. Oszacowanie ciśnienia hydrostatycznego wywieranego przez matrycę. .	13
1.6. Matryce porowate	14
1.6.1. Matryce porowate o nieregularnej strukturze	14
Szkła porowate	14
Ksero- i aerozele	14
Membrany z wytrawionymi śladami cząstek	15
1.6.2. Matryce porowate o regularnej strukturze	15
Zeolity	15
Mezoporowate sita molekularne	15
Syntetyczne opale	15
Azbest chryzotylowy	16
1.7. Efekty rozmiarowe w procesie topnienia	16
2. Własności fizyczne i struktura badanych materiałów	19
2.1. Azotan (V) potasu KNO_3	19
2.1.1. Lity kryształ	19
Badania strukturalne	19
Badania dielektryczne	20
2.1.2. Kompozyty porowate	22
2.2. Azotan (III) sodu NaNO_2	26
2.2.1. Lity kryształ	26
Badania strukturalne	28
Struktura fazy modulowanej	29
2.2.2. Kompozyty porowate	30
Własności dielektryczne	31
Pomiary kalorymetryczne	35
Badania rezonansu jądrowego	35
2.2.3. Rozpraszanie neutronów	37
2.3. Azotan (V) sodu NaNO_3	41
2.3.1. Charakteryzacja fizykochemiczna	41
2.3.2. NaNO_3 w materiałach porowatych	43

2.4.	Dwuwodorofosforan potasu i dwuwodorofosforan amonu	45
2.4.1.	Lity kryształ	46
	Model teoretyczny przejścia w KDP i ADP	47
	Pomiary dylatometryczne	49
	Pomiary kalorymetryczne	50
	Pomiary dielektryczne	50
2.4.2.	Badania KDP wbudowanego w materiały porowate.	52
3.	Metody pomiarowe	54
3.1.	Pomiary kalorymetryczne	54
3.1.1.	Podstawy teoretyczne	54
3.1.2.	Sprzęt pomiarowy	54
3.1.3.	Opracowanie wyników eksperymentalnych	54
3.2.	Spektroskopia impedancji	56
3.3.	Pomiary dylatometryczne	58
4.	Metodyka przygotowania próbek	60
4.1.	Metody wprowadzania materiałów ferroicznych w matryce porowate	60
4.2.	Otrzymywanie szkieł porowatych	60
4.2.1.	Parametry tekstury szkieł porowatych	61
4.2.2.	Wprowadzanie ferroelektryków w matryce szkieł porowatych	62
5.	Wyniki pomiarów	63
5.1.	NaNO ₂	63
5.1.1.	Pomiary kalorymetryczne	63
5.1.2.	Pomiary dielektryczne	66
5.2.	NaNO ₃	69
5.2.1.	Pomiary kalorymetryczne	69
5.3.	KNO ₃	74
5.3.1.	Badania kalorymetryczne	74
5.3.2.	Badania dielektryczne	75
5.3.3.	Badania kalorymetryczne – topnienie	75
5.4.	NH ₄ H ₂ PO ₄	78
5.5.	KH ₂ PO ₄	81
5.6.	Metale	83
5.6.1.	Ind	83
5.6.2.	Gal	85
5.6.3.	Cyna	86
6.	Podsumowanie i wnioski	87
7.	Streszczenie	90
8.	Abstract	92
9.	Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych	94
	Publikacje naukowe	94

Publikacje dydaktyczne	94
Wystąpienia konferencyjne – konferencje naukowe	94
Wystąpienia konferencyjne – dydaktyczne	95
10.Spis tablic	96
11.Bibliografia	97

Dziękuję panu prof. dr. hab. Ryszardowi Poprawskiemu za wskazanie tematu pracy, owocne dyskusje i motywowanie do pracy.

Dziękuję pani dr hab. Ewie Rysiakiewicz-Pasek za udostępnienie szkieł porowatych PG23 i PG160, przygotowanie części próbek, owocne dyskusje i motywację do pisania niniejszej pracy.

Dziękuję pani dr. inż. Agnieszce Ciżman za pomoc w pomiarach dielektrycznych i dylatometrycznych, owocne dyskusje, motywowanie do pracy i wiele innych rzeczy.

Panom dr. inż. Adamowi Sieradzkiemu i mgr. inż. Tomaszowi Marciniśzynowi dziękuję za dyskusje.

Dziękuję panu prof. Aleksandrowi Nabiereżnowowi za udostępnienie do pomiarów próbek szkieł porowatych wypełnionych metalami.

Dziękuję pani doc. Tatianie Antropowej za udostępnienie szkieł porowatych o różnych rozmiarach porów, co umożliwiło wyznaczenie diagramu fazowego dla KH_2PO_4 .

1. Wstęp

1.1. Motywacja do badań

Materiały ferroiczne z uwagi na interesujące zarówno ze względów naukowych jak i aplikacyjnych własności fizyczne od wielu lat stanowią przedmiot intensywnych badań. Ostatnio coraz większą uwagę poświęca się badaniom efektów rozmiarowych w materiałach ferroicznych oraz wytworzonych na ich bazie materiałach kompozytowych. Jest to związane z wymaganiami, jakie stawia nowoczesna technologia. Ferroiki znajdują zastosowanie w różnego typu czujnikach i przetwornikach, elementach pamięci oraz urządzeniach optoelektronicznych. Miniaturyzacja tych urządzeń powoduje zainteresowanie badaniami jedno- i wielofazowych układów ferroicznych o rozmiarach nanometrowych.

To jednak wymusza badanie nad tym jak bardzo można zminiaturyzować materiały, i jak mały może być kryształ ferroika, aby wykazywał własności ferroiczne. Istniejące teorie pozwalają na opis efektów rozmiarowych w swobodnym (to znaczy nie umieszczonym w matrycy, a zawieszonym w pustej przestrzeni) nanokrystalicie. Analityczne wyniki można uzyskać tylko dla cienkich warstw [1, 2]. Dla pozostałych przypadków (różnych geometrii) pozostają przybliżone metody numeryczne. Co więcej nie ma na razie skutecznej w pełni sprawdzonej metody opisu cząsteczek ferroika wbudowanych w różnego rodzaju matryce, a w szczególności cząstek rozłożonych periodycznie lub quasi-periodycznie [3].

Słabo znany jest również wpływ topologii porów matrycy na efekt rozmiarowy, chociaż obserwuje się, że w regularnych ściśle periodycznych matrycach efekt ten maleje. Oddzielnym zagadnieniem jest wpływ topologii na oddziaływania między krystalitami a matrycą. Jest to zagadnienie ciekawe z powodów technologicznych. Poznanie wpływu topologii porów na mechanizmy przejść fazowych i efekt rozmiarowy dałoby nowe możliwości przy projektowaniu nowych materiałów ferroicznych i multiferroicznych.

W przypadku ferroików wbudowanych w różnego typu matryce istotnym zagadnieniem jest wpływ naprężeń występujących między nanokrystalitami a matrycą na właściwości fizyczne i przejścia fazowe. Obserwowany eksperymentalnie efekt rozmiarowy jest superpozycją „czystego” efektu rozmiarowego i efektu ciśnieniowego.

Kolejnym zagadnieniem, które należy zbadać jest wpływ ciśnienia w matrycy na efekt rozmiarowy, a ściślej to, jaka część efektu rozmiarowego to efekt ciśnieniowy, a także czy efekt ciśnieniowy odgrywa znaczącą rolę. Jest to o tyle istotne, że materiały porowate wypełnione ferroikami zawsze będą wykazywały naprężenia związane

z różnicą rozszerzalności termicznych i tym, że pomiar nie odbywa się w temperaturze w której wprowadzono materiał w pory.

Jedną z metod wprowadzania ferroików w matryce porowate jest wypełnianie porów przez stopiony materiał. Temperatura topnienia materiałów wewnątrz porów zależy od ich rozmiarów i może znacząco różnić się od temperatury topnienia materiału litego. Ma to istotny wpływ na stopień wypełnienia porów oraz strukturę materiału wypełniającego pory.

Kolejnym skrótowo przedstawionym w tej pracy zagadnieniem jest wpływ rozmiarów cząsteczek materiałów ferroicznych i metali na ich temperaturę topnienia. Choć wydaje się być to zagadnieniem słabo związanym z tematem, to jednak odgrywa pewną rolę. Każdy układ elektryczny zbudowany jest z elektrod i doprowadzeń. Z punktu widzenia produkcji gotowych urządzeń pożądaną technologią jest napyłanie. Technologia ta jest jednak obciążona niepożądanym zjawiskiem – wnikaniem metalu w pory materiału. Konieczne jest więc zbadanie wpływu rozmiaru porów na zachowanie nie tylko ferroików, ale i metali.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów, które pozwalają opisać efekt rozmiarowy w wybranych, najbardziej znanych materiałach ferroelektrycznych. Należy jednak nadmienić, że temat na tym się nie kończy i można badać sprzężenia między parametrami porządku, jeśli do matrycy wprowadzi się mieszanek różnych ferroików. Kolejnym zagadnieniem, które będzie tylko zasygnalizowane jest wpływ matrycy na stabilność faz.

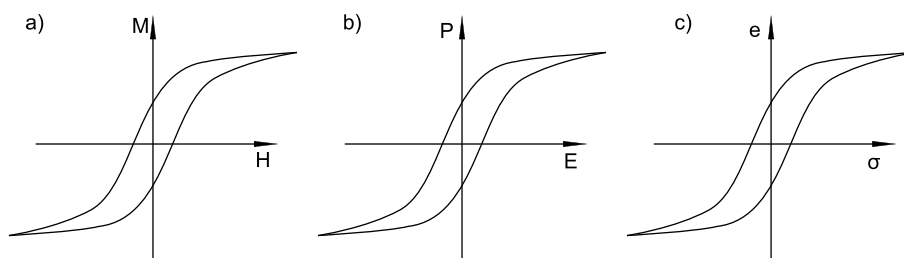
1.2. Ferroiki – podstawowe pojęcia

Materiały ferroiczne lub inaczej ferroiki to materiały, które wykazują co najmniej dwa stany orientacyjne równoważne energetycznie, między którymi można w sposób odwracalny przechodzić przykładając zewnętrzne pole lub kombinację pól.

Pierwszą grupę ferroików stanowiły znane od wielu wieków ferromagnetyki. Już od dawna były znane właściwości tego typu materiałów polegające na tym, że można je namagnesować, lub też zmienić kierunek istniejącego namagnesowania. Własności takie nazwano ferromagnetyzmem, ponieważ większość znanych materiałów o tych własnościach zawierała żelazo (lat. *ferrum*). Na początku XX wieku Valasek [4] odkrył kolejną klasę materiałów z grupy ferroików – ferroelektryki. Ferroelektryki to materiały, w których występują co najmniej dwa równoważne kierunki polaryzacji spontanicznej, między którymi można zmieniać jej kierunek w odwracalny sposób za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego.

W 1970 Kêitsiro Aizu [5] wprowadził dodatkową klasę ferroików – ferroelastyki. W ferroelastykach występuje spontaniczne odkształcenie, które można odwracalnie zmieniać przykładając naprężenie mechaniczne. Takie własności były znane już od dość dawna, ale dopiero Aizu opisał to zjawisko. Ostatnio do ferroików dołączono nową

grupę materiałów wykazujących porządek toroidalny. Są one nazywane ferrotoroikami. [6]



Rysunek 1.1. Pętle histerezy różnych materiałów ferroicznych a) ferromagnetyka M- magnetyzacja H – natężenie pola magnetycznego b) ferroelektryka P – polaryzacja E – pole elektryczne i c) ferroelastyka e – odkształcenie σ naprężenia

Większość ferroelektryków wykazuje przejście z wysokotemperaturowej fazy prototypowej o wysokiej symetrii do fazy o obniżonej symetrii wykazującej ferroelektryczność. Przez analogię z magnetykami temperaturę tego przejścia często nazywa się temperaturą Curie–Weissa.

1.3. Opis ferroelektrycznych przemian fazowych – teoria Landaua – Ginzburga – Devonshire’a

Do opisu materiałów, w których występują przejścia fazowe najczęściej stosuje się opis wykorzystujący model Isinga lub opis w ramach teorii Landaua – Ginzburga – Devonshire’a (LGD). Zdecydowanie częściej używanym opisem jest opis w ramach teorii LGD, który umożliwia charakteryzację szeregu własności fizycznych w otoczeniu temperatury przemiany fazowej.

W teorii Landaua-Ginzburga-Devonshire’a energię swobodną w otoczeniu temperatury przemiany fazowej rozwija się w szereg potęgowy względem parametru porządku. Dla ferroelektryków parametrem porządku jest $\eta = P_s$ (P_s oznacza polaryzację spontaniczną).

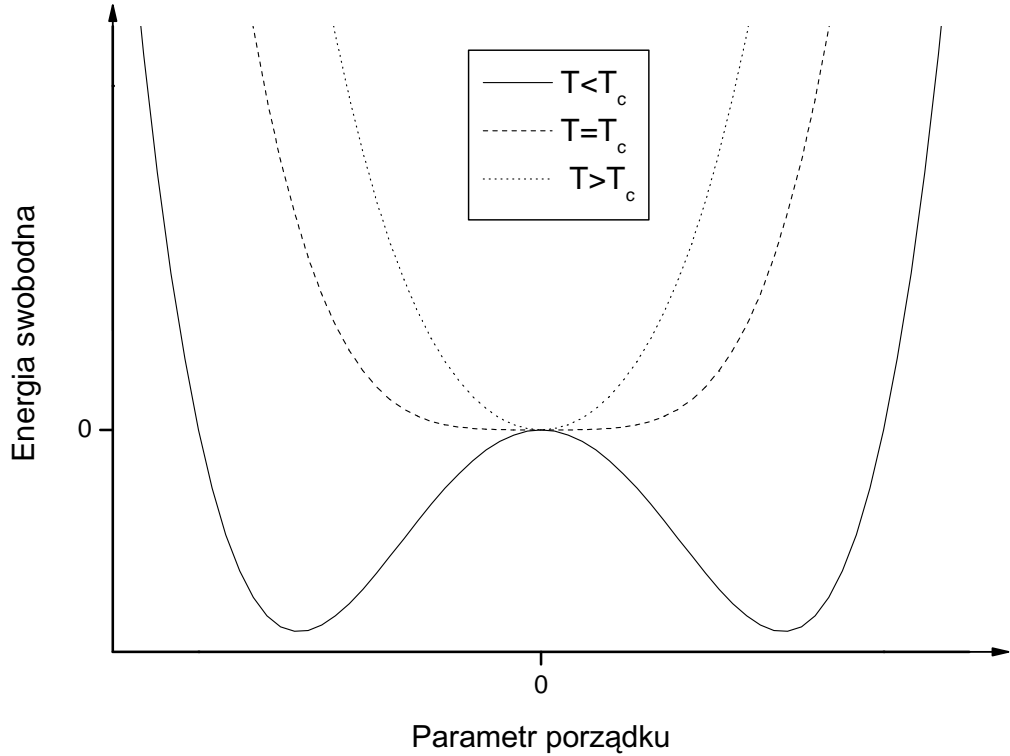
Dla ferroelektryków jednoosiowych wykazujących przemianę fazową drugiego rodzaju rozwinięcie energii swobodnej ma postać:

$$F = \frac{1}{2}A(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + E \circ P, \quad (1)$$

gdzie A,B to stałe współczynniki rozwinięcia, ($B > 0$ – warunek małych rozwiązań), T – temperatura a T_c – temperatura Curie–Weissa. Zależność potencjału (1) od polaryzacji przedstawiono na rysunku 1.2.

Aby wyznaczyć równowagową polaryzację przy braku zewnętrznego pola (polaryzację spontaniczną), należy skorzystać z warunku minimum energii swobodnej:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0. \quad (2)$$



Rysunek 1.2. Zależność energii swobodnej od polaryzacji dla przejść fazowych drugiego rodzaju

Z rozwiązania powyższego równania otrzymujemy

$$P_s = \pm \sqrt{\frac{A(T - T_c)}{-B}} \text{ i } P_s = 0. \quad (3)$$

Zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury opisaną równaniem 3 przedstawiono na rysunku 1.3.

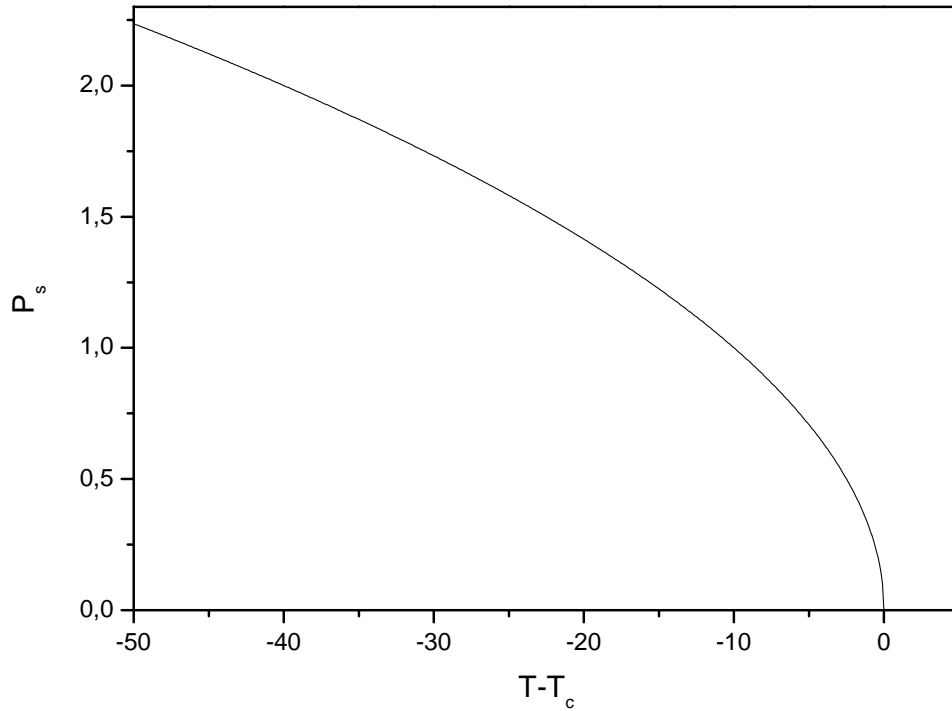
Rozwiązanie $P = 0$ obowiązuje powyżej przejścia, poniżej natomiast dla $P = 0$ mamy maksimum energii swobodnej. Dwa pozostałe rozwiązania różniące się znakiem są ścisłymi alternatywami dla siebie poniżej temperatury przejścia. Przejście następuje w temperaturze T_c . Polaryzacja zmienia się w sposób ciągły. Można prowadzić rozważania dalej, wyliczając skok ciepła właściwego w przejściu i inne wielkości.

By opisać przejście fazowe drugiego rodzaju wystarczające jest powyższe wyrażenie, dla przejść pierwszego rodzaju należy uwzględnić człon zawierający szóstą potęgę polaryzacji.

$$F = \frac{1}{2}A(T - T_c)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6, \quad (4)$$

gdzie stałe $B < 0, C > 0$.

Tu sytuacja staje się znacznie bardziej skomplikowana – mamy możliwych pięć ekstremów. Rozwiązując podobnie jak poprzednio przyrównujemy pochodną potencjału



Rysunek 1.3. Zależność polaryzacji spontanicznej od temperatury dla przejść fazowych drugiego rodzaju dla parametrów $A=1$ i $B=10$

po polaryzacji do zera. Tym razem prowadzi to do równania:

$$P [A (T - T_c) + BP^2 + CP^4] = 0. \quad (5)$$

Można je rozwiązać względem P otrzymując

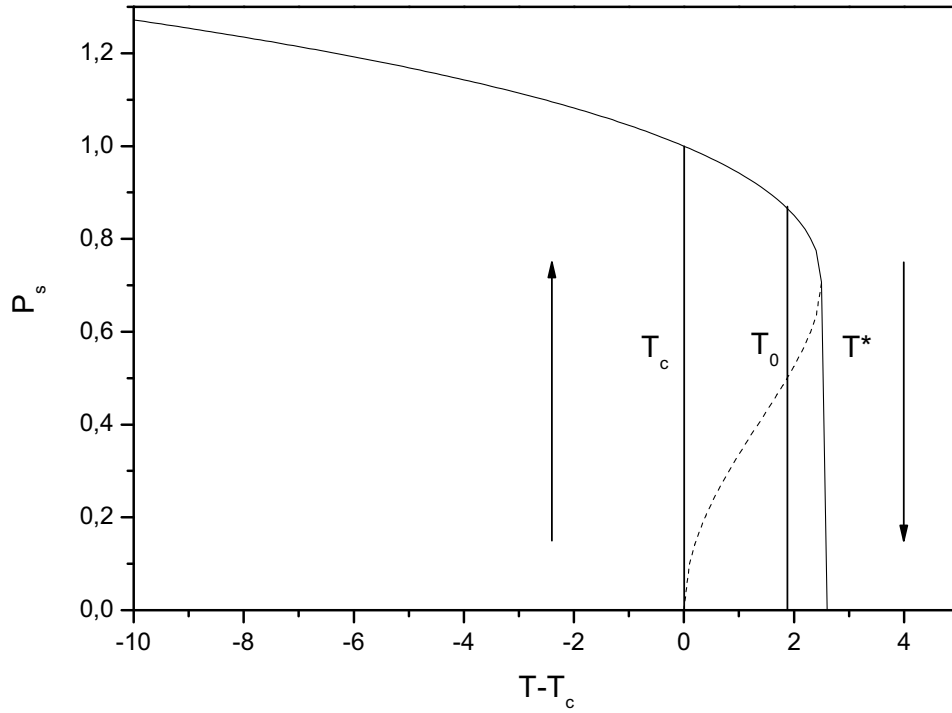
$$P = 0 \vee P_s^2 = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC(T - T_c)}}{2C}. \quad (6)$$

W pewnym zakresie temperatur równanie (5) ma pięć rozwiązań rzeczywistych. Ten zakres temperatur jest ograniczony warunkiem, by w równaniu (6) wyrażenie pod pierwiastkiem było większe od zera. Ten warunek jest spełniony, gdy :

$$T < T^* = T_c + \frac{B^2}{4AC}. \quad (7)$$

Jak widać, przejście z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej zachodzi w temperaturze T^* – wyższej niż T_c . Podczas chłodzenia przejście zachodzi w temperaturze nie niższej niż T_c . Obserwujemy wobec tego histerezę termiczną zależności polaryzacji spontanicznej od temperatury (rys. 1.4).

Na rysunku 1.4 widać dwa rozwiązania – linia ciągła, która gwałtownie spada do zera nieco powyżej T_c i linia przerywana – która opisuje zależność polaryzacji dla chło-



Rysunek 1.4. Polaryzacja spontaniczna w funkcji temperatury dla parametrów $A=1$ i $B=10$ i $C=10$

dzenia – ale jako że nie jest to funkcja, przejście następuje skokowo w T_c . Jest ono reprezentowane pionową kreską w T_c . Temperatura przemiany fazowej definiowana jest jako temperatura, dla której spełniony jest warunek $F(P_s) = F(0)$. Można tę temperaturę wyliczyć, wstawiając do wyrażenia na potencjał termodynamiczny rozwiązania równania (6) i przyrównując $F(P, T) = F(0, T)$. Otrzymujemy stąd:

$$T_0 = T_c + \frac{3B^2}{16AC}. \quad (8)$$

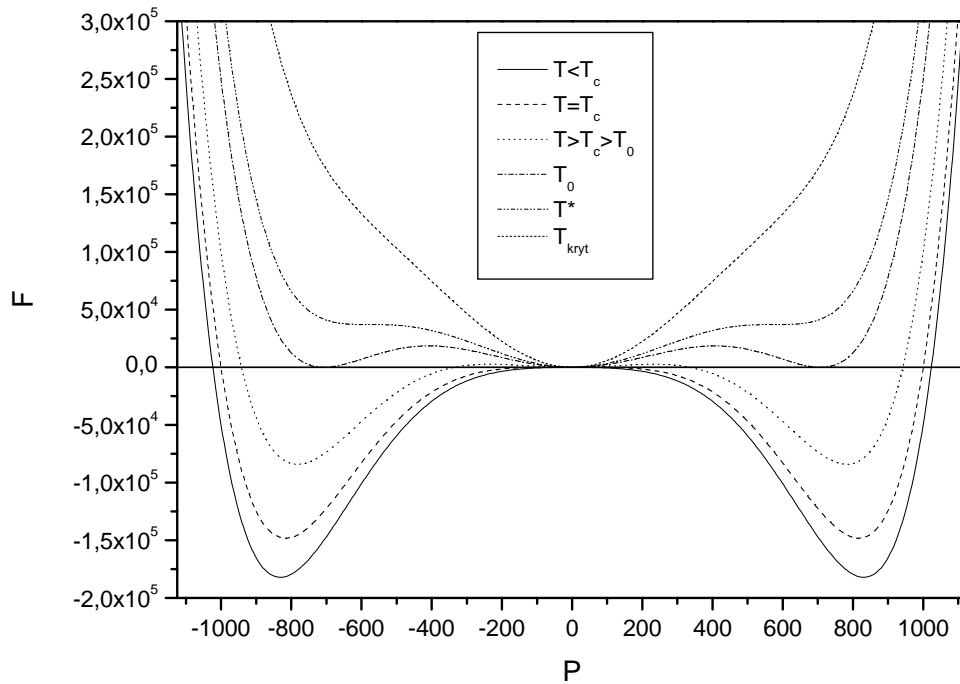
Można podać jeszcze jedną temperaturę charakterystyczną - taką, w której przestaje być możliwe wymuszenie pętli histerezy zewnętrznym polem. By ją wyliczyć, należy rozwiązać równanie:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = 0. \quad (9)$$

Równanie to ma cztery rozwiązania. Należy przyrównać dwa z nich o tym samym znaku, co pozwoli wyliczyć temperaturę krytyczną:

$$T_{kryt} = T_c + \frac{9B^2}{20AC}. \quad (10)$$

Zależność potencjału termodynamicznego (4) od polaryzacji dla kilku charakterystycznych temperatur przedstawia rysunek 1.5.



Rysunek 1.5. Zależność potencjał termodynamicznego od polaryzacji dla ferroelektryka z przemianą fazową pierwszego rodzaju

Warto teraz dokładniej prześledzić zachowanie ferroelektryka wykazującego przejście fazowe pierwszego rodzaju. Jeśli podgrzewamy materiał z fazy niskotemperaturowej, to układ znajduje się w bocznych minimach. W T_c pojawia się dla $P=0$ plateau, które przy dalszym podgrzewaniu zamienia się w minimum. Jednak aż do T_0 to minimum ma większą energię niż minima boczne. Najczęściej jednak, mimo tego, że staje się ono minimum globalnym układ pozostaje w minimach bocznych aż do ich zaniku w T^* . Ostatnia temperatura wykazuje jeszcze punkt przegięcia, co umożliwia wymuszenie pętli histerezy polem; powyżej tej temperatury jest to już niemożliwe. Z kolei przy chłodzeniu układ znajduje się w centralnym minimum ($P=0$). W T^* pojawiają się minima boczne, jednak mają wyższe energie; podobnie jak przy grzaniu wyrównają się one w T_0 . Mimo że korzystniejsze energetycznie byłoby dla układu przejść do bocznych minimów, pozostaje on często w centralnym aż do jego zaniku w T_c . Przejście wymaga pokonania bariery potencjału. Mamy wobec tego histerezę temperaturową przejścia. Należy jednak zaznaczyć, że szerokość histerezy termicznej wyliczona teoretycznie będzie zawsze większa od mierzonej eksperymentalnie, gdyż w rzeczywistym kryształ nowa faza może narastać na defektach i zanieczyszczeniach sieci krystalicznej.

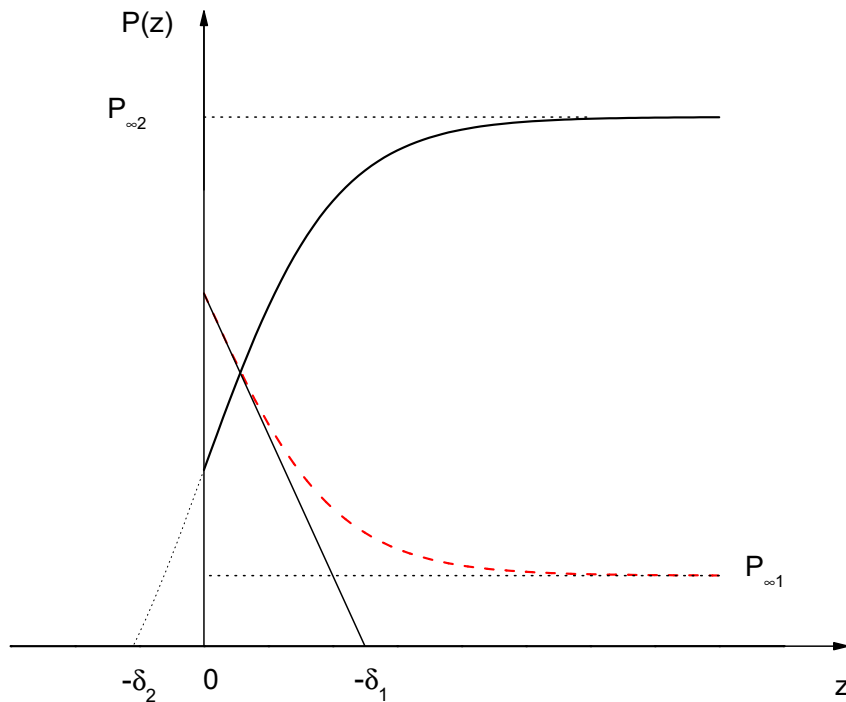
Jeśli chcemy opisać przejścia izostrukuralne, to w potencjale termodynamicznym należy uwzględnić człon zawierający polaryzację w ósmej potęgce (lub wyższej, w zależności od rodzaju przejść). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że w przeciwieństwie do dwóch prostszych przypadków ten problem nie ma rozwiązania analitycznego.

1.4. Efekty rozmiarowe w ferroelektrykach — opis w ramach formalizmu LGD

Formalizm LGD zakłada, że mamy do czynienia z jednorodnym izotropowym materiałem wypełniającym całą przestrzeń. W szczególności nie jest ujęty jakikolwiek wpływ powierzchni kryształu. Jeśli chcemy opisać materiał niejednorodny, musimy zastąpić energię swobodną całką z gęstości energii swobodnej po objętości próbki. By uwzględnić fakt, że istnieje powierzchnia, wprowadza się dwie dodatkowe modyfikacje — człon w całce po objętości związany z gradientem polaryzacji przy powierzchni i dodatkowo całkę po powierzchni opisującą energię powierzchniową [1]:

$$F = \int \frac{1}{2}A(T - T_c)P^2 + BP^4 + CP^6 + \frac{1}{2}D(\nabla P)^2 dv + \int \frac{1}{2}D\delta^{-1}P^2 dS, \quad (11)$$

gdzie δ to długość ekstrapolacji zdefiniowana jako teoretyczna odległość od powierzchni, w której polaryzacja spadłaby do zera (przedstawia to rysunek 1.6). Jeśli polaryzacja rośnie przy powierzchni, przyjmuje się, że δ jest ujemna.

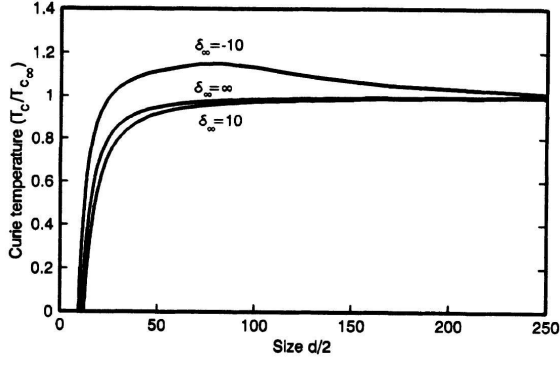


Rysunek 1.6. Polaryzacja przy powierzchni ferroelektryka oraz odległość ekstrapolacji. Krzywa czarna – przypadek polaryzacji spadającej przy powierzchni, czerwona – rosnącej

Współczynnik D jest związany z długością korelacji ξ , $D = \xi^2 |A(T - T_c)|$.

Korzystając z równania (11) można pokazać, że temperatura przemiany fazowej cząstek zależy od ich rozmiarów:

$$T_c = T_{c\infty} - \frac{6D}{\delta A d}, \quad (12)$$



Rysunek 1.7. Temperatura krytyczna w funkcji rozmiaru dla wartości parametrów $A=1$, $B=0.12$, $C=0.09$, $D=25$, $T_{c\infty}=1$, $T_{0\infty}=0.97$ [2]

gdzie A i D – współczynniki równania (11), d – rozmiar krystalitu a δ to długość ekstrapolacji.

Dla cienkich warstw długość ekstrapolacji δ nie zależy od ich grubości, jednakże dla sferycznych cząstek sytuacja jest inna. Nawet dla ujemnej wartości δ przejście fazowe wraz ze zmniejszaniem rozmiarów będzie się przesuwało w stronę niskich temperatur i w końcu zaniknie, gdyż długość ekstrapolacji dla sferycznych cząstek zależy od rozmiarów:

$$\frac{1}{\delta} = \frac{5}{d} + \frac{1}{\delta_{\infty}} \left(1 - \frac{a_0}{d}\right). \quad (13)$$

Jedną z najistotniejszych różnic między cienką warstwą czy litym kryształem a nanocząstkami jest istnienie rozmiaru krytycznego, który jest zdefiniowany jako rozmiar, dla którego przejście fazowe zachodzi w temperaturze 0 K. Cząstki o rozmiarach mniejszych od tego rozmiaru nie wykazują właściwości ferroelektrycznych. Zjawisko zaniku tych własności bywa traktowane jako przejście fazowe indukowane rozmiarem. Proste modele opierające się na podanym wyżej modelu Landaua przewidują, że rodzaj takiego przejścia będzie identyczny jak rząd przejścia fazowego indukowanego zmianą temperatury. Zachowanie takie przedstawia rysunek 1.7.

Powyższe rozważania są prawdziwe dla cząstek odosobnionych. W realnych układach cząstki ferroelektryczne znajdują się w otoczeniu innych cząstek. Czarnaia *et al* [3] wykazali, że oddziaływanie między nimi osłabia efekt rozmiarowy. By uprościć obliczenia zamienili oni polaryzację na jej uśrednioną po objętości wartość. To pozwala zapisać równanie (11) w postaci :

$$F_i = \left(\frac{1}{2} \alpha_i p_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i p_i^4 + \frac{1}{6} \gamma_i p_i^6 \right) V_0^i, \quad (14)$$

gdzie V_0^i to objętość i -tej cząstki, $\alpha_i = \alpha_{0i}[T - T_0^i(V_0^i)]$, a α_{0i} jest dodatnie, $\beta_i > 0$, $\gamma_i = 0$ dla przejść fazowych drugiego rodzaju, i $\beta_i < 0$, $\gamma_i > 0$ dla przejść pierwszego rodzaju. Jeśli zastosuje się przybliżenie efektywnej polaryzacji, można zapisać wyrażenie na

energie oddziaływania między cząstkami w postaci:

$$F_{ij} = \left[\frac{p_i p_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(x_{ij} p_i)(x_{ij} p_j)}{r_{ij}^5} \right] V_0^i V_0^j g_i g_j, \quad (15)$$

gdzie g_i to współczynnik, który uwzględnia osłabienie polaryzacji przez ładunki swobodne. Wobec tego energia swobodna układu oddziałujących cząstek wyraża się następująco:

$$F = \sum_i F_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij} \quad (16)$$

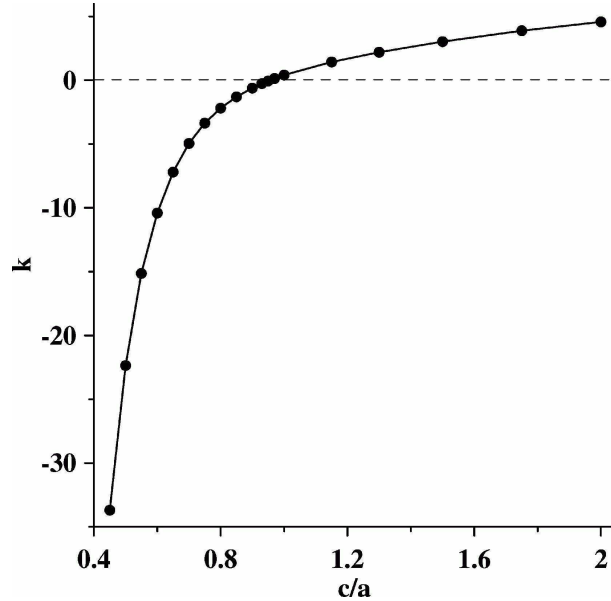
Dla jednakowych cząstek można zapisać:

$$F_1 = \left(\frac{1}{2} \alpha p^2 + \frac{1}{4} \beta p^4 + \frac{1}{6} \gamma p^6 \right) V_0 + K p^2 V_0^2 g^2. \quad (17)$$

To prowadzi do wyrażenia na temperaturę przejścia fazowego dla układu oddziałujących cząstek ferroelektrycznych:

$$T_C^* = T_C(V_0) - \frac{2KV_0 g^2}{\alpha_0}. \quad (18)$$

Czarna *et al* wyliczyli wartości współczynnika K dla przykładowej sieci heksagonalnej. Wykres bezwymiarowego parametru $k = Ka^3$ przedstawia rysunek 1.8.



Rysunek 1.8. Bezwymiarowy parametr k w funkcji stosunku c/a dla heksagonalnej sieci małych cząstek ferroelektrycznych wyliczony dla ustalonej stałej sieciowej a [3]

Jeśli stała sieciowa a jest duża a c dąży do nieskończoności parametr K dąży do zera, natomiast temperatura przejścia układu cząstek dąży do temperatury przemiany dla cząstki swobodnej. Z drugiej strony gdy obie stałe sieci dążą do zera, temperatura przejścia dąży do temperatury dla litego kryształu, która jednak nie jest osiągalna w przybliżeniu dipoli punktowych.

1.5. Wpływ ciśnienia na przemiany fazowe. Równanie Clausiusa – Clapeyrona i równania Ehrenfesta

Proces wprowadzania materiałów ferroelektrycznych w matryce szkieł porowatych odbywa się zazwyczaj w temperaturach znacznie różniących się od temperatur przemian fazowych w litych materiałach. Różnica współczynników rozszerzalności termicznej matrycy i wprowadzonego do niej materiału powoduje powstawanie ciśnienia, które wywołuje zmianę temperatury przemiany fazowej. Zależność temperatur przemian fazowych od ciśnienia dla przemian fazowych pierwszego rodzaju opisuje równanie Clausiusa – Clapeyrona a dla przemian drugiego rodzaju równania Ehrenfesta.

Równanie Clausiusa-Clapeyrona można wyprowadzić w oparciu o analizę cyklu Carnot na przykładzie przejścia ciecz–gaz. Praca wykonana podczas cyklu parowania cieczy w temperaturze $T + dT$ oraz jej skraplania w temperaturze T .

$$\Delta W = (p + dp)\Delta V - p\Delta V = \Delta V dp \quad (19)$$

$$\frac{\Delta W}{Q_p} = \frac{T_p + dT_p - T_p}{T_p}. \quad (20)$$

gdzie Q_p to ciepło przemiany, a T_p temperatura przemiany. Powyższe wyrażenie można zapisać jako:

$$\frac{\Delta V dp}{Q_p} = \frac{dT_p}{T_p}. \quad (21)$$

Ostatecznie:

$$\frac{dT_p}{dp} = \frac{\Delta V T_p}{Q_p} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (22)$$

gdzie $\Delta S = \frac{Q_p}{T_p}$ – skok entropii a ΔV to skok objętości przy przejściu fazowym.

Równania Ehrenfesta wynikają z ciągłości entropii i objętości właściwej podczas przemian fazowych drugiego rodzaju. Jeśli rozpatrywać entropię molową w funkcji temperatury i ciśnienia, można zapisać jej różniczkę jako:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dp \quad (23)$$

Z zależności

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

wynika, że można zapisać różniczkę entropii właściwej w postaci:

$$ds_i = \frac{c_{ip}}{T} dT - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_p dp, \quad (25)$$

gdzie indeks $i = 1, 2$ odpowiada każdej z dwóch faz będących w równowadze. Z ciągłości wynika że $s_1 = s_2$ czyli

$$(c_{2p} - c_{1p}) \frac{dT}{T} = \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (26)$$

Stąd wynika pierwsza równość Ehrenfesta:

$$\Delta c_p = T \cdot \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT} \quad (27)$$

Jeśli powyższe rozumowanie powtórzy się dla pochodnych po temperaturze i objętości właściwej, otrzymamy drugą równość Ehrenfesta.

$$\Delta c_p = -T \cdot \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv}{dT} \quad (28)$$

Analogicznie z ciągłości entropii rozpatrywanej jako funkcja objętości właściwej i ciśnienia uzyskuje się trzecią równość:

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \cdot \frac{dv}{dp} \quad (29)$$

Czwartą, ostatnią równość, uzyskuje się przy rozpatrywaniu ciągłości objętości właściwej w funkcji ciśnienia i temperatury

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} \quad (30)$$

Jednak zdecydowanie użyteczniejsze jest nieco inne, równoważne sformułowanie:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}, \quad (31)$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{VT} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha}, \quad (32)$$

gdzie $\Delta \alpha$ to skok współczynnika rozszerzalności temperaturowej, ΔC_p skok pojemności cieplnej kryształu a $\Delta \kappa$ skok ściśliwości kryształu. Jeśli przyrównamy te dwa wyrażenia, uzyskamy zależność Prigogine'a – Defaya:

$$\frac{1}{VT} \left(\frac{\Delta C_p \Delta \kappa}{\Delta \alpha^2} \right) \Big|_{T=T_g} = \Pi \quad (33)$$

Jeśli $\Pi = 1$, to mamy do czynienia z przejściem fazowym drugiego rodzaju. Natomiast jeśli $\Pi \neq 1$, to przejście jest szkliste, przy czym najczęściej $\Pi > 1$.

1.5.1. Oszacowanie ciśnienia hydrostatycznego wywieranego przez matrycę.

Żeby ocenić ciśnienie wywierane przez matrycę na wbudowany w nią materiał, można użyć prostego modelu. Zakładamy, że mamy jednostkowy sześcian z rozważanego materiału ferroicznego w przestrzeni wypełnionej matrycą. Powierzchnia styku jest idealna i materiały przylegają do siebie. Matryca jest amorficzna (a wskutek tego izotropowa) i ma rozszerzalność α_m , natomiast materiał ma rozszerzalności α_1 , α_2 i α_3 odpowiednio w kierunku osi a, b i c . Zmiana temperatury spowodowałaby odkształcenie w postaci

$$\varepsilon_i = -(\alpha_m - \alpha_i)\Delta T. \quad (34)$$

Można wyliczyć odkształcenie objętościowe wywołane zmianą wymiarów:

$$\delta = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i. \quad (35)$$

Jeśli znany jest moduł sprężystości objętościowej kryształu można wyliczyć stąd ciśnienie.

$$p = B * \delta. \quad (36)$$

Te wyliczenia nie uwzględniają faktu, że matryca ulegnie deformacji. Należy wobec tego wprowadzić dodatkowe odkształcenie objętościowe. Znając moduł sprężystości objętościowej matrycy B_m , możemy zapisać równanie na ciśnienie panujące w matrycy:

$$p' = \delta_m B_m. \quad (37)$$

Po uwzględnieniu tego odkształcenia ciśnienie panujące w kryształach wyniesie

$$p = (\delta - \delta_m) * B. \quad (38)$$

Z warunku równowagi $p = p'$ można wyliczyć δ_m :

$$\delta_m = \frac{B(\Delta T\alpha_1 + \Delta T\alpha_2 + \Delta T\alpha_3 - 3 * \Delta T\alpha_m)}{B + B_m}. \quad (39)$$

Ostatecznie ciśnienie hydrostatyczne w materiale wynosi:

$$p = \frac{\Delta T B B_m (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - 3\alpha_m)}{B + B_m} \quad (40)$$

Zamiast modułu sprężystości objętościowej można skorzystać również z pomnożonego przez trzy modułu Younga. Powyższy model jest jednak tylko przybliżeniem, gdyż nie uwzględnia możliwości oderwania się materiału od matrycy, pęknięcia kryształu, a także wielu innych czynników, jak na przykład kształtu kryształitów. Jednak rzeczywiste ciśnienia powinny być niższe, więc to oszacowanie jest użyteczne.

1.6. Matryce porowate

Obszerne rozważania na temat materiałów porowatych przedstawili Wachruszew i Kumzierow[7]. Materiały porowate można podzielić ze względu na strukturę porów na dwie grupy – materiały o nieregularnej strukturze porów i materiały o regularnej strukturze porów.

Kolejnym podziałem jest podział ze względu na rozmiar porów. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) wprowadziła trzy klasy materiałów porowatych. Materiały mikroporowate, to materiały w których średnica porów jest mniejsza od 2 nm. Materiały mezoporowate mają rozmiary porów zawierające się w zakresie 2–50 nm. Materiały o średnicy porów większej niż 50 nm są nazywane makroporowatymi.

1.6.1. Matryce porowate o nieregularnej strukturze

Do tej grupy należą trzy grupy materiałów – szkła porowate, ksero- i aerozele oraz membrany z wytrawionymi śladami cząstek.

Szkła porowate

Większość badań ujętych w tej pracy przeprowadzono dla szkieł porowatych. Szkła porowate są dostępne w wielu różnych postaciach jak pręty, rurki, płytki i arkusze. Szkło porowate jest mechanicznie twarde i wytrzymałe oraz bierne chemicznie. Typowym przykładem jest Vycor. Jego skład chemiczny to 96%SiO₂, 3%B₂O₃, 0.4% Na₂O i <1% dodatków typu R₂O₃ i RO₂(głównie Al₂O₃ i ZrO₂). Strukturę szkła porowatego uzyskuje się przez rozdział faz w układzie 75% SiO₂, 20% B₂O₃ i 5% Na₂O. Rozdział faz następuje przez wygrzewanie poniżej temperatury mieszalności faz, jednak na tyle wysokiej, by możliwa była dyfuzja. Wskutek powolnej dyfuzji powstają obszary bogate w tlenki boru i sodu oraz obszary bogate w krzemionkę. W zależności od temperatury i czasu wygrzewania uzyskuje się różny rozmiar wytrąceń borowych. Następnie trawi się fazę bogatą w tlenek boru kwasem w temperaturze około 100°C. Najczęściej średni rozmiar porów wynosi około 40 Å, jednak można uzyskać szkła o znacznie większych i mniejszych rozmiarach porów.

Ksero- i aerozele

Kserozelem nazywa się wyschnięty żel. Żel to skoagulowana zawiesina cząstek w gazie lub cieczy. Do koagulacji dochodzi wtedy, gdy odległości między cząsteczkami maleją, i rozpraszająca ciecz albo gaz nie może już swobodnie przepływać. Kserozelem nazywa się wysuszony z zachowaniem struktury żel. Aerożel jest specyficznym przypadkiem kserożelu, który zachowuje otwartą strukturę. Średni rozmiar porów jest mniejszy niż w przypadku typowych szkieł porowatych i należy do zakresu 2–5 nm.

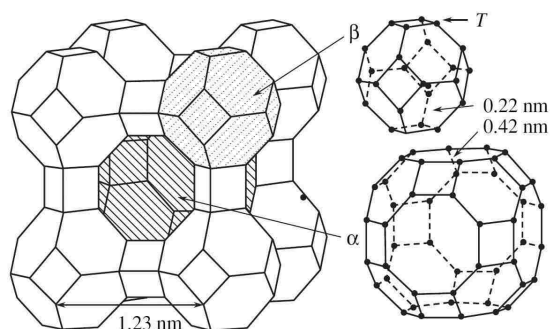
Membrany z wytrawionymi śladami cząstek

W 1962 Price i Walker zauważyli, że ślady przejścia ciężkich cząstek przez materiał można ujawnić przez trawienie. Ścieżki, które przechodzą przez całą próbkę mają zazwyczaj 70 nm średnicy. Przez regulację warunków napromienienia można uzyskać regulację gęstości, a także kształtu porów. Można w ten sposób wytwarzać matryce z miki i innych minerałów, a także polimerów.

1.6.2. Matryce porowate o regularnej strukturze

Zeolity

Zeolity to porowate ciała stałe o dobrze określonej strukturze krystalicznej. Ogólnie są to materiały zawierające krzem, glin i tlen. Część z nich to naturalnie występujące materiały, ale istnieją również zeolity syntetyczne. Zeolity znajdują zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki, w tym do krakingu, oczyszczania wody i gazów, w rolnictwie i budownictwie.



Rysunek 1.9. Przykładowa struktura zeolitu [8]

Mezoporowate sita molekularne

Są to materiały o regularnym układzie porów. Należą do nich między innymi MCM-41 i SBA-15. Zbudowane są z regularnie ułożonych cylindrycznych kanałów o wąskim rozkładzie rozmiarów. Rozmiary te można regulować od 16 do 100 Å. Ścianki składają się z amorficznej krzemionki. Porowatość sit MCM-41 może sięgać 80%. Opracowane technologie pozwalają uzyskać struktury SBA-15 o jednorodnym rozmiarze porów w zakresie od 4.6 nm do około 30 nm.

Syntetyczne opale

Syntetyczne opale są kryształami koloidalnymi złożonymi z kulek krzemionkowych. Średnica tych kulek zazwyczaj mieści się w zakresie 150–900 nm. Opal posiada dwa rodzaje przestrzeni między kulkami. Zakładając, że kulki mają średnicę D wnęki mają rozmiary $d_1=0.41D$ i $d_2=0.23D$. Między nimi są okna o średnicy $0.15D$. Idealna porowatość materiału wynosi 26%. Jednakże kulki są złożone z ziaren o średnicy 30–40 nm, które z kolei są złożone z mniejszych kryształitów o średnicach 5–10 nm. To zwiększa potencjalną porowatość do 59%.

Azbest chryzotylowy

Azbesty to dość liczna grupa minerałów włóknistych. Należą one do grupy krzemianów. W badaniach używa się azbestu chryzotylowego ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Jest to jedyny minerał z grupy azbestów, który ulega trawieniu kwasami. Składa się on z regularnie ułożonych ultracienkich rurek ze średnicą zewnętrzną około 20–25 nm. Strukturę można opisać jako częściowo uwodnioną warstwę MgO związaną z odpowiadającą warstwą SiO_2 . Z powodu niedopasowania podwójna cienka warstwa zwiija się w rurki o zewnętrznej średnicy około 200-250 Å i wewnętrznej 20–50 Å. Porowatość materiału wynosi około 6%, a ponad 80% porów ma rozmiary mniejsze niż 30 Å.

1.7. Efekty rozmiarowe w procesie topnienia

Wpływ rozmiarów cząstek na temperaturę topnienia odgrywa istotną rolę w procesie wprowadzania ze stopu różnego rodzaju materiałów w matryce porowate, a efekty rozmiarowe w metalach są istotnym problemem dotyczącym nanoszenia kontaktów na układy funkcjonalne o rozmiarach nanometrowych.

Rozważmy najpierw przypadek swobodnych cząstek (tzn. nie umieszczonych w jakiejś matrycy). Do opisu efektu rozmiarowego przy topnieniu jest używanych kilka modeli, ale najpopularniejszy z nich zakłada, że powierzchnia materiału jest ciekła, a temperatura topnienia pozostałej części nanocząstki jest obniżona. W pracy Nandy *et al* [9] podano wyrażenie na temperaturę topnienia w postaci:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{6}A, \quad (41)$$

gdzie A to stosunek powierzchni do objętości, T_m to temperatura topnienia cząstki, T_{mb} temperatura topnienia litego materiału a β to stała materiałowa. Można zapisać to wyrażenie w nieco innej postaci:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \frac{\beta}{zd}, \quad (42)$$

gdzie z oznacza współczynnik zależny od kształtu cząstki równy 1, $1\frac{1}{2}$ i 2 odpowiednio dla nanocząstek sferycznych, nanodrutów i cienkich warstw, a d to rozmiar charakterystyczny. Za pomocą tego modelu można opisywać proces topnienia dla „dobrych“ metali. „Dobry” metal to taki metal, w którym wiązania są ściśle metaliczne (czyli nie kierunkowe). Farrell [10] zaproponował dla półprzewodników i „słabych“ metali (na przykład Pb i Sn) inny model różniący się wykładnikiem występującym w członie zawierającym rozmiar charakterystyczny:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} = 1 - \left(\frac{c}{d}\right)^2, \quad (43)$$

Ta zmiana jest wywołana tym, że powierzchnia półprzewodników i niektórych metali wskutek kowalencyjności wiązań ma tendencję do zmian hybrydyzacji, co prowadzi do ich częściowego wysycenia. To z kolei powoduje, że nie jest już dłużej spełniona liniowa zależność energii kohezji od odwrotności rozmiaru.

Sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana, jeśli cząstki są umieszczone w matrycy. Sytuację taką rozpatrywał Nanda [9]. Energia kohezji cząstki jest wyrażona wzorem:

$$a_{v,d} = a_v - \frac{6v_0(\gamma - \alpha\gamma_M)}{d}, \quad (44)$$

gdzie γ_M to współczynnik energii powierzchniowej materiału matrycy a α odpowiada korelacji między atomami cząstki a materiałem matrycy ($\alpha = 0$ odpowiada cząstce swobodnej a $\alpha = 1$ pełnej epitaksji). Należy zauważyć, że energia kohezji i temperatura topnienia są liniowo zależne. Z kryterium Lindemanna [9] wynika, że:

$$T_m = na_v f^2 / 3k_B Z, \quad (45)$$

gdzie: n to wykładnik odpychającej części potencjału oddziaływania między atomami, Z – walencja atomów, f – stosunek amplitudy drgań termicznych atomów do odstępów między nimi w równowadze, a k_B to stała Boltzmanna. W wypadku pełnej epitaksji można zapisać wyrażenie na temperaturę topnienia w postaci:

$$\frac{T_m}{T_{mb}} \cong 1 - \frac{\beta}{d} \left(1 - \frac{\gamma_M}{\gamma} \right). \quad (46)$$

Powyższe rozważania nie uwzględniają tego, że materiał w porach ma strukturę fraktalną. Wychodząc z modelu ciekłej kropli (liquid drop model) można uogólnić zależność temperatury topnienia od rozmiaru na przypadek struktur fraktalnych. Temperatura topnienia jest proporcjonalna do energii kohezji. Energia kohezji to różnica energii objętościowej i energii powierzchniowej. Energia kohezji jest więc proporcjonalna do następującego wyrażenia:

$$E_b \sim N - N^{\frac{d}{3}}, \quad (47)$$

gdzie: N to ilość cząsteczek w krystalicie a d – wymiar fraktalny. Jeśli wyrazić energię kohezji przypadającą na jeden atom, otrzymamy:

$$\frac{E_b}{N} = a_{v,d} \sim a_v - a_s N^{1-d/3}. \quad (48)$$

Jeśli uwzględnimy że $N \sim r^3$ gdzie r to promień cząstki, uzyskamy:

$$a_{v,d} = a_v - c * d^{d-3}. \quad (49)$$

Ale z kryterium Lindemanna wynika, że:

$$T_m \sim a_{v,d} = a_v - c * d^{d-3}, \quad (50)$$

W ogólności uzyskuje się dla temperatury topnienia prawo potęgowe z wykładnikiem mniejszym niż jeden, czyli efekt rozmiarowy w matrycy jest osłabiony w stosunku do efektu obserwowanego dla cząstek swobodnych.

2. Własności fizyczne i struktura badanych materiałów

2.1. Azotan (V) potasu KNO_3

2.1.1. Lity kryształ

W temperaturze pokojowej kryształy KNO_3 znajdują się w fazie ortorombowej II o symetrii Pnma-D_{2h}^{16} . Podczas grzania w temperaturze 130°C przechodzą do fazy trójskośnej I o symetrii $\text{R}\bar{3}\text{m-D}_{3d}^6$. Przy chłodzeniu w temperaturze 125°C przechodzą do fazy ferroelektrycznej III o symetrii R3m-C_{3v}^5 . Przy tej transformacji kryształy pękają na wiele krystalitów, jednak zachowują kształt; przy dalszym chłodzeniu w temperaturze 115°C kryształy wracają do fazy II.

Faza III jest metastabilna pod ciśnieniem atmosferycznym i pojawia się tylko przy chłodzeniu. Kryształy KNO_3 topnieją w temperaturze 334°C , przy dalszym ogrzewaniu powyżej 400°C rozkładają się z wydzieleniem tlenu.

Badania strukturalne

Strukturę kryształów KNO_3 po raz pierwszy badał Tahvonen [11] w 1947, a właściwości ferroelektryczne odkrył Sawada [12] w 1958 roku.

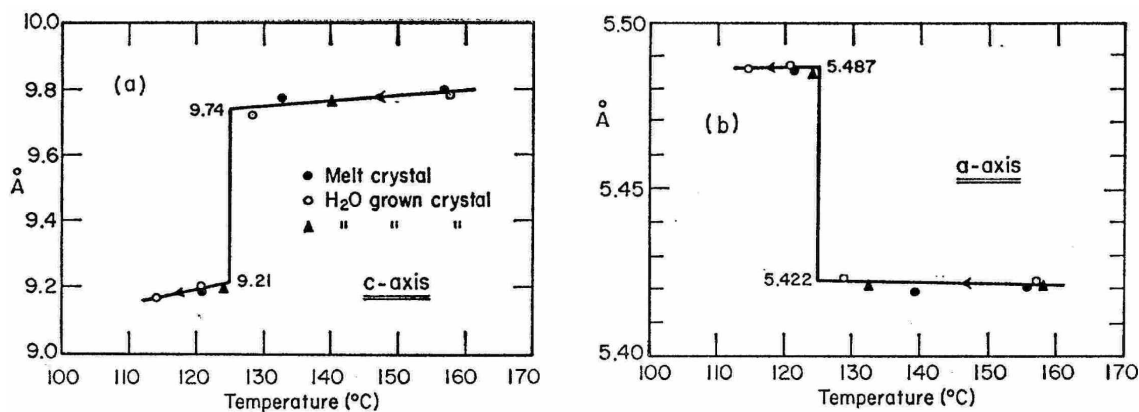
Chen i Chernow [13] zaproponowali za Sawadą następujący mechanizm uporządkowania ferroelektrycznego: w fazie paraelektrycznej jon azotanowy oscyluje wzdłuż osi c , natomiast w fazie ferroelektrycznej w środku komórki elementarnej pojawia się bariera potencjału, która uniemożliwia oscylacje tego jonu. Polaryzację spontaniczną można wtedy wyrazić prostą zależnością:

$$P_s = Nq\delta, \quad (51)$$

gdzie N – liczba dipoli na jednostkę objętości, q – ładunek elementarny a δ oznacza przesunięcie jonu ze środka komórki elementarnej. Biorąc δ z pomiarów strukturalnych uzyskuje się z tego wyrażenia wartość polaryzacji zbliżoną do polaryzacji zmierzonej z pętli histerezy, a także z pomiarów piroelektrycznych.

Autorzy zbadali również zależność stałych sieciowych kryształów KNO_3 od temperatury. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 2.1.

Stała sieciowa c zmniejsza się przy przejściu fazowym o 5%, a stała a rośnie o 1%. Zmiana wydaje się być rezultatem porządkowania stałych dipoli. Uporządkowane w fazie ferroelektrycznej dipole powodują powstanie dodatkowych sił kulombowskich, które



Rysunek 2.1. Parametry sieci dla KNO₃ w pobliżu przejścia a) oś c b) oś a heksagonalnej komórki elementarnej [13]

zmniejszają wymiary kryształu wzdłuż osi ferroelektrycznej. To zjawisko zostało zinterpretowane przez Chena i Chernowa jako elektrostrykcja.

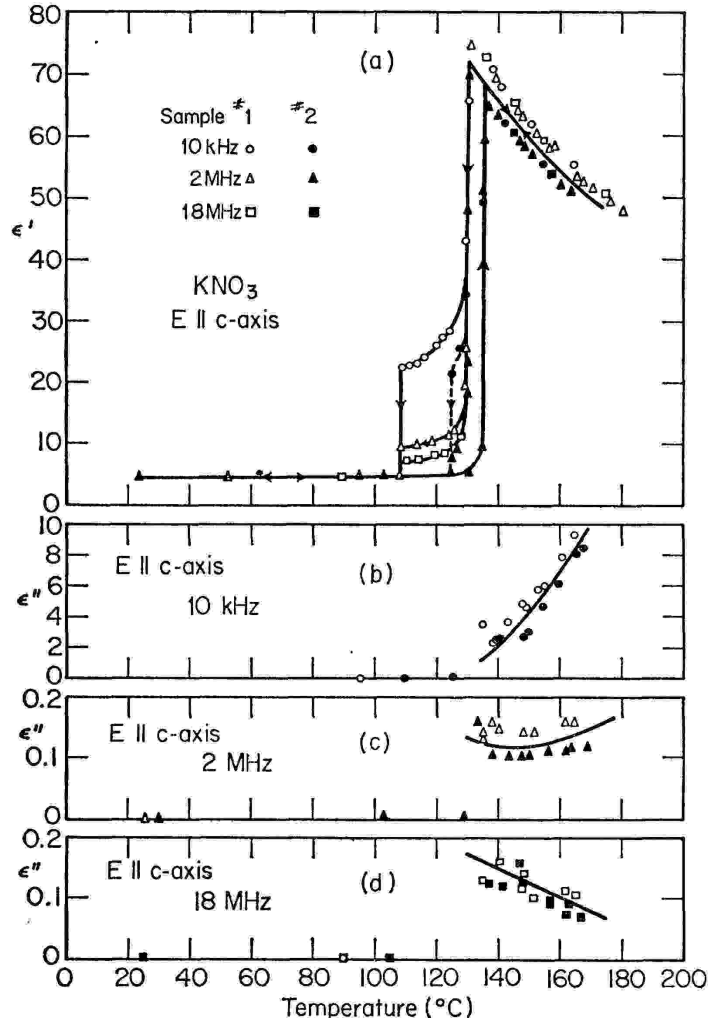
Struktura fazy paraelektrycznej może być wyjaśniona również nieuporządkowanym przesunięciem jonów z centrum komórki elementarnej. Taki model zaproponował Shinaka [14] na podstawie obserwacji refleksów satelitarnych w dyfraktogramie w pobliżu punktu (111) sieci odwrotnej.

Przejście fazowe w obu przypadkach powinno być przejściem drugiego rodzaju – jednak obserwowane jest przejście pierwszego rodzaju. Tę niejasność wyjaśnił Chen i Chernow analizując oddziaływanie dipoli z siecią krystaliczną. Jako że moment dipolowy jest powodowany wysunięciem ciężkiego jonu z położenia równowagi, jest on silnie sprzężony z siecią. Potwierdzeniem tego jest duża wartość współczynnika elektrostrykcji w fazie I, która powoduje zmianę rzędu przemiany fazowej.

Badania dielektryczne

Chen i Chernow [13] prowadzili również badania dielektryczne w kilku zakresach częstotliwości od kHz do MHz i dwóch częstotliwościach z zakresu mikrofal. Kryształy do badań zostały wyhodowane z roztworu wodnego, następnie wycięte i polerowane do pożądanego rozmiaru. Jako że kryształ pęka przy przejściu z fazy III do fazy II, wszystkie pomiary były prowadzone w pojedynczym cyklu temperaturowym na świeżo przygotowanych próbkach. W przeciwieństwie do kryształów NaNO₂, w kryształach KNO₃ nie obserwuje się niskoczęstotliwościowej dyspersji. Powyżej przejścia przenikalność elektryczna spełniała prawo Curie – Weissa ze stałą Curie $C=6100$ K, a ekstrapolowana temperatura Curie wynosiła 41°C. Rzeczywistą i urojoną część przenikalności przedstawia rysunek 2.2. Wyniki te są zgodne z wcześniejszymi badaniami Yanagi [15].

Zbadano również dyspersję dielektryczną. Do tego celu wykorzystano dane z pomiarów niskoczęstotliwościowych i mikrofalowych zebranych z użyciem dwóch różnych technik. Do punktów uzyskanych eksperymentalnie dopasowano równanie Cole



Rysunek 2.2. Rzeczywista i urojona część przenikalności elektrycznej kryształów KNO_3 przy częstotliwościach 10 kHz, 2 MHz i 18 MHz. a) rzeczywista część przenikalności, b) urojona część przenikalności dla częstotliwości 10 kHz, c) straty dielektryczne przy częstotliwości 2 MHz i d) 18 MHz [13]

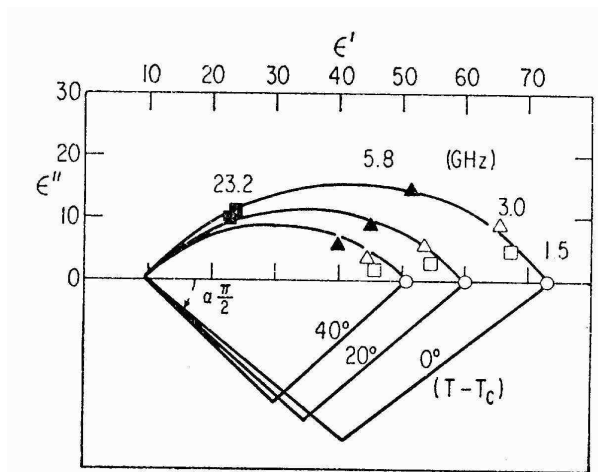
– Cole’a:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (52)$$

Uzyskane wartości $1-\alpha$ wraz ze zmianą temperatury $T-T_C$ od 0 do 40°C zmieniają się od 0.57 do 0.52. Wykres Cole – Cole’a jest przedstawiony na rysunku 2.3.

Z wykresu znormalizowanej przenikalności elektrycznej od temperatury Chen i Cheronow wyznaczyli zależność czasu relaksacji od temperatury: $\tau = \frac{5.3 \cdot 10^{-9}}{T-T_0}$ [s]. Chen i Cheronow wykazali, że KNO_3 nie spełnia warunków wynikających z teorii Cochran. Jest to zrozumiałe, gdyż teoria ta nie może być stosowana do opisu ferroelektryków z przejściem typu porządek – nieporządek.

Nolta i Schubring [16] wykazali, że w świeżo wyhodowanych kryształach faza ferroelektryczna występuje w temperaturze pokojowej. Próbkę uzyskiwali przez stopienie proszku na podłożu z metalu i następne napylenie drugiej elektrody. Stan ferroelektryczny zanika jednak po pewnym czasie, który początkowo wynosił kilka godzin, jednak po poprawieniu techniki otrzymywania kryształów czas ten wzrastał do kilku



Rysunek 2.3. Dyspersja dielektryczna KNO_3 w fazie paraelektrycznej jako diagram Cole-Cole'a [13]

tygodni. Jednym z czynników, który wpływa na skrócenie tego czasu, jest wilgoć zaabsorbowana z otoczenia.

Shimada *et al* [17] prowadzili badania emisji akustycznej, w szczególności przy przejściu z fazy III do II. Wykazali że przejście z fazy I do fazy III pociąga za sobą powstanie dużej ilości defektów, które wpływają silnie na zakres występowania przejścia III \rightarrow II. Wygrzewanie w temperaturze 195 °C powoduje, że defekty te zanikają, co z kolei opóźnia przejście fazowe, gdyż defekty stanowią miejsca nukleacji zarodków nowej fazy.

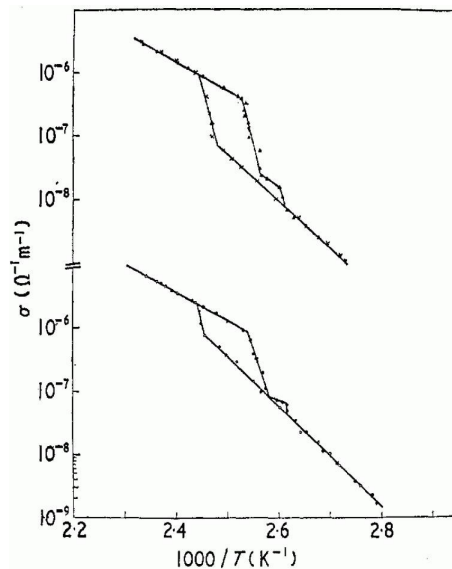
Mansingh i Smith [18] prowadzili badania przewodności stałoprądowej i badania dielektryczne kryształów KNO_3 . Wyniki pomiarów przewodności elektrycznej przedstawia rysunek 2.4. Pomiar wykonano na próbkach monokrystalicznych i polikrystalicznych uzyskanych przez ochłodzenie stopionego KNO_3 . Zaobserwowano dla obydwu wyraźnie przejścia fazowe, w temperaturach takich jak poprzednio podane przez Sawadę. Wyznaczono energię aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. Była ona wyższa dla niskotemperaturowych faz, a przy tym większa dla próbki pozyskanej z roztopu. Zjawisko to jest prawdopodobnie związane z przewodnictwem na powierzchni ziaren. Ponadto zaobserwowano, że polikrystaliczna próbka ma mniejszą rzeczywistą część przenikalności elektrycznej i większe straty w porównaniu z monokrystalikiem.

Kolejną obserwacją było potwierdzenie występowania dyspersji dielektrycznej zgodnej z pracą Chena i Chernowa.

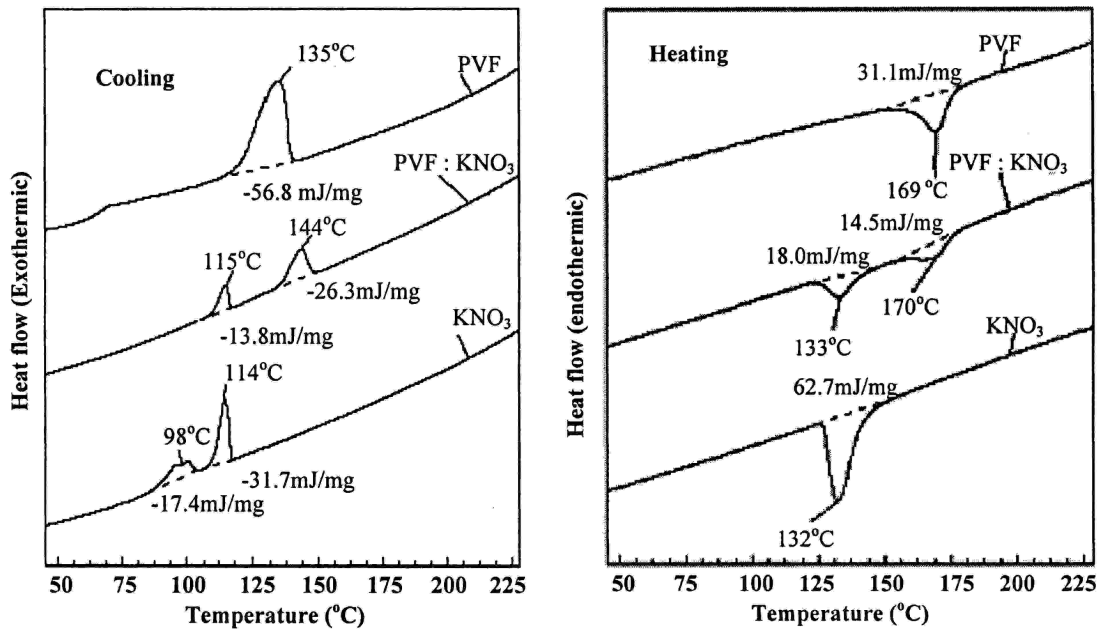
Kumar i Nath [19] mierzyli ciepło właściwe kompozytów azotan potasu – polifluorek winylu (PVF) i czystych składników tego kompozytu. Wyniki ich pomiarów przedstawia rysunek 2.5.

2.1.2. Kompozyty porowate

KNO_3 było badane również w postaci kompozytów porowatych i jako cienkie warstwy. Scott [20] badał cienkie warstwy KNO_3 już w 1988. Zaobserwował on silne obniżenie temperatury przejścia fazowego z fazy II do fazy III, a tym samym poszerzenie zakresu temperatur występowania fazy ferroelektrycznej. Dla dostatecznie cienkich



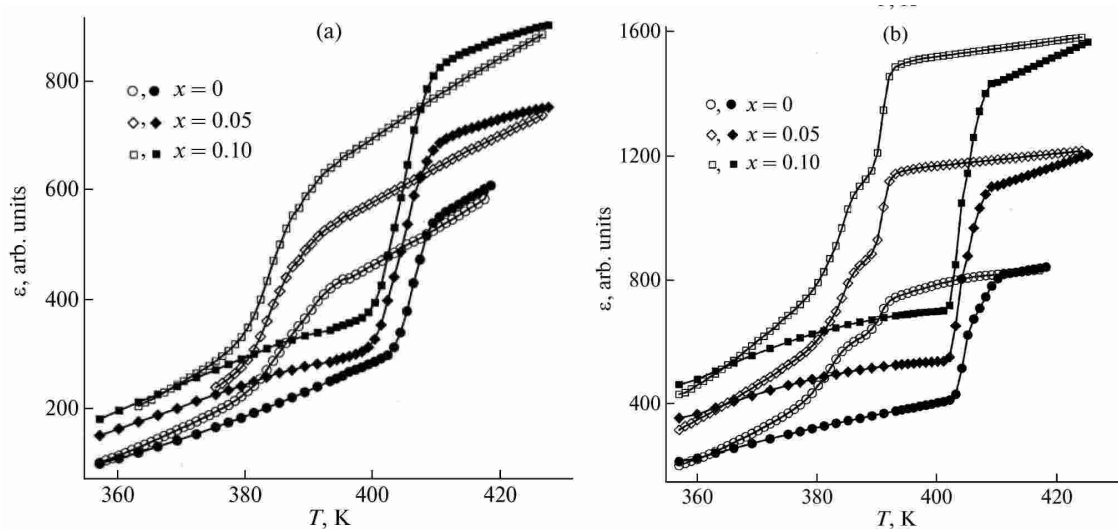
Rysunek 2.4. Przewodność stałoprądowa wykreślona w funkcji odwrotności temperatury. Górne pole – monokryształ, trójkąty – chłodzenie, krzyżyki – grzanie. Dolne pole – próbka polikrystaliczna, pełne koła – chłodzenie, puste – grzanie [18]



Rysunek 2.5. Termogramy PVF, KNO₃ i kompozytu PVF:KNO₃[19]

warstw obserwowano ferroelektryczność w temperaturze pokojowej. Barysznikow *et al* [21] badał sita molekularne MCM-41 wypełnione kryształami mieszanymi K_{1-x}Ag_xNO₃ dla x=0, 0.05 i 0.1.

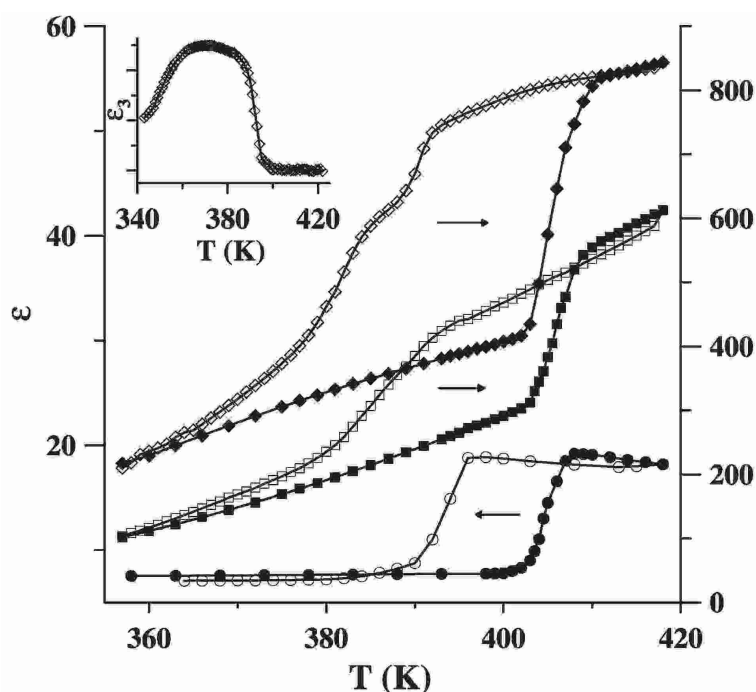
Wyniki przedstawia rysunek 2.6. Dla czystego KNO₃ w materiale o średnim rozmiarze porów 37 Å nie zaobserwowano dwóch przejść przy chłodzeniu, co może sugerować, że przejście fazowe z fazy wysokotemperaturowej zachodzi bezpośrednio do niskotemperaturowej z pominięciem fazy ferroelektrycznej. Natomiast temperatura przejścia fazowego przy chłodzeniu znacząco przesuwa się w stronę niższych temperatur. Dla porów o rozmiarze 26.1 Å obserwuje się dwa przejścia przy chłodzeniu, a dolne jest



Rysunek 2.6. Przenikalność elektryczna kompozytów $K_{(1-x)}Ag_xNO_3$ w sitach molekularnych o rozmiarze a) 37 i b) 26.1 Å przy częstotliwości 1 MHz przy chłodzeniu (puste symbole) i grzaniu (pełne) [21]

silnie rozmyte. Ponadto obserwuje się efekt Maxwella-Wagnera najprawdopodobniej związany z istnieniem nieuporządkowanych fragmentów powierzchni cząstek w porach, które wykazują wysoką przewodność jonową.

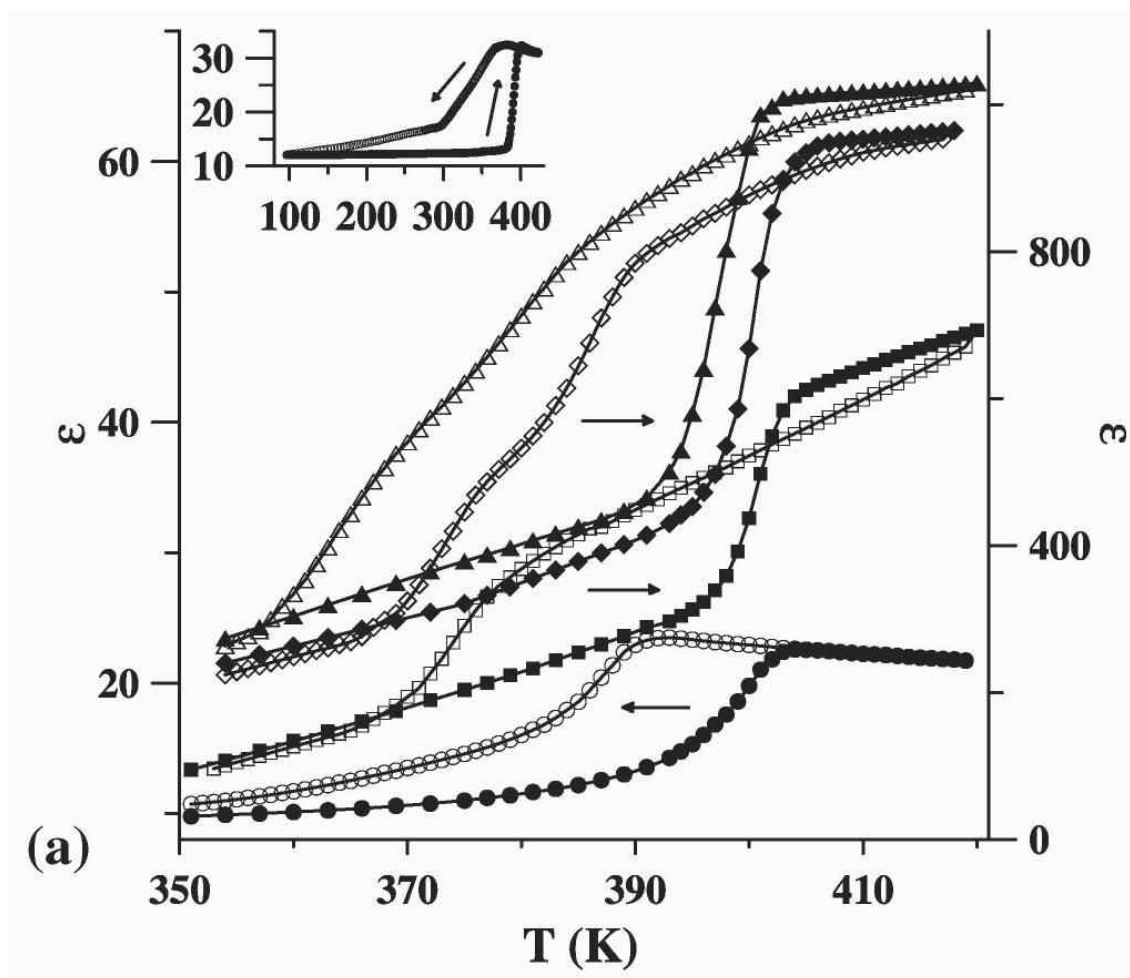
Barysznikow *et al* [22] zbadali KNO_3 i $K_xNa_{1-x}NO_3$ w sitach molekularnych typu MCM-41. Rozmiar porów użytych materiałów wyniósł 37 i 26 Å. Wyniki ich badań dla czystego KNO_3 przedstawia rysunek 2.7



Rysunek 2.7. Przenikalność elektryczna dla litego kryształu KNO_3 (koła), i KNO_3 w materiałach porowatych MCM-41 o rozmiarach porów 37 Å (kwadraty) i 26 Å (romby) uzyskane dla chłodzenia (puste symbole) i grzania (wypełnione) [22]

Jak można zauważyć, wraz ze zmniejszaniem rozmiarów porów przenikalność rośnie.

Ta zależność jest również sprawdzona dla soli binarnych, i potwierdza spostrzeżenia dotyczące układu $K_{1-x}Ag_xNO_3$.



Rysunek 2.8. Przenikalność elektryczna dla litego kryształu $K_{0.95}Na_{0.05}NO_3$ (koła), $K_{0.95}Na_{0.05}NO_3$ w materiale MCM o rozmiarach porów 37 Å (kwadraty) i 26 Å (romby) i przenikalność $K_{0.9}Na_{0.1}NO_3$ w porach o średnicy 26 Å (trójkąty) uzyskana przy chłodzeniu (puste symbole) i grzaniu (pełne) [22]

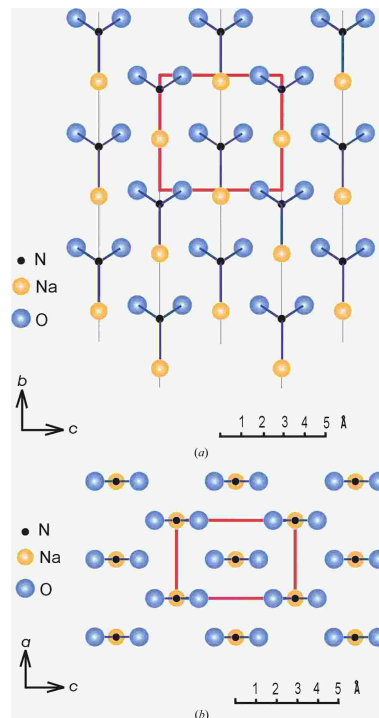
Wyniki pokazują wyraźne zmiany we własnościach dielektrycznych zarówno proszków, jak i kompozytów wraz ze wzrostem ilości $NaNO_3$. Podczas grzania przejście z fazy II do fazy I jest widoczne dla wszystkich próbek. Wprowadzenie materiału w pory prowadzi do wzrostu temperatury przejścia fazowego, natomiast dla litych kryształów wzrost zawartości sodu powoduje obniżanie temperatury przejścia. Przesunięcie monotonicznie rośnie wraz ze zmniejszaniem rozmiaru porów i zwiększaniem zawartości sodu. Wyniki zdają się sugerować, że faza ferroelektryczna występuje we wszystkich badanych próbkach porowatych z wyjątkiem czystego KNO_3 . Dla $K_{0.9}Na_{0.1}NO_3$ przejście fazowe jest silnie rozmyte i kończy się poniżej temperatury pokojowej.

2.2. Azotan (III) sodu NaNO_2

W tym rozdziale zostaną przedstawione własności fizyczne i struktura litego azotanu (III) sodu oraz kompozytów wytworzonych na bazie szkieł porowatych wypełnionych tych materiałem.

2.2.1. Lity kryształ

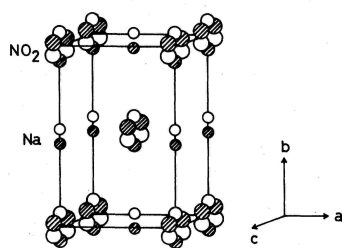
W temperaturze pokojowej kryształy NaNO_2 znajdują się w fazie ferroelektrycznej o symetrii $C_{2v}^{20}(\text{Im}2\text{m})$. W temperaturze $163.9\text{ }^\circ\text{C}$ występuje przejście fazowe pierwszego rodzaju do antyferroelektrycznej fazy modulowanej niewspółmiernie ze stosunkowo dużym okresem modulacji $\sim 9a$. Grupa nadprzestrzenna symetrii tej fazy to P_{1s1}^{Immm} . Po tym przejściu w temperaturze $165.2\text{ }^\circ\text{C}$ następuje przejście drugiego rodzaju do fazy paraelektrycznej o symetrii $D_{2h}^{25}(\text{Immm})$. Strukturę kryształów NaNO_2 przedstawiają rysunki 2.9 i 2.10. W fazie niskotemperaturowej wszystkie dipole są ułożone wzdłuż osi b co daje dużą anizotropię.



Rysunek 2.9. Struktura NaNO_2 wzdłuż kierunku $[100]$ (a) i $[010]$ (b)[23]

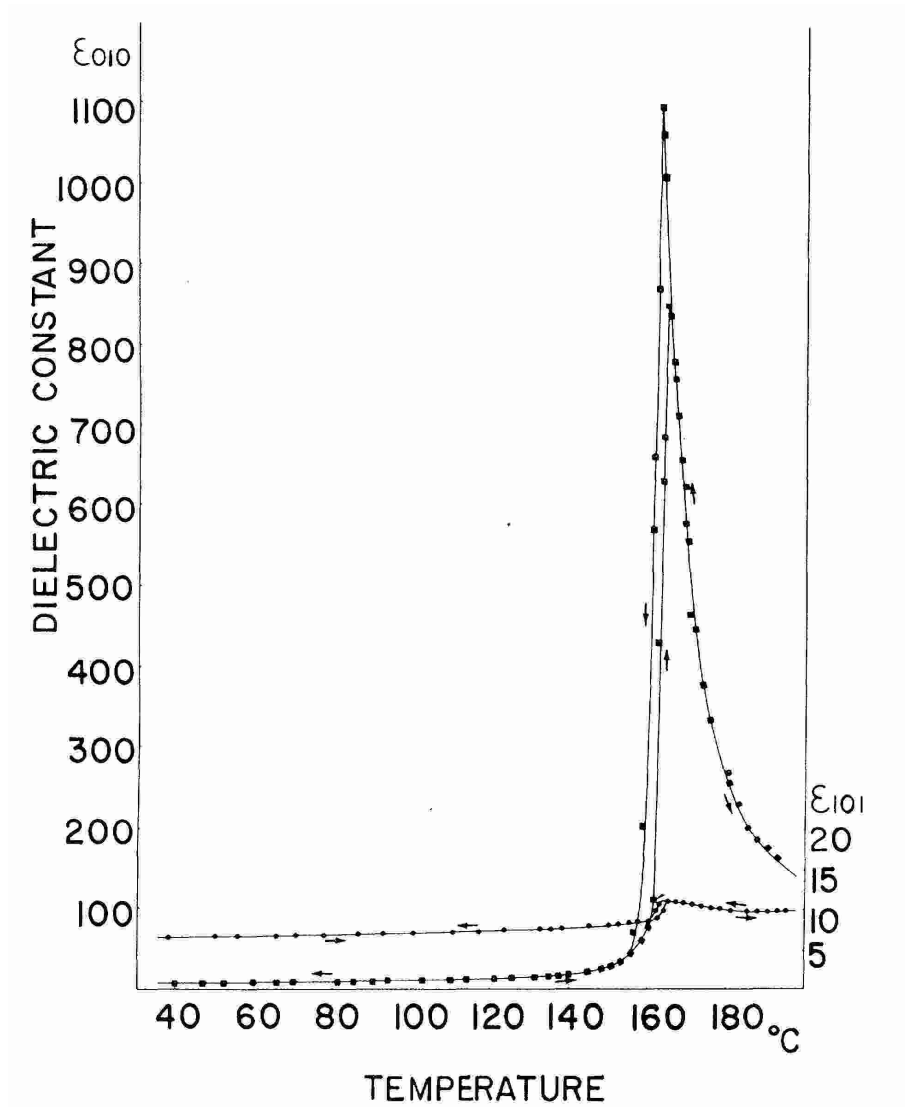
Ferroelektryczność w kryształach NaNO_2 odkrył Sawada *et al* [25] w 1958 r. Strukturę NaNO_2 badano jednak już wcześniej – na początku lat pięćdziesiątych [26, 27], ale nie zbadano dokładnie własności dielektrycznych. Zmianę symetrii zaobserwowano jeszcze wcześniej – bo w 1943r. Sawada wykazał istnienie jednego przejścia fazowego, a odkrycia drugiego dokonano parę lat później. Ponieważ struktura NaNO_2 jest bardzo prosta, faza modulowana występująca w tych kryształach została przebadana bardzo dokładnie.

W 1958 r. Sawada *et al* wyznaczyli zależność przenikalności elektrycznej kryształów NaNO_2 przy częstotliwości 100 kHz od temperatury. Stwierdzono pik w zależności



Rysunek 2.10. Struktura NaNO_2 w fazie ferroelektrycznej [24] (Zakreskowane kółka to alternatywne położenia atomów)

przenikalności elektrycznej od temperatury w temperaturze 164°C o wartości 780 dla grzania, i w 162°C o wartości 1100. Przenikalność elektryczna w temperaturze pokojowej wynosiła 7,4. Szybkość zmiany temperatury wynosiła $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Powyżej tych temperatur przenikalność spełniała prawo Curie – Weissa z temperaturą Curie 433 K ($\sim 160^\circ\text{C}$), a stała Curie wyniosła 5000 K . Wykres przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury przedstawia rysunek 2.11.



Rysunek 2.11. Przenikalność NaNO_2 [25]

Sawada podał również wartości pola koercji i polaryzacji spontanicznej. W temperaturze 143°C pole koercji wyniosło 2.3 kV/cm, a polaryzacja spontaniczna 6.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Jednakże pole koercji wyznaczone z pętli histerezy zależało silnie od natężenia przyłożonego pola. By otrzymać nasyconą pętlę histerezy w temperaturze pokojowej konieczne było pole elektryczne o natężeniu powyżej 25 kV/cm. Nieco powyżej przejścia zaobserwowano rozdwojenie pętli histerezy, co jest jedynie krótko wzmiankowane w artykule [25].

Badania strukturalne

Hartwig *et al* [28] przedstawili w 1972 roku szczegółową analizę dynamiki sieci krystalicznej opartą o badania ramanowskie. Niestety ze względu na niedużą rozdzielczość temperaturową nie byli oni w stanie zbadać fazy niewspółmiernie modulowanej i opisali obszar przejścia jako całość.

W fazie ferroelektrycznej wyniki są zgodne z oczekiwaniami dla grupy symetrii C_{2v}^{20} . Co prawda nie zaobserwowano najniższego modu, ale uzasadniono to słabym sprzężeniem Ramana dla tego modu. Zastosowano nietypowe badania dyspersji kątowej, co pozwoliło zmierzyć dwa mody o niskich częstościach. W kryształach anizotropowych te badania są konieczne, ponieważ dla fononów propagujących się w kierunku innym niż kierunki osi krystalograficznych nie są spełnione reguły wyboru.

Widmo w fazie paraelektrycznej nie dało się zinterpretować na podstawie przewidywań zakładających symetrię D_{2h}^{25} zgodną z wcześniejszymi badaniami strukturalnymi. Teoria przewidywała, że w widmie obserwowane będą zaledwie trzy częstości, tymczasem zaobserwowano sześć. Rozbieżność wyjaśniono tym, że w badaniach rentgenograficznych otrzymujemy wyniki uśredniające niejednorodności po objętości próbki i po czasie. Badania rozpraszania Ramana i spektroskopia podczerwieni działają na krótszej skali czasowej niż dynamika sieci i są w stanie odwzorować istniejący w kryształach nieporządek. Stąd pojawienie się modów, których nie powinno się obserwować, można powiązać z nieporządkiem grup NO_2 . Częstości translacyjne nie powinny być zaburzone przez ten nieporządek, co pozwoliło badaczom przypisać poszczególnym pasmom określone mody. Kolejną anomalią był niesymetryczny kształt linii spektralnych. Wynika to z tego, że w spektroskopii Ramana próbkujemy mikrodomenę, w której nie jest zachowana translacyjna niezmienniczość. To z kolei znosi reguły wyboru dla wektora falowego i powoduje, że nie tylko fonony o małym wektorze falowym mogą brać udział w rozpraszaniu. Jako że nie jest w takich warunkach spełniona zasada zachowania wektora falowego, należy oczekiwać niesymetrycznych linii widma. Ostatnią anomalią było pojawienie się dwóch nadmiarowych pasm. By je wytłumaczyć, należy przyjąć, że występują duże oscylacje grup NO_2 dookoła osi a

W obszarze przejścia wykazano brak typowych miękkich modów. Prowadząc badania w wybranych płaszczyznach do częstości 3 cm^{-1} wykluczono również niskoczęstotliwościowe fale dipolowe jako mechanizm przejścia. Podobnie wykluczono mechanizm translacyjnego i rotacyjnego tunelowania. Wyniki pracy [28] sugerują, że mechanizmem

odpowiedzialnym za przejście może być obrót grup NO_2 wokół osi a . Nie ma natomiast żadnych dowodów mogących świadczyć o obrocie względem osi c – co wydaje się łatwiejsze.

Yamaguchi *et al* [29] przeprowadzili dokładne badania dylatometryczne i dielektryczne kryształów NaNO_2 . Zdają się one sugerować, że poniżej T_c w obszarze o szerokości ~ 0.1 K faza ferroelektryczna i antyferroelektryczna mogą występować jednocześnie.

Podobne zjawisko zaobserwowali Yoon *et al* [30] badając niskoczęstotliwościową dyspersję dielektryczną. Uzasadnili oni istnienie dodatkowej anomalii tym, że ściany domenowe są w stanie przetrwać przejście do fazy antyferroelektrycznej, zwłaszcza jeśli w próbce występują defekty. Jest to zatem uzasadnienie podobne do tego podanego przez Yamaguchi.

Ravindran *et al* [31] stosując metody fizyki komputerowej zbadali wiązania chemiczne i strukturę elektronową NaNO_2 . Posłużyli się przybliżeniem Full Potential Muffin - Tin Orbital. W obliczeniach przyjęli uproszczenie, polegające na tym że założyli współmierność fazy antyferroelektrycznej. Uzyskali 12 pasm w obszarze walencyjnym. Wyliczona przez nich przerwa energetyczna była skośna i wyniosła 2.2 eV (wartość mniejsza od wyników poprzednich obliczeń – 2.95 eV). Jest to mniej niż eksperymentalnie zmierzone wartości 3.14 eV i 3.22 eV. Jednak jest to spodziewana rozbieżność, gdyż nie ujęto w obliczeniach nieciągłości potencjału korelacji-wymiany. Wyliczona gęstość stanów wskazuje na to, że atomy sodu są prawie całkowicie zjonizowane. Z otrzymanej długości wiązania N-O wynika, że jest ono kowalencyjne. Mamy więc do czynienia ze strukturą w której kompleks NO_2 jest związany walencyjnie i można potraktować go jako ujemną całość. Jest to struktura podobna do NaCl . Istnieje empiryczne prawo spełnione dla halogenkowych kryształów jonowych:

$$KV = 11.3 \pm 0.5 \text{Mbar}\text{\AA}^3, \quad (53)$$

gdzie: K – moduł sztywności a V objętość molowa. Dla NaNO_2 iloczyn KV wynosi $11.7 \text{Mbar}\text{\AA}^3$, co jest zgodne z powyższym prawem.

Ostatnie prace sugerują, że modulacja utrzymuje się częściowo nawet po przejściu do fazy paraelektrycznej, jednak staje się jedynie modulacją bliskiego zasięgu. [23]

Struktura fazy modulowanej

Pierwsze ślady fazy modulowanej zaobserwował w 1962 Tanisaki. Były to piki satelitarne w widmie dyfrakcyjnym NaNO_2 . Jednak ich interpretacja pojawiła się nieco później bo w 1963 r. Dokonali jej jednocześnie Tanisaki i Yamada. Yamamoto [24] zbadał strukturę fazy modulowanej. Z wcześniejszych badań było wiadomo, że wektor falowy modulacji zmienia się wraz z temperaturą w sposób ciągły od $a^*/8$ do $a^*/10$. Wskazuje to na to, że modulacja jest niewspółmierna. Z dokładniejszych badań Kucharczyka *et al* [32] wynika że modulacji obsadzeń towarzyszy kondensacja poprzecznego modu akustycznego (modulacja przesunięciowa). Yamamoto ustalił że modulację opi-

suje grupa symetrii nadprzestrzennej P_{1s1}^{Immm} . Przesłankami prowadzącymi do takich wniosków jest to, że przejście fazowe z fazy niewspółmiernej do paraelektrycznej jest drugiego rodzaju, a w fazie niewspółmiernej nie występuje polaryzacja spontaniczna. Yamamoto oparł się na pracy teoretycznej Heinego *et al* [33]. W pracy opisano mechanizmy powstania fazy niewspółmiernie modulowanej. Wszystkie znane wtedy kryształy wykazywały trzy cechy. Po pierwsze, kryształ ma dwie transformacje, a nie jedną. Ta, która ma wyższą temperaturę przejścia jest nazywana podstawową, a druga zależną. Po drugie, te transformacje różnią się symetrią w punkcie $\underline{q} = 0$ i istnieje taki wektor $\underline{q} \neq 0$, że obie transformacje mają taką samą symetrię. Oznacza to że nie może się odbywać przekaz energii między nimi dla $\underline{q} = 0$, ale może dla pewnego $\underline{q} \neq 0$. Po trzecie obie transformacje występują w fazie niewspółmiernie modulowanej, ale mod zależny znika poniżej T_2 .

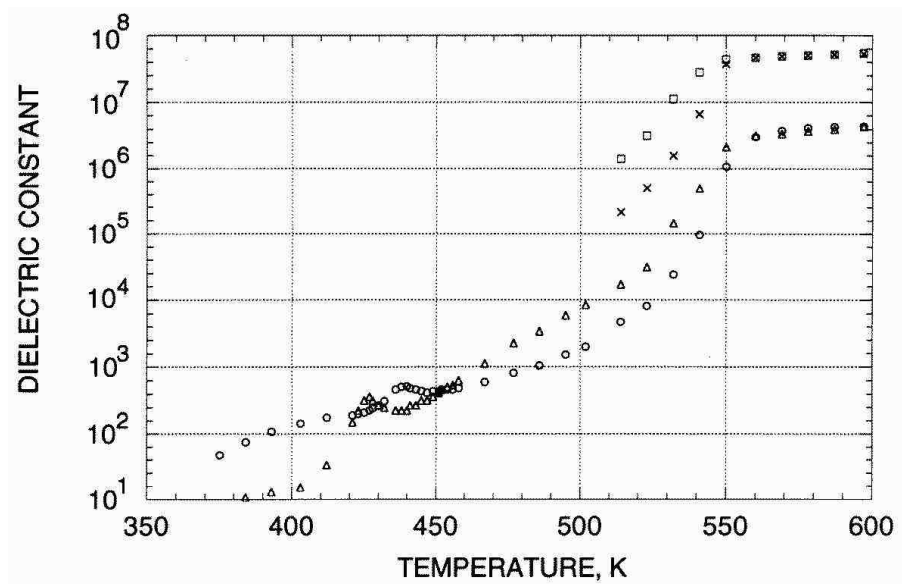
2.2.2. Kompozyty porowate

Kryształy NaNO_2 były też intensywnie badane w materiałach porowatych. Większość prac opisuje zachowanie w szklach porowatych, ale pojawiają się również inne materiały jako matryce. Wśród nich należy wymienić opale, azbest chryzotylowy i inne materiały porowate. Liczba publikacji dotycząca NaNO_2 w materiałach porowatych jest znaczna. Badania na nanocząstkach NaNO_2 prowadzone były już w latach 80-tych [34]. Badano cząsteczki o średnicy około 5 nm. Zostały one otrzymane trzema różnymi metodami:

1. Pierwsza z nich to współosadzanie (coprecipitation). Wodny roztwór o stężeniu 0.5% wg. NaNO_2 i 0.7% wg. alkoholu poliwinylowego (PVA) poddano udarowemu mrożeniu na aluminiowej płytce w temperaturze ciekłego azotu. Następnie suszenie w próżni w 150 K powodowało powstanie piankowej matrycy PVA z zawieszonymi kryształami NaNO_2 .
2. Kondensacja w gazie szlachetnym. W 400°C NaNO_2 jest odparowywane w atmosferze helu pod ciśnieniem 20–100 Pa. Cząstki NaNO_2 tracą energię kinetyczną w zderzeniach i osadzają się w oleju silikonowym
3. Współodparowanie (coevaporation) – zmodyfikowana wersja (2) – odparowuje się jednocześnie NaNO_2 i metal, na przykład Cu. Pary są osadzane na podłożu z tego metalu.

Stechiometria była badana przez pomiar temperatury topnienia z użyciem techniki DTA, średni rozmiar krystalitu określono z dyfraktogramu metodą Debye'a-Scherrera. Nie zaobserwowano przesunięcia temperatury przejścia fazowego, a jedynie rozmycie związanej z nim anomalii, które zanikało po potraktowaniu próbek wodą, co prowadziło do zwiększenia rozmiarów cząstek.

Kolejnym typem struktury jest porowaty krzem [35]. Matrycę uzyskano przez trawienie krzemu w roztworze alkoholowym kwasu fluorowodorowego wspomaganie prądem. W zależności od natężenia prądu tworzyły się różnego rozmiaru pory. Porowa-



Rysunek 2.12. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury dla kompozytu NaNO_2 – opal[36]

tość wynosiła 50%, a wypełnienie materiałem 20%. Pory były rozłożone warstwowo na przemian 60 i 100 nm. Temperaturę przejścia zaobserwowano badając intensywność generacji drugiej harmonicznej. Uzyskano przesunięcie się temperatury przejścia do 154°C .

Własności dielektryczne

Pierwszym opisanym kompozytem porowatym na bazie NaNO_2 był opal zbadany przez Pankową *et al* [36].

Przenikalność opalu wypełnionego NaNO_2 jest przedstawiona na rysunku 2.12. Autorzy zaobserwowali wzrost przenikalności elektrycznej, przy czym na tle tego wzrostu był obserwowany pik. Temperatura przejścia zmierzona dla opalu wyniosła 440 K podczas grzania i 427 K podczas chłodzenia, dla litego kryształu temperatury przemian fazowych wynosiły odpowiednio 441 K i 438 K. Znaczne poszerzenie histerezy zostało wyjaśnione oddziaływaniem między matrycą a NaNO_2 .

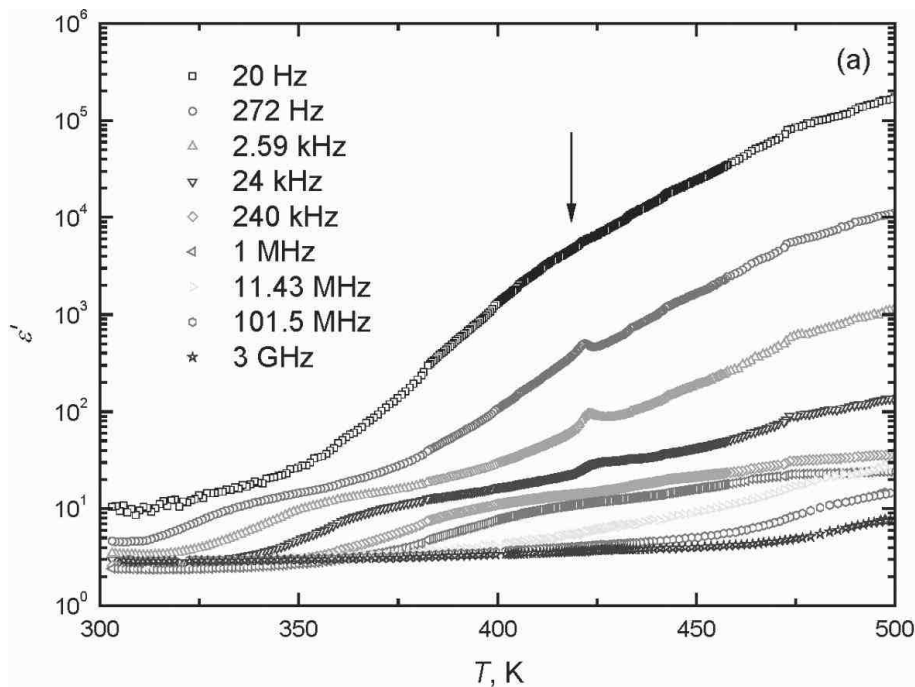
Późniejsze wyniki eksperymentów prowadzonych przez różnych badaczy znacznie się między sobą różnią.

Colla *et al* [37] wykonali badania niskoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej. Matrycą było szkło porowate o średnim rozmiarze porów 7 nm. W pracy tej stwierdzono obniżenie temperatury przejścia fazowego w stosunku do litego kryształu, chociaż nie podano ilościowo o ile.

Kutnjak *et al* [38] badali szkło porowate o średnim rozmiarze porów 7 nm. Rozłożyli przenikalność na cztery części – przewodność stałoprądową, efekt polaryzacji elektrod, efekt Maxwella–Wagnera–Sillarsa i wkład od relaksacji dielektrycznej. Największy wkład daje polaryzacja elektrod. Nie stwierdzono piku zależności przenikalności elektrycznej od temperatury. Temperaturę przejścia fazowego wyznaczono na podstawie parametrów dopasowania wymienionych wyżej składowych przenikalności elektrycznej.

Fokin [39] mierząc przenikalność dielektryczną nie zauważył wyraźnego pików w zależności temperaturowej przenikalności. Jednakże na zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury pojawia się rozmyty pik. Jako że szkło porowate tworzy nieuporządkowaną strukturę porów, nie jest możliwe zastosowanie modelu ośrodka efektywnego do opisu uzyskanych wyników. Próbowano analizy przez funkcje empiryczne. Przenikalność elektryczną można rozdzielić na dwa człony – jeden związany z przewodnością a drugi z wkładem wnoszonym przez procesy relaksacji. Zmiana współczynników tych zależności sugeruje istnienie stanu przedtopnienia powyżej 380 K. Dodatkowo autorzy zbadali roztwór stały o składzie $(\text{NaNO}_2)_x (\text{KNO}_2)_{1-x}$ dla $x = 5$ i 10 %. Zaobserwowali że zamiana jonu sodu na potas powoduje zmniejszenie się wysokości pików strat. W ten sposób udowodniono że za wzrost przenikalności odpowiada wzrost ruchliwości jonów sodu.

Obszerne badania dielektryczne szkła porowatego wypełnionego NaNO_2 opublikowali Kinka *et al* [40]. Przedmiotem ich badań było szkło porowate o średnim rozmiarze porów 7 nm. Wykazali że szkło to jest higroskopijne, ale ślady wody znikają po stosunkowo krótkim wygrzewaniu w temperaturze 400 K. W celu usunięcia zaadsorbowanej w porach wody stosowali przed każdym pomiarem wygrzewanie w temperaturze 500 K przez godzinę. Zaobserwowali wzrost przenikalności wraz z temperaturą podobnie jak Fokin, przy tym jednak na tle tego wzrostu pojawiał się słaby pik, którego dokładne położenie zależało od częstotliwości, i rosło wraz z jej wzrostem. Zależność przenikalności od temperatury przedstawia rysunek 2.13.



Rysunek 2.13. Temperaturowa zależność przenikalności dla NaNO_2 wprowadzonego do szkła o średnim rozmiarze porów 7 nm [40]

Korotkov *et al* [41] wykonali dokładne pomiary dielektryczne. Nie zaobserwowano pików przenikalności, a jedynie anomalię $\text{tg}\delta$. Zauważono cztery piki zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury, z których położenia dwóch słabo zależą od częstotliwości. Pik w tempera-

turze 417 K został zidentyfikowany jako pik związany z przejściem fazowym. Odpowiada za niego zachowanie uwarunkowane niskoczęstotliwościowymi fluktuacjami granicy faz w pobliżu przejścia fazowego. Kolejne dwa piki wykazują silną zależność od częstotliwości. Jeden z nich można zaobserwować tylko poniżej 1 kHz, a drugi tylko powyżej 10 kHz. Częstotliwości tych pików spełniają prawo Arrheniusa. Obydwa procesy są widoczne zarówno powyżej jak i poniżej przejścia fazowego, to znaczy nie są związane ze stanem ferroelektrycznym. Energia aktywacji wysokoczęstotliwościowego procesu jest stała i wynosi 0.87 eV niemal do temperatury 505 K w której pik zanika. Niskoczęstotliwościowy proces ma dwie energie aktywacji, 1.01 eV poniżej 485 K i 2.67 eV powyżej. By uzyskać energie aktywacji przewodnictwa analizowano jego zależność od temperatury:

$$\sigma \approx A_1 T^{-1} \exp(-E_1/kT) + A_2 T^{-1} \exp(-E_2/kT). \quad (54)$$

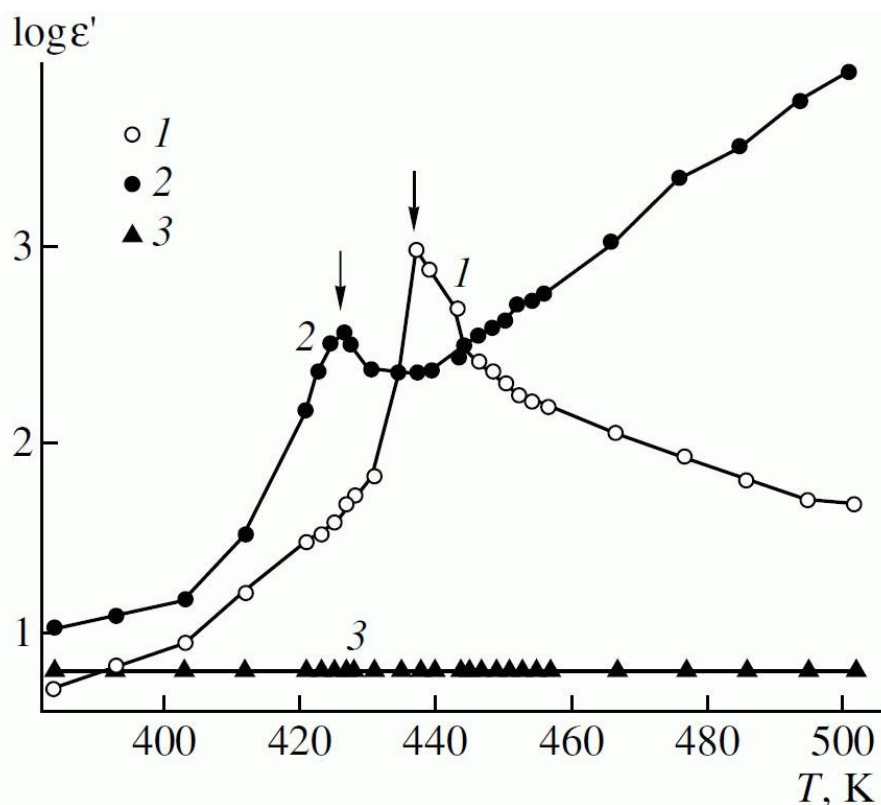
Zauważono zmienność energii aktywacji przewodnictwa. Podczas pierwszego cyklu termicznego wynosiły one $E_1 \approx 0.36$ eV i $E_2 \approx 1.12$ eV. Po jedenastu cyklach chłodzenie grzanie wartości energii aktywacji wzrosły do odpowiednio 0.94 i 1.75 eV. Wykazano korelację między częstością niskoczęstotliwościowego procesu relaksacji a przewodnością. Wiadomo stąd, że niskoczęstotliwościowy proces to relaksacja ruchomych ładunków w ośrodku niejednorodnym, zgodna z mechanizmem Maxwella–Wagnera. Charakterystyczną cechą pików odpowiadających wysokoczęstotliwościowemu procesowi jest to, że zanika w temperaturze 505 K. Nie zauważono w tej temperaturze żadnych zmian w strukturze krystalicznej. Sugeruje to, że w tej temperaturze krystalicity łączą się wskutek rozszerzalności termicznej. Za mechanizm odpowiedzialny za wystąpienie tego pików uznano polaryzację Maxwella–Wagnera na granicy kryształów. Zmierzone własności elastyczne sugerują znaczne mięknienie sieci powyżej 380 K, co sugeruje stan przedtopnieniowy.

W NaNO_2 wbudowanym w inne materiały sytuacja jest odmienna od tej przedstawionej powyżej. Tien *et al* [42] badali matryce SBA-15 o średnim rozmiarze porów 5.2 nm wypełnione NaNO_2 i zaobserwowali zależność temperatury pików od historii termicznej próbki. Na świeżo otrzymanych próbkach przesunięcie wynosiło 18 K w stronę niższych temperatur, ale z każdym cyklem pomiaru malało, by spaść niemal do zera dla szóstego cyklu.

Barysznikow [43] badał NaNO_2 w matrycach MCM 41 o średnim rozmiarze porów 3.7 2.61 2.03 i 2.38 nm. Nie zaobserwowano przesunięcia anomalii przenikalności dielektrycznej. Jako że matryca MCM 41 jest periodyczna, było możliwe zastosowanie przybliżenia ośrodka efektywnego. Wyliczono przenikalność samego NaNO_2 i stwierdzono, że główny wkład daje efekt Maxwella–Wagnera. Zaobserwowano wyraźny pik. Tien *et al* [44] badali NaNO_2 w porowatym tlenku aluminium. Mierzyli przenikalność dla częstotliwości 1 MHz, z użyciem srebrnych napyłonych elektrod. Średni rozmiar

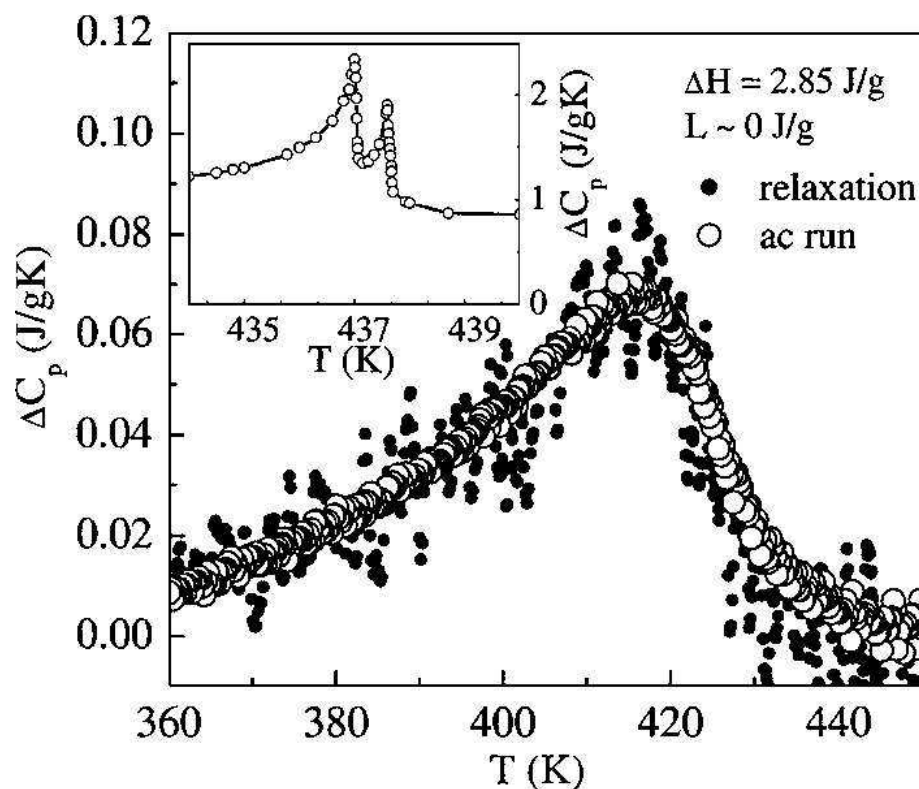
porów był większy od poprzednich materiałów i wyniósł 40 nm. Zaobserwowali oni bardzo wyraźny pik przesunięty ku wyższym temperaturom (441 K).

Bałabinskaja *et al* [8] zbadali własności dielektryczne opali wypełnionych NaNO_2 , NaNO_3 i AgI , i własności optyczne syntetycznych zeolitów wypełnionych NaNO_2 i NaNO_3 i AgI .



Rysunek 2.14. Zależność temperaturowa rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla 1) monokryształu NaNO_2 2) kompozytu opal - NaNO_2 3) pustego opalu; strzałki wskazują temperaturę Curie dla kompozytu i litego kryształu [8]

Badania Bałabińskiej *et al* wykazały, że występuje znaczne poszerzenie zakresu topnienia NaNO_2 wbudowanego w opal. Wartości przenikalności osiągały wielkości rzędu 10^8 . Próbkę przygotowano z roztoku dla opali i z roztworu wodnego dla zeolitów. Wypełnienie określano z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego i przez pomiar gęstości. Współczynnik wypełnienia wynosił około 30%. Wypełnione opale są stabilne pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednak prawie cały materiał wycieka z matrycy przy podgrzewaniu do temperatur w pobliżu temperatury topnienia litego materiału, przy czym na powierzchni tworzą się whiskery. Użyto grafitowych elektrod, a pomiary prowadzono w temperaturach od 300 K do temperatury topnienia wprowadzonego związku. Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawia rysunek 2.14. Widać wyraźne obniżenie temperatury przejścia fazowego. Oprócz pomiarów dielektrycznych przeprowadzono badania optyczne. Zaobserwowano w nich przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę krótszych fal, co można wytłumaczyć kwantowym efektem rozmiarowym.



Rysunek 2.15. Anomalne ciepło właściwe ΔC_p zmierzone w trybie relaksacji i w trybie modulacji temperatury. Wstawka - anomalne ciepło właściwe litego kryształu [38]

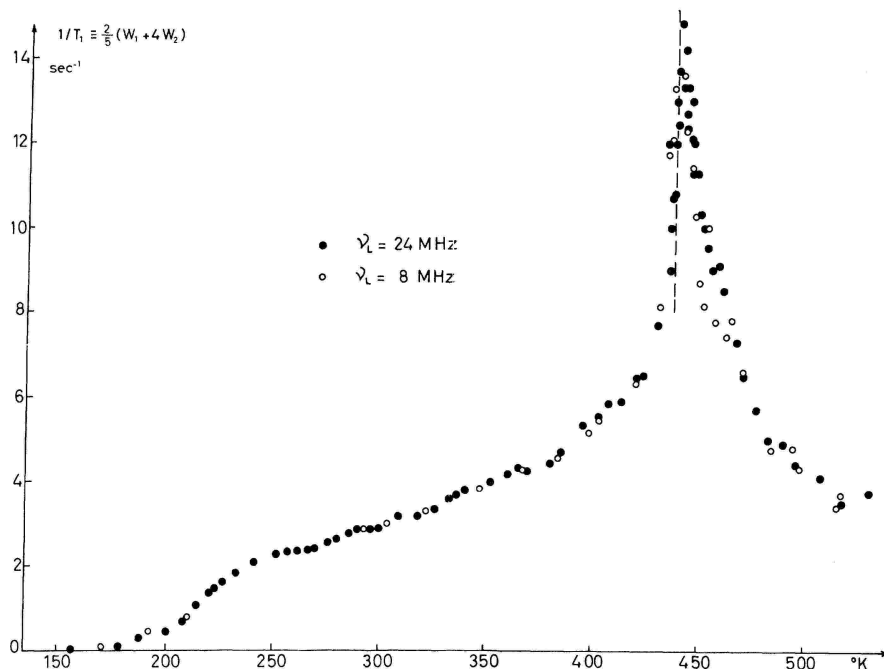
Pomiary kalorymetryczne

Kutnjak *et al* [38] przeprowadzili badania kalorymetryczne NaNO_2 w szkle porowatym o rozmiarze 7 nm. Zaobserwowano tylko jedno przejście fazowe. Zastosowali dwie techniki pomiaru – pomiar w trybie relaksacji i pomiar z modulacją temperatury. Ten drugi jest wrażliwy na ciepło ukryte, podczas gdy pierwszy „nie widzi” ukrytego ciepła przemiany. Między wynikami uzyskanymi z użyciem tych dwóch technik nie było różnicy – to znaczy, że przejście fazowe zmieniło charakter na przejście drugiego rodzaju.

Badania rezonansu jądrowego

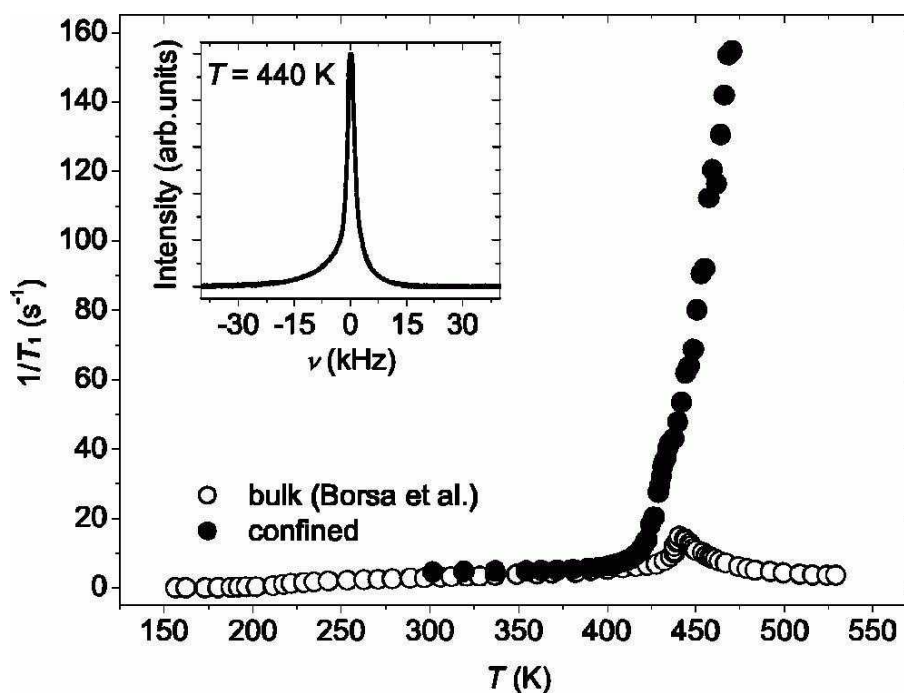
Jako że naturalnie występujący izotop sodu ^{23}Na jest magnetyczny, możliwe jest badanie NaNO_2 za pomocą techniki NMR. Jedną z pierwszych prac, które zajęły się tą tematyką dla litego kryształu była praca Bonery *et al* [45] (wyniki przedstawia rys. 2.16). Zmierzyli oni kwadrupolową relaksację spin-sieć dla litego kryształu NaNO_2 . Podali również teorię opisującą zależność tempa relaksacji od temperatury. Zarówno teoria, jak i eksperyment wykazują, że w temperaturze przejścia ferroelektrycznego występuje anomalia czasu relaksacji spin-sieć.

Technika ta była również stosowana do matryc porowatych wypełnionych NaNO_2 . Wachruszew *et al* [46], zbadali relaksację spin-sieć dla NaNO_2 w szkle porowatym o średnim rozmiarze porów 7 nm. Uzyskali oni zachowanie podobne do litego kryształu w fazie ferroelektrycznej, jednak diametralnie różne w fazie paraelektrycznej. Czas



Rysunek 2.16. Zależność tempa relaksacji spin-sieć dla NaNO_2 [45]

relaksacji dla próbki porowatej powyżej przejścia rósł. Jest to przedstawione na rys. 2.17.

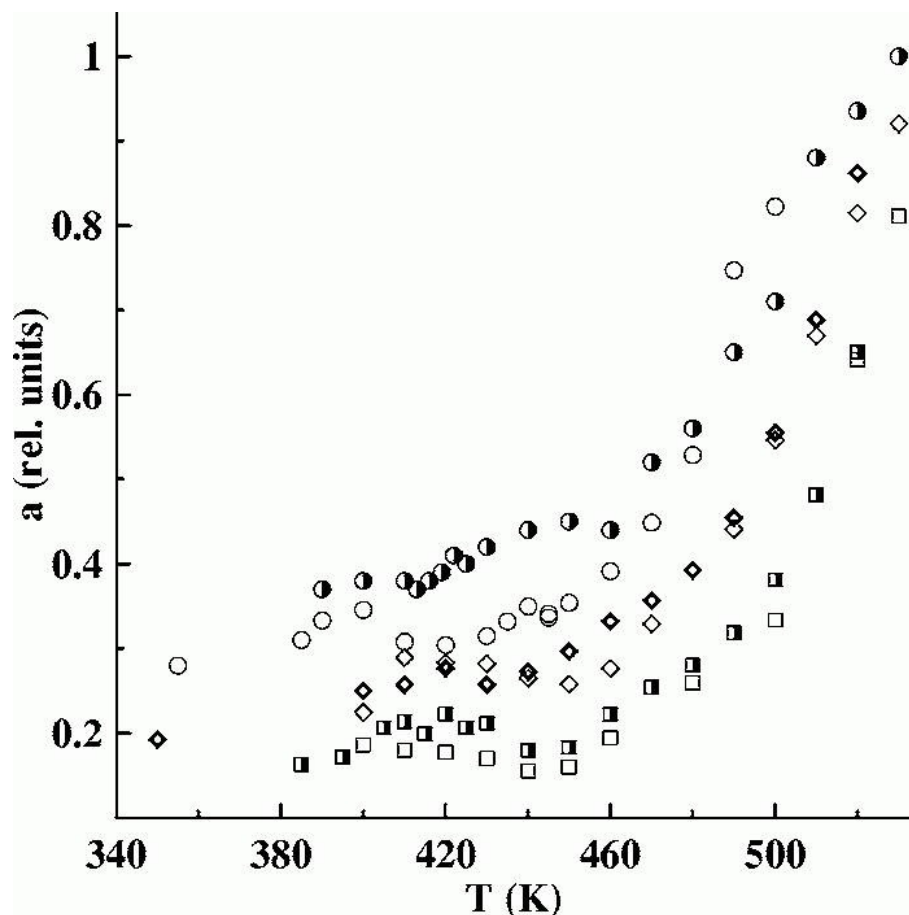


Rysunek 2.17. Zależność szybkości relaksacji spin-sieć od temperatury [46]

Autorzy uzasadniają to zwiększeniem stałej samodyfuzji dla atomów sodu, co powoduje duże zmiany tensora gradientu pola elektrycznego, które maskują inne wkłady do mechanizmu przejścia. Fokin *et al* w późniejszych pracach [39] potwierdzają te wnioski.

Jednak inne prace (np. [42, 47]) zdają się sugerować, że w materiałach porowatych wypełnionych NaNO_2 występuje pik podobny do tego w litym kryształ. Szybkość re-

laksacji przedstawia rysunek 2.19. Cheng Tien *et al* [48] zauważyli, że odpowiedź NMR można rozłożyć na część szybką i wolną. Wy tłumaczono to współistnieniem fazy ciekłej i krystalicznej, przy czym faza krystaliczna jest w pełni sztywne, i bardzo podobna do litego kryształu, natomiast faza ciekła może być zarówno cieczą, jak i kryształem w stanie przedtopnienia. Dodatkowo pokazano, że zawartość fazy ciekłej zależy od rozmiaru porów i ich geometrii. Część NaNO_2 w stanie ciekłym w funkcji temperatury przedstawia rysunek 2.18.



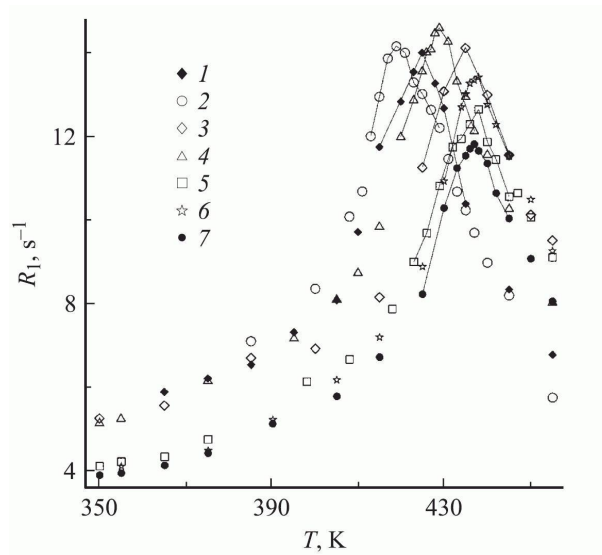
Rysunek 2.18. Część NaNO_2 wykazująca szybką relaksację. Kwadraty, koła i diamenty odpowiadają kolejno próbkom 1,2 i 3. Puste symbole – grzanie, półpełne – chłodzenie [48]

Powyższe prace sugerują inne zachowanie się NaNO_2 w porach – mianowicie współistnienie fazy ciekłej i stałej, a nie mięknięcie sieci.

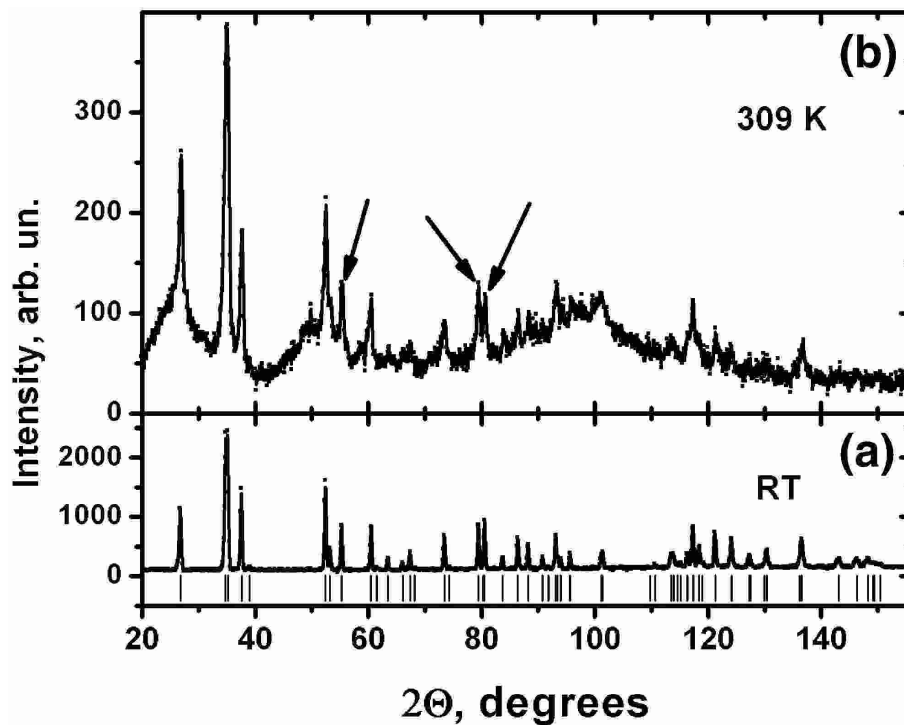
2.2.3. Rozpraszanie neutronów

NaNO_2 było badane za pomocą rozpraszania neutronów [39]. Wyniki tych badań umożliwiły uzyskanie informacji o strukturze NaNO_2 w szklach porowatych. Widmo rozpraszania przedstawia rysunek 2.20

Z poszerzenia pików można ustalić średni rozmiar krystalitu. Okazał się być on większy od rozmiaru porów. Nie zależał też od temperatury do co najmniej 480 K. Kolejną informację można uzyskać analizując intensywności pików. Niektóre z nich



Rysunek 2.19. Zależność temperaturowa szybkości relaksacji spin sieć dla NaNO_2 w matrycy SBA-15 [42] – 1–6 Numer cyklu pomiarowego dla materiałów porowatych 7 – polikryształ

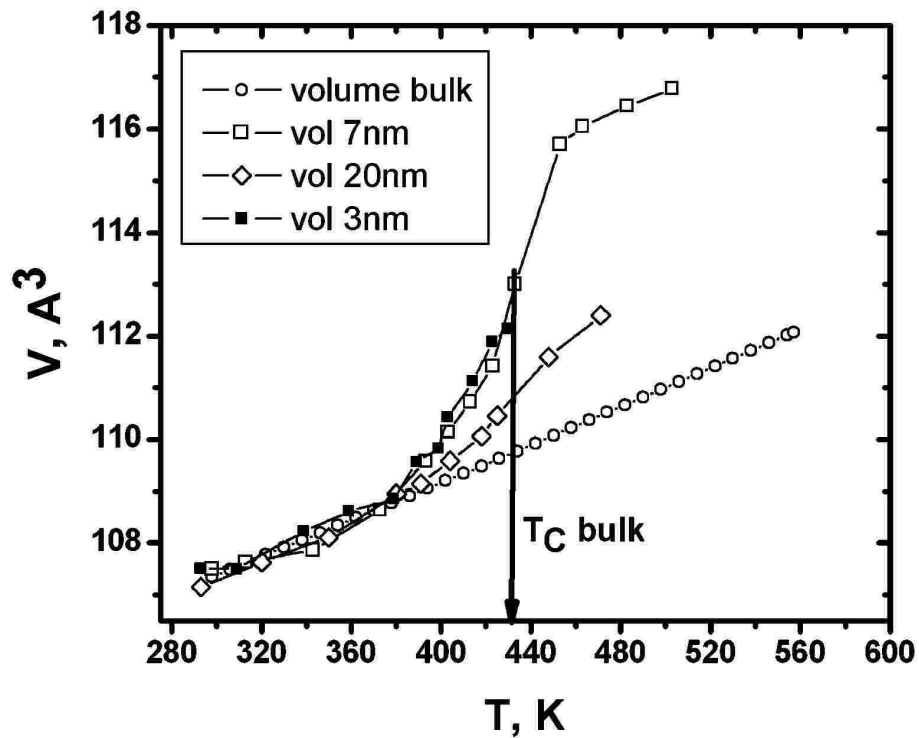


Rysunek 2.20. Widmo rozpraszania neutronów w temperaturze pokojowej dla litego kryształu (a) i dla szkła o rozmiarze porów 3 nm wypełnionego NaNO_2 . Strzałki wskazują piki Bragga (022), (123) i (132) [39]

słabo zmieniają się z temperaturą, a niektóre silnie od niej zależą. Ogólnie można zapisać wyrażenie na czynnik strukturalny:

$$|F|^2 = F_{real}^2 + \eta^2(T) \times F_{im}^2 \quad (55)$$

Gdzie η to parametr porządku, F czynnik struktury a F_{real} i F_{im} to jego część rzeczywista i urojona. To pozwala odtworzyć jego zależność od temperatury. Uzyskane przez Fokina *et al* zależności przedstawia rysunek 2.21



Rysunek 2.22. Zależność objętości komórki elementarnej od temperatury [39]

litego kryształu, natomiast szerokość pików była mniejsza niż oczekiwana. Oznacza to że krystality w porach tworzą dendryty, których średni rozmiar ustalony z szerokości pików to 45 nm. Zaobserwowano również, że odległości Si–O i O–O są takie same jak w szkle krzemionkowym, i nie zależą od temperatury z dokładnością do błędu pomiaru. Świadczy to o tym że rozmiary porów nie zmieniają się z temperaturą. Zaobserwowano również silną anizotropię drgań termicznych.

Zaproponowano ponadto wytłumaczenie gwałtownego wzrostu objętości komórki elementarnej powyżej temperatury przejścia fazowego. Za stabilizację sieci poniżej przejścia odpowiada pole elektryczne związane z porządkiem ferroelektrycznym.

Borysow *et al* zbadali również inne układy porowate wypełnione NaNO_2 . Jednym z nich był azbest chryzotyłowy [52]. Średni rozmiar porów wyniósł 6 ± 1.5 nm. Podobnie jak dla szkieł porowatych parametr porządku odtworzony z intensywności pików spełnia prawo potęgowe (56) z parametrami $T_c = 413$ K, $\beta = 0.34$. Zanik sygnału od struktury krystalicznej wystąpił w temperaturze 543 K, a ponownie się on pojawił w 508 K. To sugeruje przesunięcie i poszerzenie zakresu temperatury topnienia.

2.3. Azotan (V) sodu NaNO_3

2.3.1. Charakteryzacja fizykochemiczna

W temperaturze pokojowej kryształ znajduje się w fazie która należy do trójskośnego układu krystalograficznego i ma symetrię $R\bar{3}c - D_{3d}^6$. W temperaturze 274.2°C przechodzi do fazy nieuporządkowanej o symetrii $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ należącej do tej samej klasy, ponadto w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 37GPa przechodzi do fazy ferroelektrycznej o symetrii $R3c - C_{3v}^6$, również należącej do układu trójskośnego.

NaNO_3 był jednym z pierwszych kryształów zbadanych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej [53]. W 1920 Wyckoff [54] zbadał strukturę NaNO_3 . Ustalił, że symetria kryształu należy do grupy D_{3d}^6 . Strukturę można potraktować jako strukturę typu NaCl z chlorem zastąpionym grupą azotanową. Jednak należy zauważyć, że jest to struktura silniej zniekształcona niż NaNO_2 i nie spełnia empirycznego prawa łączącego moduł sprężystości objętościowej dla halogenków metali alkalicznych z ich objętością molową [55].

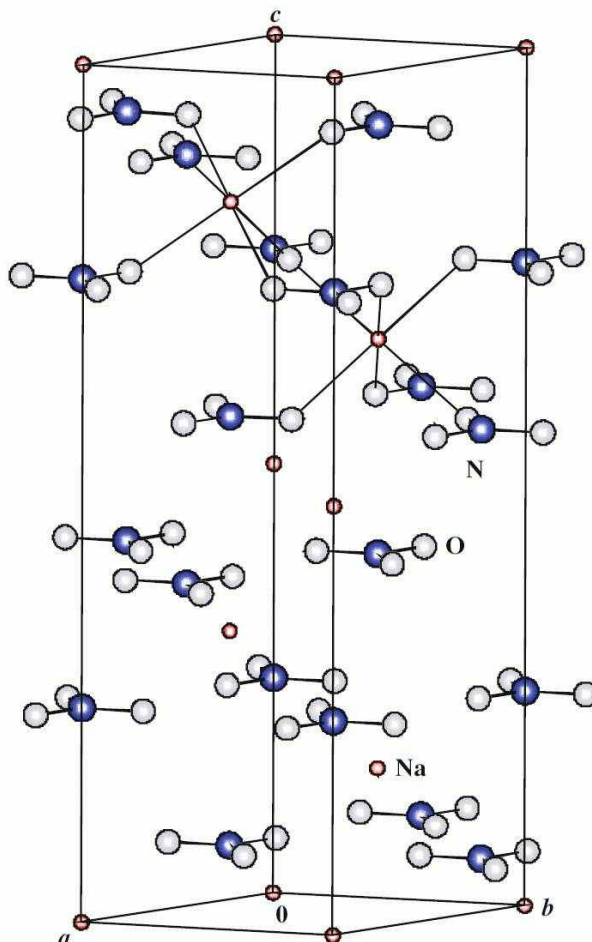
W 1931 Kracek zauważył przejście fazowe w 552 K. Przejście to zostało dokładnie zbadane, ponieważ NaNO_3 jest uznawany za izomorficzny z CaCO_3 . Związek ten jest podstawą wielu minerałów i istotne było zbadanie jego własności i przejścia fazowego. CaCO_3 rozkłada się przy ogrzewaniu, co uniemożliwiało bezpośrednie badania przejścia fazowego.

Przejście fazowe w NaNO_3 było uznawane za anomalne, ponieważ nie udawało się dopasować do niego żadnego standardowego modelu. Podczas tego przejścia zmienia się symetria fazy niskotemperaturowej $R\bar{3}c$ w wysokotemperaturową $R\bar{3}m$. Przejście to jest spowodowane pojawieniem się orientacyjnego nieporządku grup NO_3 względem ich osi symetrii. Nieporządek ten powoduje zanik odbić (113) i (211) (indeksy oparte na fazie niskotemperaturowej). W fazie wysokotemperaturowej stała sieciowa c ulega skróceniu o połowę. W fazie $R\bar{3}c$ każda następna warstwa grup NO_3 jest skierowana wierzchołkiem w jedną stronę, a sąsiadujące warstwy skierowane w przeciwną stronę. W fazie wysokotemperaturowej nie obserwuje się tego typu uporządkowania. Mimo że NaNO_3 i CaCO_3 są izostrukuralne, to przejścia się znacząco różnią. Temperatura przejścia dla kalcytu wynosi 1260 K podczas gdy dla NaNO_3 jedynie 552 K. Kalcyt rozkłada się w 1100 K na CaO i CO_2 , a pomiary są możliwe tylko pod znacznymi ciśnieniami parcjalnymi dwutlenku węgla.

Przejście w NaNO_3 jest łatwiej osiągalne eksperymentalnie, stąd jest lepiej zbadane. Należy zauważyć że dla tego związku topnienie zachodzi zaledwie 30 K powyżej przejścia fazowego. Badania wysokotemperaturowych faz NaNO_2 i CaCO_3 są ważne dla zrozumienia obiegu węgla w płaszczu ziemi.

Antao *et al* [56] dokonali bardzo dokładnych pomiarów strukturalnych. Badali oni strukturę z użyciem promieniowania synchrotronowego. Do uściślenia struktury użyto dwóch modeli. Model pierwszy jest taki jak powyżej opisany – mianowicie grupy NO_3

są płaskie i leżą w płaszczyznach prostopadłych do osi c . W obrębie warstwy wszystkie grupy są skierowane w jedną stronę, natomiast sąsiednie warstwy są skierowane w przeciwnych kierunkach. Strukturę tę przedstawia rysunek 2.23.



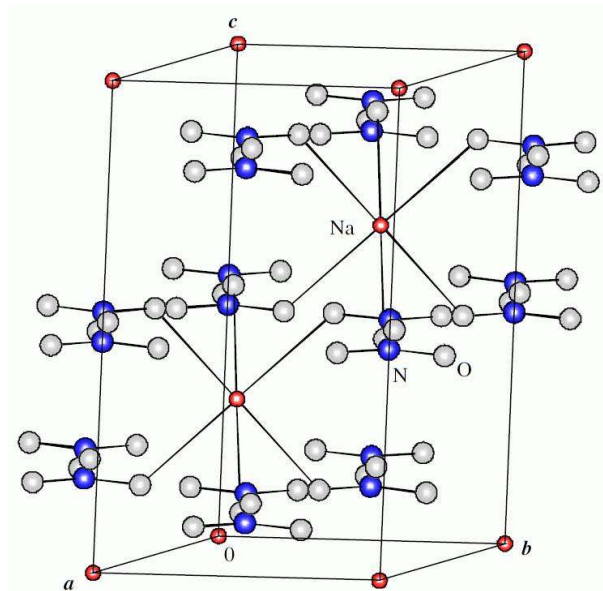
Rysunek 2.23. Struktura niskotemperaturowej fazy NaNO_3 [56]

Drugi model jest podobny, ale zakłada, że grupy nie leżą w płaszczyźnie, lecz są położone nieco pod nią lub nad nią, w zależności od orientacji grupy. Liczba grup skierowana w jedną stronę wynosi x , a w drugą $(1 - x)$.

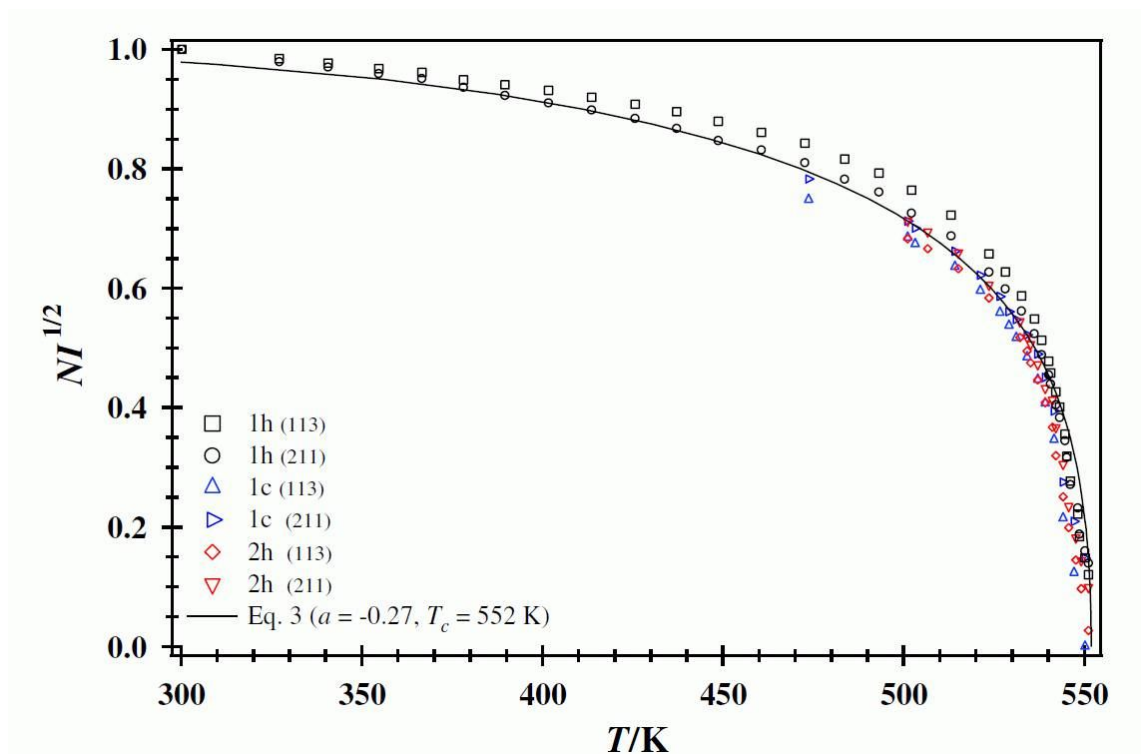
Taka jest też symetria fazy nieuporządkowanej, z tym, że $x=1/2$. Strukturę w fazie nieuporządkowanej przedstawia rysunek 2.24. Stałe sieciowe obliczone z użyciem obydwu modeli są z dokładnością do błędu pomiaru takie same. Powyżej przejścia następuje redukcja stałej sieciowej o połowę.

Mechanizmem powstawania nieporządku w jednym modelu jest zwiększanie się drgań termicznych grup NO_3 dookoła osi c , aż do zupełnego odblokowania położenia. Drugi model, uznany za bardziej prawdopodobny, charakteryzuje się nieporządkiem już w fazie niskotemperaturowej, przy czym nieporządek rośnie i w temperaturze przejścia jest osiągnięty stan całkowicie nieuporządkowany.

Wcześniejsze prace sugerowały inny mechanizm przejścia. Poon i Salje [57] z obserwacji anomalnej dwójłomności wyciągnęli wniosek, że istnieją dwa mechanizmy i by opisać przejście fazowe potrzeba dwuskładnikowego parametru porządku.



Rysunek 2.24. Struktura niskotemperaturowej fazy NaNO_3 [56]

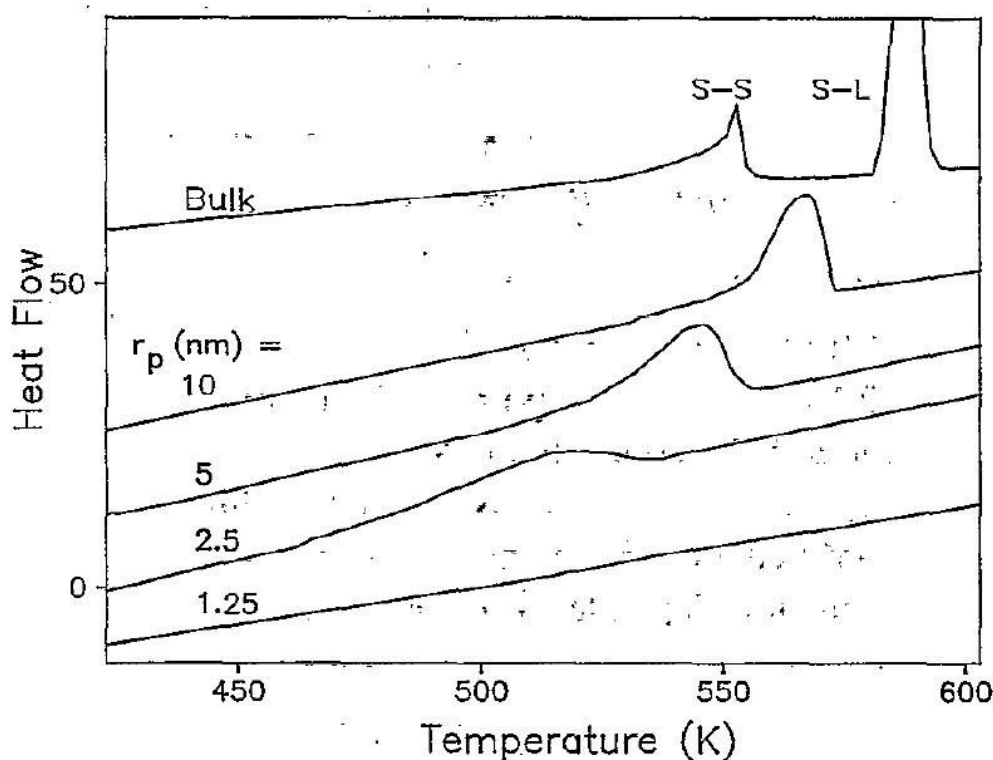


Rysunek 2.25. Parametr porządku odtworzony z intensywności pików [56]

2.3.2. NaNO_3 w materiałach porowatych

NaNO_3 w materiałach porowatych nie jest zbyt dobrze zbadanym materiałem. Muet *al* [58] przeprowadzili badania NaNO_3 w szkłe porowatym typu Gelsil. Wykorzystane przez nich materiały miały cztery promienie porów – 2.5, 5, 10 i 20 nm. Dodatkowo do pomiarów dielektrycznych i rozpraszania Ramana wykorzystano próbkę polikrystaliczną uzyskaną przez powolne odparowanie roztworu wodnego NaNO_3 , a także sześciennormalnego roztworu wodnego do badań rozpraszania Ramana. Materiał był wprowadzony w szkła porowate z roztworu wodnego. W badaniach dielektrycznych

dla szkła o porach o promieniu mniejszym niż 20 nm nie obserwowano strukturalnego przejścia fazowego porządek–nieporządek, natomiast obserwowano silne obniżenie temperatury topnienia. Wyniki badań termicznych są pokazane na rysunku 2.26



Rysunek 2.26. Termogram dla NaNO₃ dla litego kryształu i materiału w porach [58]

Natomiast badania rozpraszania Ramana nie wykazały znaczących zmian w widmie dla szkielek o promieniu porów powyżej $r=1.25$ nm. Dla tego rozmiaru widmo bardziej przypominało widmo roztworu niż litego kryształu. Występowanie tego zjawiska wytłumaczono oddziaływaniem cząstek NaNO₃ z wodą zaadsorbowaną na powierzchni porów. Zaproponowano występowanie trzech typów struktury. Dla promienia porów < 2.5 nm NaNO₃ ma nieuporządkowaną strukturę bez porządku dalekiego zasięgu. Powyżej 2.5 nm, ale poniżej 20 nm NaNO₃ jest ciągle uwodniony, lecz posiada uporządkowaną strukturę inną niż lity kryształ i ostatecznie powyżej 20 nm struktura wykazuje cechy typowe dla litego kryształu.

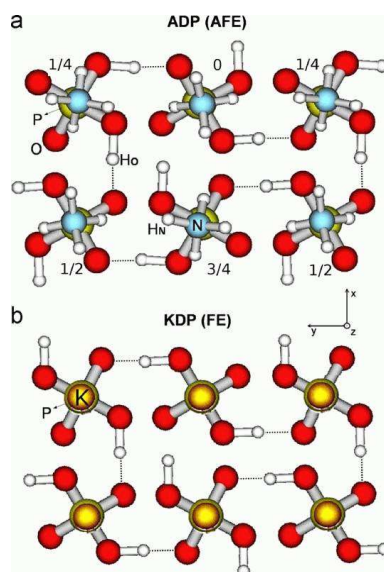
Bałażńska *et al* badali NaNO₃ w syntetycznym zeolicie [8], a metodą jaką wykorzystano była spektroskopia optyczna. Zaobserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę większych energii (blue shift) o około 2 eV. Wytłumaczono to występowaniem kwantowego efektu rozmiarowego.

2.4. Dwuwodorofosforan potasu KH_2PO_4 (KDP) i dwuwodorofosforan amonu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)

Kryształy KH_2PO_4 (KDP) w temperaturze pokojowej mają niecentrosymetryczną symetrię tetragonalną $I\bar{4}2m-D_{2d}^{12}$. W temperaturze 121 K wykazują przejście fazowe pierwszego rodzaju bliskie przejścia drugiego rodzaju do fazy ferroelektrycznej o symetrii rombowej $Fdd2 - C_{2v}^{19}$.

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) ma taką samą grupę symetrii w fazie paraelektrycznej, ale w temperaturze 150 K przechodzi do fazy antyferroelektrycznej o symetrii $P2_12_12_1 = D_2^4$. Przejście to jest przejściem pierwszego rodzaju.

Dwuwodorofosforan potasu był pierwszym odkrytym kryształem ferroelektrycznym z nowej, drugiej po soli Seignette'a rodziny kryształów ferroicznych. Rodzinę tę stanowią kryształy typu $\text{Me}_2\text{H}_2\text{XO}_4$, gdzie $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, $\text{X} = \text{P}, \text{As}$, a także kryształy deuterowane (z wodorem zamienionym na deuter). Są to modelowe kryształy z wiązaniem wodorowym. Kryształy ADP i KDP są izomorficzne w fazach paraelektrycznych, natomiast różnią się w fazach ferroicznych – ferroelektrycznej dla KDP i antyferroelektrycznej dla ADP. Strukturę kryształów ADP i KDP przedstawiono na rysunku 2.27.



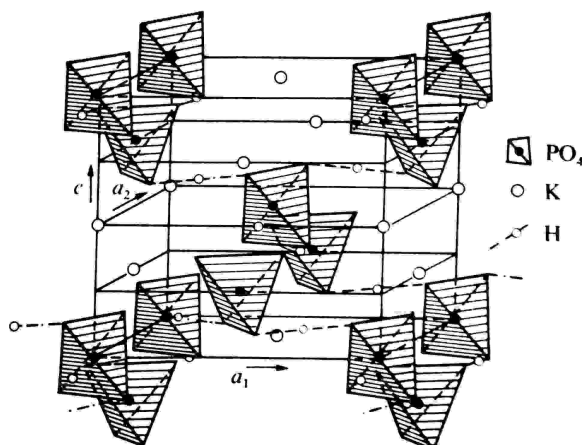
Rysunek 2.27. Struktura kryształów ADP i KDP a) ADP w fazie antyferroelektrycznej b) KDP w fazie ferroelektrycznej [59]

W KDP kryształ porządkuje się wzdłuż osi c . Oba protony znajdują się w pobliżu górnych lub dolnych tlenów w tetraedrze PO_4 . Natomiast w ADP osią polaryzacji antyferroelektrycznej jest oś b , a protony w grupie H_2PO_4 są ułożone jeden na dole, drugi na górze. Kryształy ADP pękają przy przejściu fazowym. Powyżej przejścia osie a i b są równoważne, wskutek czego poniżej przejścia mogą powstać domeny, w których oś b będzie ułożona w kierunku osi a lub b powyżej przejścia. Znaczna zmiana objętości przy przejściu fazowym jest dodatkowym powodem pęknięcia kryształu. To zjawisko

uniemożliwiło dokładne pomiary wielkości fizycznych opisujących kryształ (w szczególności przenikalności elektrycznej) poniżej przejścia fazowego.

2.4.1. Lity kryształ

Strukturę krystaliczną KDP po raz pierwszy zbadał West w 1930 [60]. W 1935 Scherrer i Busch [61] zaobserwowali ferroelektryczność tych kryształów.



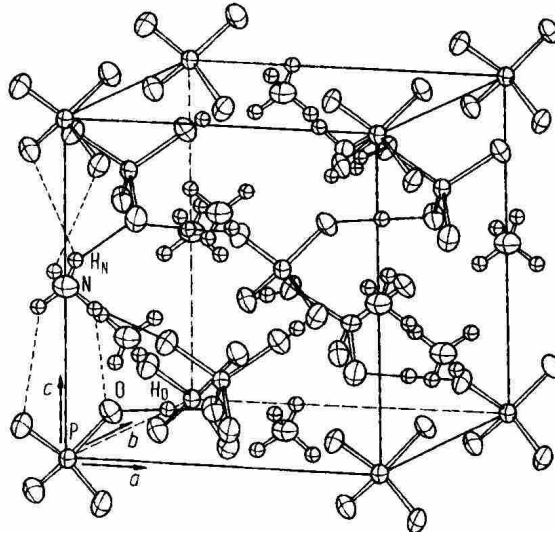
Rysunek 2.28. Schematycznie przedstawiona struktura KDP [62]

W 1941 roku Slater [63] zaproponował model wyjaśniający przejście fazowe. Późniejsze badania wykazały, że jest on poprawny, mimo pewnych rozbieżności. Jest to jeden z klasycznych modeli ferroelektryczności w KDP. Zakłada się w nim, że główną rolę odgrywa tunelowanie protonów, ruchy innych atomów są pomijane lub wprowadzone jedynie jako człony sprzęgające.

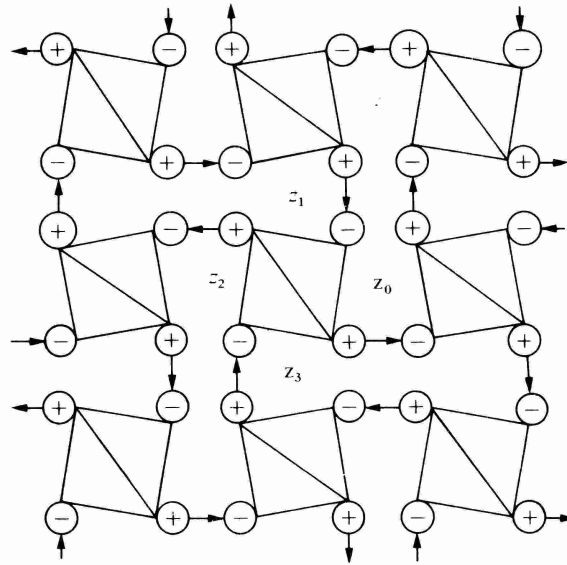
Struktura KDP składa się z dwóch przenikających się centrowanych przestrzennie sieci tetraedrów PO_4 i dwóch przenikających się sieci atomów potasu, również centrowanych przestrzennie. Zostało to przedstawione na rysunkach 2.28. Struktura ADP jest podobna, z tym, że miejsce potasów zajmują grupy NH_4 . Jest ona przedstawiona na rysunku 2.29.

Każda grupa PO_4 jest związana z czterema innymi grupami wiązaniami wodorowymi, które są prawie prostopadłe do ferroelektrycznej osi c . Połączenie występuje między górnymi atomami tlenu i dolnymi następnej grupy. Tylko dwa wodory są blisko każdej grupy PO_4 . Beacon i Pease [65] wykazali, że w fazie paraelektrycznej gęstość protonowa jest skupiona w środku wiązania, natomiast w fazie ferroelektrycznej jest ona przesunięta w kierunku jednej z grup, przy czym po zmianie kierunku polaryzacji spontanicznej przesuwa się w drugą stronę.

Przejście fazowe w ADP było znane dość długo, ale dopiero Nagamiya [66] zauważył że jest to przejście antyferroelektryczne. Wcześniej uważano że jest to przejście związane z porządkowaniem się grup NH_4 .



Rysunek 2.29. Perspektywny widok komórki elementarnej ADP [64]



Rysunek 2.30. Rzut sieci wiązań wodorowych w KDP na płaszczyznę prostopadłą do osi c . Symbole $+$ i $-$ oznaczają stany własne operatora Isinga S^z , a strzałki wskazują relacje fazowe kolektywnego modu protonowego [62]

Model teoretyczny przejścia w KDP i ADP

Można przyjąć dwa modele opisujące przejście fazowe. Są to: sztywny model porządek – nieporządek i model przesunięciowy. W pierwszym wypadku faza paraelektryczna składa się z losowo ułożonych wiązań, które zmieniają się stochastycznie, natomiast każde wiązanie jest w danym momencie w ściśle określonym nieruchomym stanie. Model przesunięciowy opiera się na tym, że atomy wykonują anharmoniczne drgania dookoła położenia równowagi, a za rozciągnięcie gęstości prawdopodobieństwa odpowiada anizotropia wibracyjna.

Historycznie pierwszym podejściem było podejście wykorzystujące sztywny model porządek–nieporządek. Slater założył, że własności dielektryczne są w pełni zdetermi-

nowane przez konfigurację protonów w wiązaniach wodorowych. Każda grupa PO_4 ma cztery wiązania wodorowe. Proton może być albo blisko, albo daleko grupy PO_4 , ale jednocześnie tylko dwa protony mogą być blisko grupy. Schematycznie sytuację w KDP przedstawia rysunek 2.30. Slater przypisał stanowi $(+ + + +)$ i $(- - - -)$ najniższą energię. Kolejne cztery konfiguracje $(+ - - +)$, $(+ - + -)$, $(- + - +)$ i $(- + + -)$ mają wyższą energię E_1 . Pozostałe stany są uznane za niemożliwe w oryginalnym przybliżeniu, natomiast mają wyższą energię w rozszerzonym podejściu Slatera-Takagi. Pełną tabelę pokazującą energię wszystkich stanów przedstawia rysunek 2.31



	Configuration †	$S_1^z S_2^z S_3^z S_4^z$	Slater-Takagi	Pseudo-Ising
1		++++	0	$-(2U+4V)/4$
2		----	0	$-(2U+4V)/4$
3		+--+	E_1	$U/2$
4		+--+	E_1	$U/2$
5		-++-	E_1	$U/2$
6		-++-	E_1	$U/2$
7		+++-	E_2	0
8		+++-	E_2	0
9		+---	E_2	0
10		+---	E_2	0
11		----	E_2	0
12		----	E_2	0
13		-+--	E_2	0
14		-+--	E_2	0
15		--++	E_3	$-(2U-4V)/4$
16		--++	E_3	$-(2U-4V)/4$

Rysunek 2.31. Tabela przedstawiająca możliwe stany układu protonowego i odpowiadające im energie [62]

Model Slatera nie jest rozwiązywalny w trzech wymiarach, natomiast można go rozwiązać analitycznie dla dwóch wymiarów, nawet dla przypadku z zewnętrznym polem elektrycznym. Zarówno dokładne, jak i przybliżone rozwiązania mają dość dziwne własności w porównaniu ze zwykłym magnetycznym modelem Isinga. Na przykład model wykazuje przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze T_c , a poniżej tej temperatury polaryzacja ma wartość taką jak w $T=0$ K. Model może opisywać zarówno ferroelektryki, jak i antyferroelektryki. By opisać stan antyferroelektryczny należy przyjąć że energia E_1 z tabeli na rysunku 2.31 jest ujemna. Modele, które uj-

mują tylko sześć konfiguracji protonów, nazywane są “modelami lodu” (ice models) ze względu na podobną strukturę lodu. Istnieją też uogólnienia ujmujące 15 lub wszystkie 16 konfiguracji.

Mimo że jest istotny ze strony teoretycznej, model ten jest całkowicie niefizyczny, bo pomija on całkowicie możliwość tunelowania i długozasięgowe oddziaływania dipolowe. Te ostatnie są znacznie trudniejsze do ujęcia, bo elementarny moment dipolowy zależy od ruchów wszystkich jonów sieci, które niekoniecznie muszą być sztywno i natychmiastowo skorelowane z konfiguracją protonową i momentem dipolowym. Wkład do polaryzacji polega na deformacji kompleksu $\text{KH}_2^{3+} \text{PO}_4^{3-}$ wzdłuż osi c . Jeśli się zignoruje ograniczenie “modelu lodu” (polegające na uwzględnieniu tylko sześciu konfiguracji protonowych) i włączy się oddziaływania dipolowe, można wytłumaczyć większość własności KDP. Zniesienie ograniczeń “modelu lodu” powoduje również że charakter przejścia zmienia się z osobliwego na normalny, a nawet możliwe jest przejście drugiego rodzaju.

Jako że dane neutronograficzne i rentgenowskie pozwalają odtworzyć tylko uśrednioną po czasie i przestrzeni strukturę, brakowało przez długi czas pełnego wytłumaczenia dynamiki i zrozumienia struktury w skali mikroskopowej. Dopiero metody numeryczne *ab initio* pozwoliły uzyskać wgląd w dokładne mechanizmy przejścia.

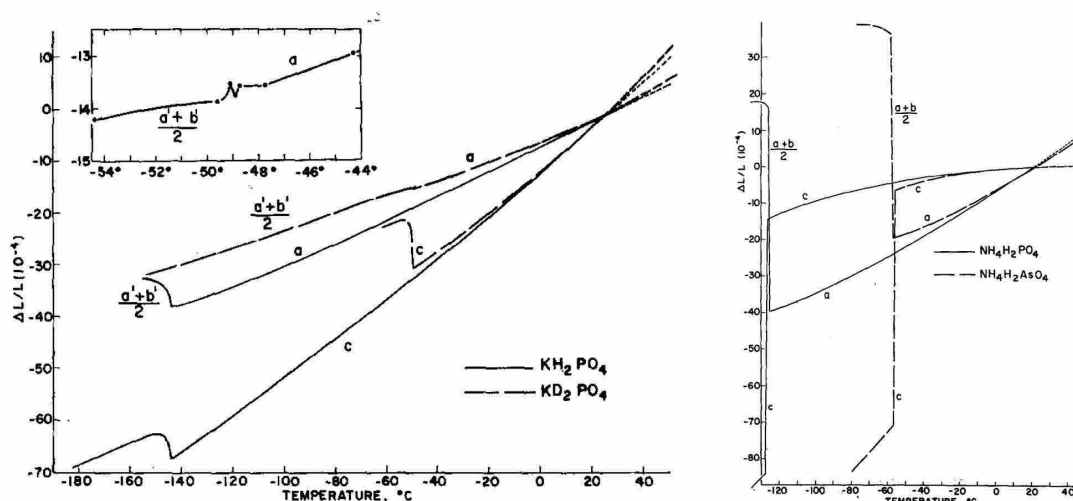
Jedną z cech przejścia fazowego w kryształach KDP jest silny efekt izotopowy. Blinc [67] zaproponował model przejścia w którym za powstanie nieporządku w wiąźaniach wodorowych odpowiada tunelowanie między alternatywnymi stanami. Zasugerował on, że efekt izotopowy związany jest z różnicą masy między protonem i deuterem. To tłumaczy również zależność temperatury przejścia od ciśnienia. Jednakże późniejsze badania neutronograficzne wykazały że taki obraz jest niekompletny, gdyż pojawiają się również przesunięcia innych jonów. Qing Zhang *et al* [68] wykazali jednak, że ta silna zależność ma nieco inne podłoże – mianowicie deuterowany kryształ ma nieco inną geometrię. Wiąźania wodorowe są w nim przechylone o kilkanaście stopni w stosunku do kryształu niedeuterowanego, co powoduje zwiększenie długości tych wiąźań.

Pomiary dylatometryczne

William Cook [69] przeprowadził badania dylatometryczne kryształów z rodziny KDP. Zbadano również stałe sieciowe z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego. Badania dylatometryczne prowadzono z użyciem interferometru.

Z danych tych widać, dlaczego kryształ ADP pęka przy przejściu. Dochodzi do gwałtownej zmiany stałej sieciowej. Względna zmiana długości stałej a wynosi 0.56%, a dla osi c –0.7%. W sumie objętość kryształu zmienia się przy przejściu o 0.42%. Dla porównania dla KDP stała a zmienia się o 0.055%, stała c 0.0065%, a objętość rośnie o 0.175%.

Dodatkowo autor zauważył, że stosunek c/a w temperaturze przejścia jest liniowo zależny od promienia jonowego metalu alkalicznego w związku. To może sugerować, że



Rysunek 2.32. Lewy wykres – rozszerzalność cieplna dla KH_2PO_4 i KD_2PO_4 – wstawka rozszerzalność KD_2PO_4 w otoczeniu temperatury przejścia. Prawy – rozszerzalność cieplna dla $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ Temperatury przejścia dla osi a i c są nieco przesunięte by zwiększyć czytelność [69]

położenie tlenu w stosunku do jonów alkalicznych ma większy wpływ na temperaturę przejścia niż efekt izotopowy.

Pomiary kalorymetryczne

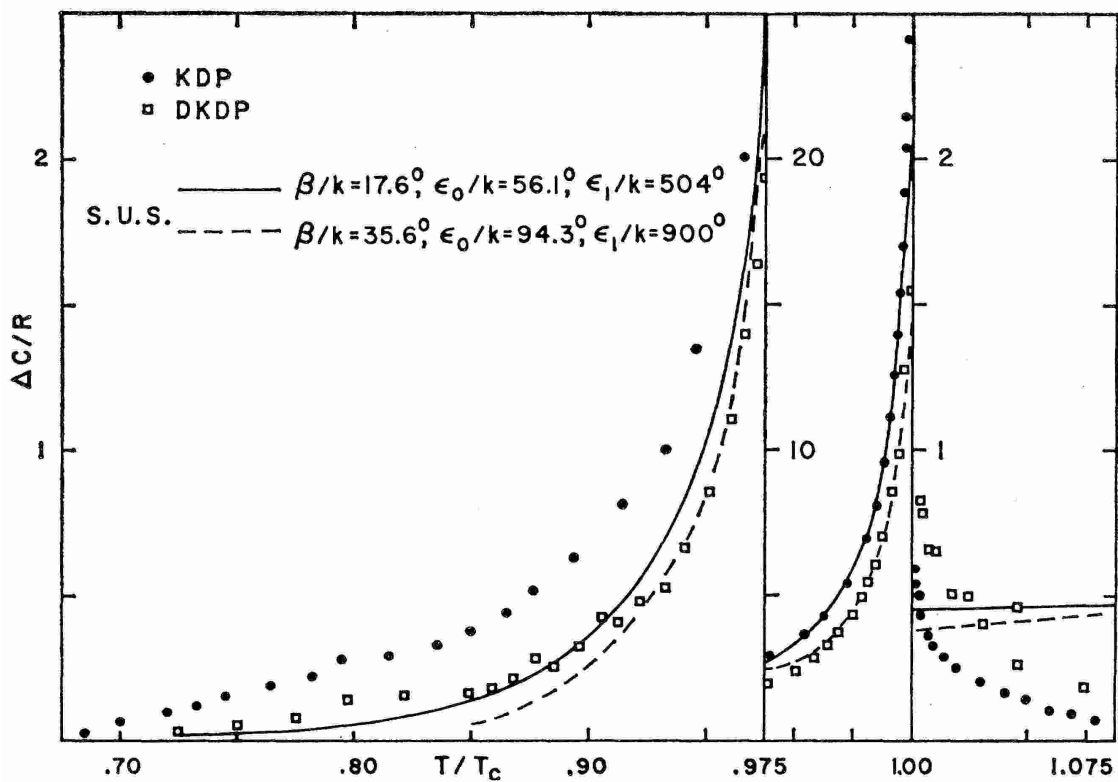
W. Reese [70] przeprowadził badania kalorymetryczne KH_2PO_4 , udowadniając, że przejście w nim (mimo innych wcześniejszych przesłanek) jest przejściem pierwszego rodzaju. Przeprowadzał badania dielektryczne jednocześnie z kalorymetrycznymi, oraz badania elektrokaloryczne. Autor wprowadza znormalizowaną temperaturę $\varepsilon = 1 - \frac{T}{T_c}$. Reese zaobserwował, że dla $10^{-2} > \varepsilon > 3 \cdot 10^{-4}$ ciepło właściwe spełnia zależność $C_p \sim \frac{1}{\varepsilon^{1/2}}$. Jest to dobrze znana zależność Ornsteina-Zernikego. Natomiast dla $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-4}$ lepsze dopasowanie daje zależność logarytmiczna.

Próbował on dopasować dane do teorii Silsbee Uehlinga i Schmidta (SUS), jednak dla KDP model ten nie opisywał danych zbyt dokładnie. Wiąże się to zapewne z tym, że model SUS nie uwzględnia tunelowania protonów. Nawet po uwzględnieniu tunelowania nie opisuje on dokładnie własności KDP – przewiduje bowiem słabszy zanik anomalnego ciepła właściwego powyżej przejścia. To sugeruje, że przejście fazowe w KDP jest mieszanego typu, to znaczy, że ma zarówno składową przesunięciową jak i porządek–nieporządek.

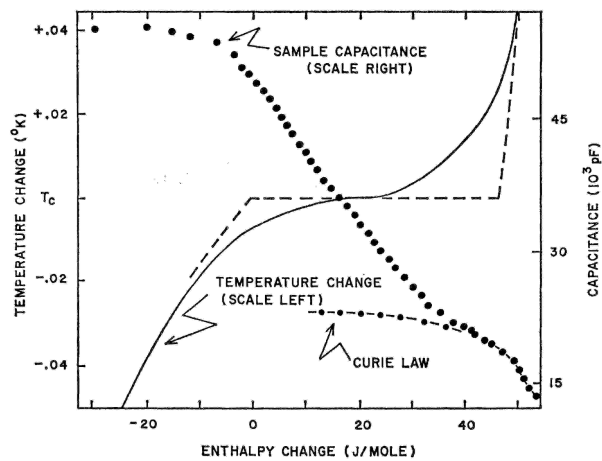
Pomiary dielektryczne

W. Reese w tej samej pracy zbadał własności dielektryczne KH_2PO_4 [70].

Wyniki badań dielektrycznych przedstawia rysunek 2.34. Przerywana linia to zakładane przejście równowagowe odtworzone z eksperymentów z próbką owiniętą folią. Prawo Curie wyznaczone na podstawie pomiarów w wyższych temperaturach. Obszar między maksimum a granicą stosowności prawa Curie może świadczyć o tym, że przejście jest pierwszego rodzaju.



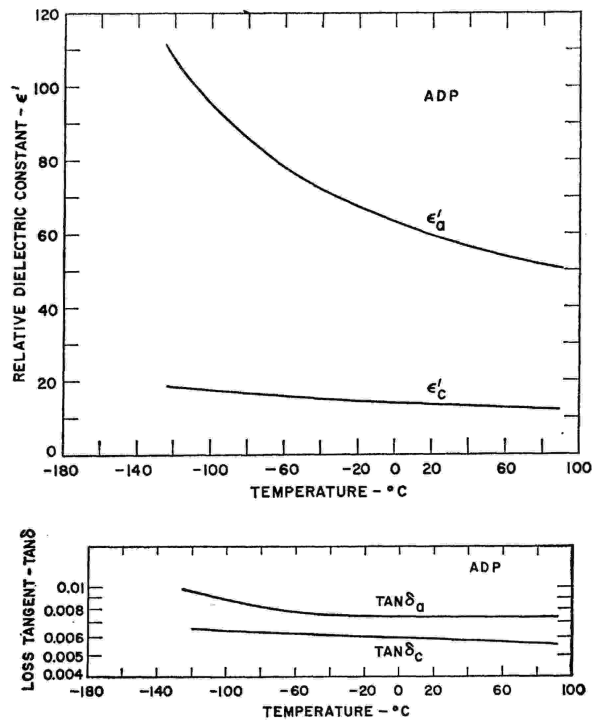
Rysunek 2.33. Nadmiarowe ciepło właściwe dla KDP i DKDP. Skala pionowa jest zmieniona w zakresie od 0.976 do 1 [70]



Rysunek 2.34. Temperatura próbki i pojemność w funkcji entalpii [70]

Kaminow [71] prowadził badania dielektryczne deuterowanego KDP, ADP i KDA (KH_2AsO_4). Technika pomiarową, której użył, był pomiar przenikalności dla częstotliwości 9.2 GHz. Wyniki badań dielektrycznych dla ADP przedstawia rysunek 2.35

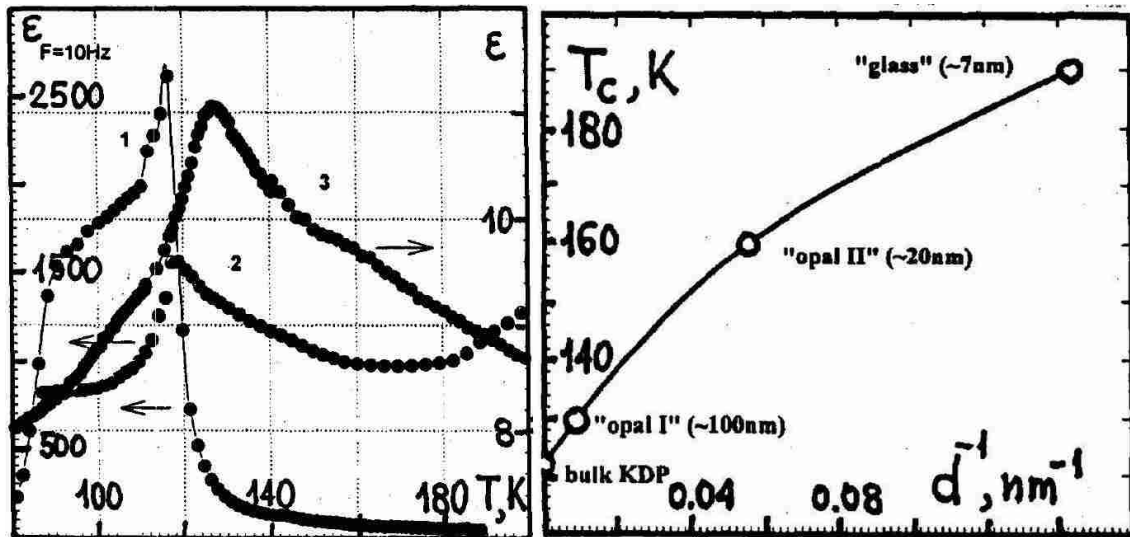
Jak widać, wyniki są podane tylko do temperatury przejścia, gdyż poniżej tej temperatury kryształ pęka i nie można uzyskać wiarygodnych wyników pomiarów.



Rysunek 2.35. Zależność rzeczywistej części względnej przenikalności elektrycznej (górze) i tangens kąta strat (dół) dla ADP [71]

2.4.2. Badania KDP wbudowanego w materiały porowate.

Pierwsze badania KDP w szkle porowatym i opalu przeprowadzili Colla *et al* [37]. Zmierzyli oni przenikalność przy niskich częstotliwościach. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 2.36.

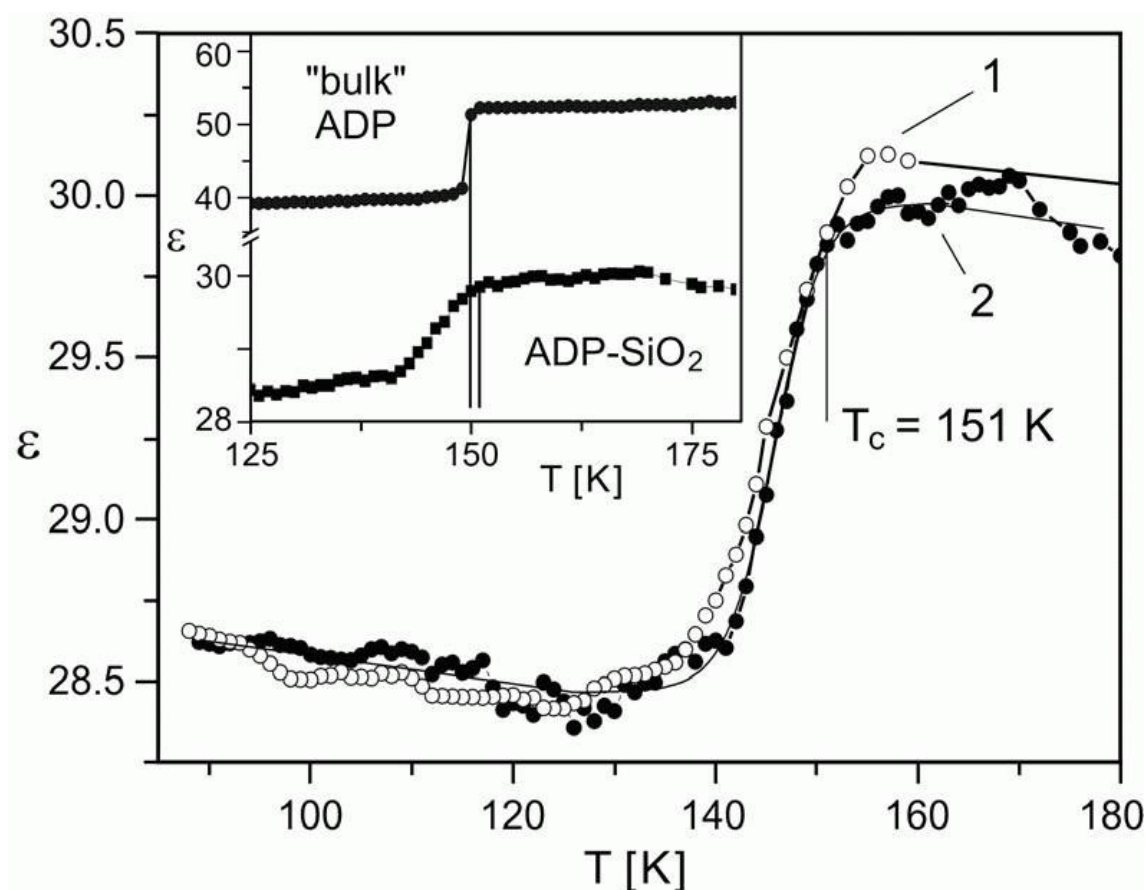


Rysunek 2.36. Lewy wykres – Przenikalność uzyskana dla różnych próbek KDP: 1 – monokryształ, 2 – próbka polikrystaliczna, 3 – opal wypełniony KDP, prawy wykres – diagram fazowy [37]

Zaobserwowano wzrost temperatury przejścia wraz ze zmniejszaniem rozmiaru porów. KDP wprowadzono do matrycy z roztworu. Opal charakteryzował się dwoma rozmiarami charakterystycznymi porów – 100 i 20 nm. Zaobserwowano na zależności przenikalności główny pik i mniejszy pik poboczny. Anomalia ulega znacznemu rozmyciu.

Dla szkła 7 nm nie zaobserwowano przejścia wprost, jednak wywnioskowano z zachowania przenikalności, że przejście następuje w temperaturze około 190 K, czyli znacznie wyżej niż w litym kryształach.

Tarnawicz *et al* [72] prowadzili badania dielektryczne KDP i ADP w szklach porowatych o średnim rozmiarze porów 160 nm. Wyniki pomiarów dielektrycznych dla kryształów ADP przedstawia rysunek 2.37.



Rysunek 2.37. Przenikalność w funkcji temperatury dla kompozytu ADP:SiO₂: 1 – grzanie, 2 – chłodzenie. Wewnątrz – zależność przenikalności od temperatury dla próbki polikrystalicznej i kompozytu uzyskana podczas grzania [72]

W przypadku obydwu kryształów stwierdzono wzrost temperatury przejścia, jednakże w wypadku ADP z przedstawionych wyników pomiarów można sądzić, że temperatura przemiany ulega obniżeniu.

3. Metody pomiarowe

3.1. Pomiary kalorymetryczne

3.1.1. Podstawy teoretyczne

Celem pomiarów kalorymetrycznych jest uzyskanie zależności ciepła właściwego od temperatury. Istnieje wiele technik takich pomiarów. Jednymi z prostszych są techniki DTA (Differential Thermal Analysis – różnicowa analiza termiczna) i DSC (Differential Scanning Calorimetry – skaningowa kalorymetria różnicowa). Kalorymetr DSC może być zrealizowany na dwa sposoby. Pierwszym jest kalorymetr z kompensacją mocy, a drugim kalorymetr typu przepływ ciepła. Pierwsza technika polega na tym, że osadza się próbkę i materiał odniesienia w identycznych odizolowanych od siebie piecykach. Następnie utrzymuje się stałą temperaturę materiału odniesienia i próbki. Różnica mocy doprowadzonej do grzejników daje bezpośrednio przepływ ciepła. Drugi z nich sprzętowo jest bardzo zbliżony do DTA. Próbka i odniesienie znajdują się w jednym piecyku o regulowanej temperaturze. Sygnałem bezpośrednio mierzonym w obydwóch technikach jest różnica temperatur między próbką a odniesieniem. W przypadku DTA jest ona wynikiem pomiaru, natomiast DSC wymaga kalibracji, a wynikiem jest przepływ ciepła, jaki byłby konieczny by utrzymać jednakową temperaturę próbki i odniesienia.

3.1.2. Sprzęt pomiarowy

Pomiary kalorymetryczne wykonane w ramach tej pracy zostały przeprowadzone za pomocą kalorymetru DSC 1 firmy Mettler-Toledo. Najistotniejszym elementem kalorymetru jest czujnik ceramiczny HSS8 zbudowany ze 120 termopar. Pozwala on prowadzić pomiary w zakresie temperatur od -150 do 500 °C. Szybkość zmiany temperatury może być zmieniana w zakresie od 0.02–300 K/min dla grzania i 0.02–50 K/min dla chłodzenia. Rozdzielczość metody wynosi 0.01 μW.

3.1.3. Opracowanie wyników eksperymentalnych

Wynikiem eksperymentu DSC jest zależność przepływu ciepła od czasu lub temperatury. Przepływ ciepła wyraża się następującą zależnością:

$$HF = m * C_p * \frac{dT}{dt}, \quad (57)$$

gdzie m – masa próbki, C_p – ciepło właściwe, a $\frac{dT}{dt}$ to szybkość zmiany temperatury.

Z równania (57) wyliczyć ciepło właściwe:

$$C_p = \frac{HF}{m * \frac{dT}{dt}}. \quad (58)$$

W rzeczywistych danych mogą się pojawić pewne skazy – na przykład przesunięcie przepływu ciepła – stałe, bądź liniowo zależne od temperatury, jednakże anomalne ciepło właściwe wyliczone z powyższego wzoru dobrze zgadza się z wartościami literaturowymi.

Jeśli analizujemy ciepło właściwe kompozytu porowatego i znamy porowatość, gęstość matrycy i gęstość materiału, możemy wyliczyć anomalne ciepło właściwe materiału w porach. Masa badanej próbki wynosi:

$$m = \rho_1 * \eta * v + \rho_2(1 - \eta) * v, \quad (59)$$

gdzie ρ_1 – gęstość matrycy, ρ_2 gęstość próbki, η porowatość. Wyliczając z tych wyrażeń v i mnożąc przez porowatość i gęstość materiału, uzyskamy masę materiału w porach:

$$m_f = \frac{m * \rho_2 * \eta}{\rho_1(1 - \eta) + \rho_2\eta}. \quad (60)$$

Można wyliczyć współczynnik przez który należy pomnożyć anomalną część efektywnego ciepła, by uzyskać ciepło samego materiału (zakładamy przy tym, że matryca nie daje wkładu do ciepła anomalnego tzn. cały wkład anomalny pochodzi od materiału). Wartość tego współczynnika wynosi:

$$\frac{m}{m_f} = \frac{\rho_2\eta + \rho_1(1 - \eta)}{\rho_2\eta}. \quad (61)$$

Z anomalnego ciepła właściwego można wyliczyć dwie kolejne funkcje termodynamiczne – entalpię i entropię. Entalpię można wyliczyć ze wzoru:

$$\Delta H(T) = \int_{T_0}^T C_p dT, \quad (62)$$

natomiast entropię ze wzoru:

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (63)$$

W obydwu przypadkach T_0 oznacza temperaturę, poniżej której anomalne ciepło jest pomijalnie małe.

Wszystkie pomiary kalorymetryczne prowadzono w atmosferze azotu. Próbki o masie 10–20 mg lekko zgnieciono, by zapewnić dobry kontakt z dnem aluminiowego ty-

gielka pomiarowego. Taka masa zapewniała z jednej strony dobry stosunek sygnału do szumu, a z drugiej zaś pozwalała utrzymać mały gradient temperatury w obrębie próbki. Pomiarów były wykonywane przy chłodzeniu i grzaniu dla stałej szybkości zmiany temperatury 2 K/min. Szybkość ta była zachowana w większości pomiarów – tylko pomiary topnienia w KNO_3 były prowadzone z szybkością 5 K/min.

3.2. Spektroskopia impedancji

Spektroskopia impedancji, nazywana też spektroskopią dielektryczną, jest jedną z najczęściej używanych metod badawczych fizyki ferroelektryków. Umożliwia ona z pewnymi modyfikacjami bezpośrednio odtworzenie parametru porządku, uzyskanie informacji o energiach aktywacji procesów relaksacji, a także ich czasach charakterystycznych. Metoda polega na skonstruowaniu kondensatora z badanego materiału i badaniu jego impedancji w funkcji częstotliwości, temperatury ciśnienia czy też natężenia pola elektrycznego.

Do pomiarów dielektrycznych wykorzystany został analizator ALPHA firmy Novocontrol, z dodatkowym układem sterowania temperaturą QUATTRO. Umożliwia on pomiary dla częstotliwości od 3 μHz do 30 MHz. Napięcie pomiarowe jest regulowane w zakresie od 0.01 mV do 3 V, istnieje możliwość przyłożenia pola stałego o napięciu od -40 do 40 V. Dodatkowo układ regulacji temperatury pozwala prowadzić pomiary w temperaturach od -160°C do 400°C , zarówno dla stałej temperatury jak i liniowej zmiany w czasie.

Pojemność idealnego płaskiego kondensatora próżniowego wyraża się następującym wzorem:

$$C_0 = \varepsilon_0 * S/d. \quad (64)$$

Pojemność kondensatora wypełnionego dielektrykiem będzie większa, a oprócz tego pojawiają się straty. Zwykle reprezentuje się taki kondensator stratny jako połączenie równoległe kondensatora bezstratnego i oporności. Przez taki układ prąd płynie w fazie różnej od fazy przyłożonego napięcia.

Można zapisać równania opisujące napięcie na kondensatorze i prąd przez niego płynący w postaci:

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t)), \quad (65)$$

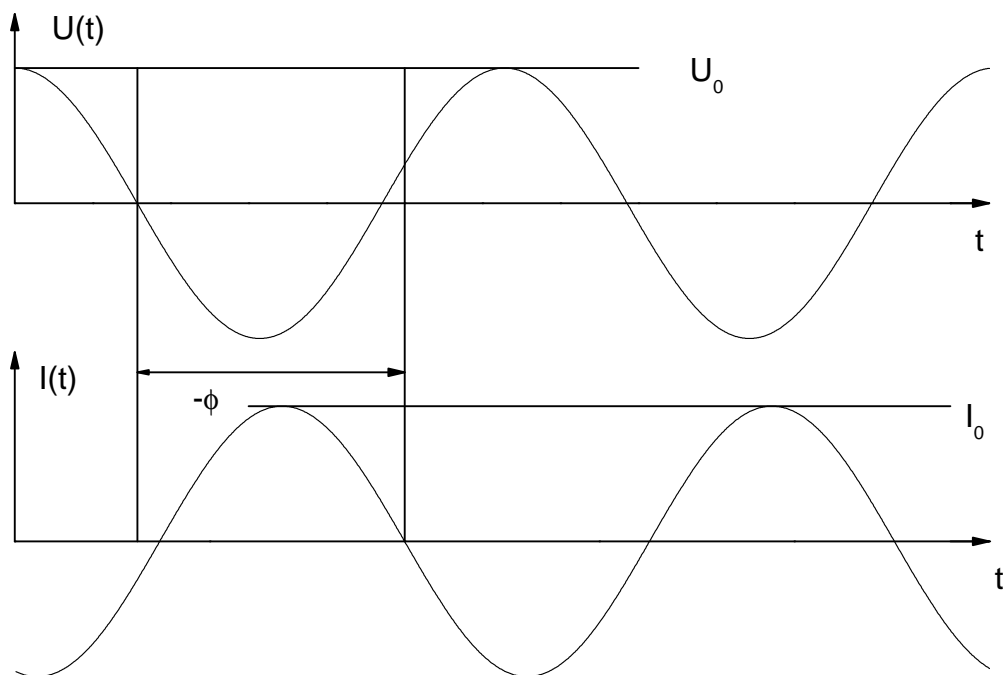
$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) = \text{Re}(I^* \exp(i\omega t)), \quad (66)$$

gdzie:

$$U^* = U' + iU'', \quad U' = U_0, \quad U'' = 0, \quad (67)$$

a

$$I^* = I' + iI'', \quad I' = I_0 \cos(\phi), \quad I'' = I_0 \sin(\phi). \quad (68)$$



Rysunek 3.1. Napięcie i prąd w obwodzie zawierającym stratny dielektryk

Dla próbki o liniowej odpowiedzi impedancja wyraża się wzorem:

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*}. \quad (69)$$

Z impedancji można wyliczyć inne równoważne wielkości fizyczne. W fizyce dielektryków używana jest głównie zespolona przenikalność elektryczna:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{\omega Z^*(\omega) C_0}, \quad (70)$$

gdzie C_0 to pojemność geometryczna próbki, to znaczy pojemność kondensatora próżniowego o takiej samej geometrii jak próbka. Można z niej wyliczyć dwie kolejne zmienne – moduł elektryczny i przewodność właściwą. Moduł elektryczny wyraża się następująco:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*}. \quad (71)$$

Natomiast przewodność wyraża się następująco:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i2\pi f\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1). \quad (72)$$

Każda z tych zmiennych reprezentuje te same dane, ale można z nich uzyskać nieco inne informacje o własnościach układu. Jedną z ciekawszych własności jest to, że odpowiedź częstotliwościowa w reprezentacji modułu ma podobny do przenikalności cha-

rakter, ale czas relaksacji jest przeskalowany. Dla relaksacji Debye'a mnożnikiem jest stosunek wysokoczęstotliwościowej i statycznej przenikalności:

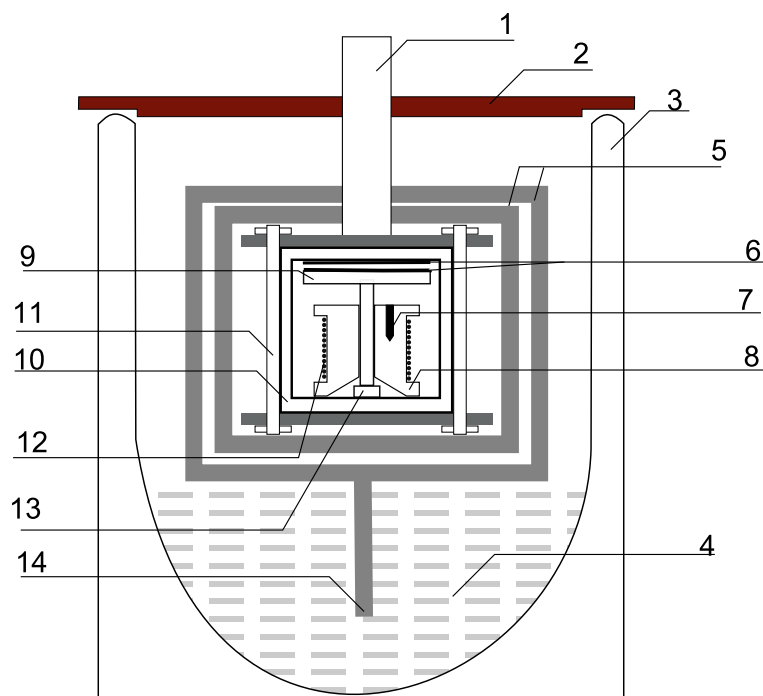
$$\tau_M = \tau_\epsilon \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}. \quad (73)$$

Umożliwia to obserwowanie niskoczęstotliwościowej dynamiki układu przy wyższych częstościach.

Wszystkie pomiary dielektryczne prowadzono na wyżej opisanym analizatorze w zakresie od 0.1 Hz do 10 MHz. Konstrukcja kriostatu wymusiła pomiary w atmosferze azotu.

3.3. Pomiary dylatometryczne

Pomiary dylatometryczne polegają na pomiarze zmiany rozmiarów próbki ze zmianą temperatury. Dla ciał stałych zazwyczaj mierzy się rozszerzalność liniową, a dla cieczy objętościową. Istnieje kilka metod pomiaru rozszerzalności. Dwie najbardziej znaczące z nich to pomiary interferometryczne i pomiary z użyciem dylatometru pojemnościowego.



Rysunek 3.2. Schemat dylatometru pojemnościowego 1 – wyprowadzenia przewodów, 2 – pokrywa, 3 – naczynie Dewara, 4 – ciekły azot, 5 – izolacja termiczna, 6 – elektrody, 7 – czujnik temperatury, 8 – blok miedziany, 9 – stolik kwarcowy, 10 – komora kwarcowa, 11 – mocowania dylatometru, 12 – grzejnik, 13 – próbka, 14 – zimny palec [73]

W Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej jest używana ta druga technika. Polega ona na tym, że mierzy się pojemność kondensatora cylindrycznego, którego jedna elektroda jest przytwierdzona do kwarcowej komory, natomiast druga elektroda

jest przytwierdzona do kwarcowego stolika opartego o próbkę. Schemat tego układu przedstawia rysunek 3.2.

Zmiana rozmiaru próbki o Δl wywołana zmianą temperatury wywoła zmianę pojemności o ΔC które wyraża się wzorem:

$$\Delta C = C' - C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d_0 + \Delta l} - \frac{\varepsilon_0 S}{d_0}, \quad (74)$$

Stąd można wyliczyć Δl :

$$\Delta l = \frac{d_0^2 \Delta C}{\Delta C d_0 + S \varepsilon_0}. \quad (75)$$

W powyższych obliczeniach pominięto rozszerzalność kwarcu, co ma uzasadnienie w tym, że rozszerzalność kwarcu jest znacznie mniejsza od rozszerzalności badanych kryształów.

Regulacja temperatury jest uzyskiwana za pomocą regulatora PID wykorzystującego platynowy element oporowy jako czujnik temperatury, natomiast odczyt temperatury próbki uzyskano przez zastosowanie termopary stykającej się z próbką. Pomiar pojemności odbywa się za pomocą precyzyjnego mostka pojemności Anden-Hagerling AH-2500.

4. Metodyka przygotowania próbek

4.1. Metody wprowadzania materiałów ferroicznych w matryce porowate

Materiały można wprowadzać do matryc porowatych na dwa sposoby.

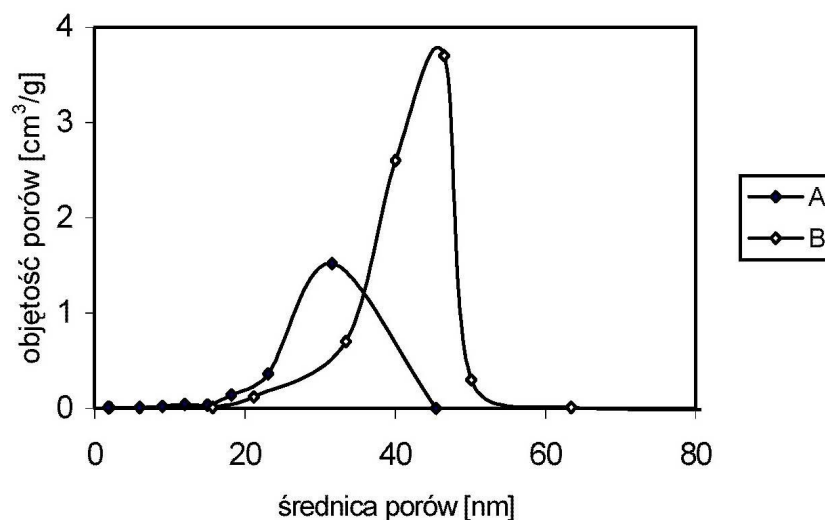
Pierwszy z nich polega na wprowadzeniu materiału w pory z roztopu. Jednak ta metoda nie zawsze może być zastosowana. Jednym z głównych problemów, jakie można napotkać, to brak zwilżenia matrycy przez materiał. To prowadzi do utrudnionej penetracji matrycy. Można wtedy zastosować ciśnienie hydrostatyczne, by wepchnąć materiał w pory, ale jest to technicznie trudne, a uzyskana w ten sposób struktura będzie silnie naprężona. Drugi problem, który może uniemożliwić zastosowanie tej techniki wprowadzenia materiału jest taki, że niektóre z materiałów nie mają wyraźnie ustalonego punktu topnienia, a zamiast topnienia ulegają rozkładowi. Tak jest na przykład dla KDP i ADP oraz większość organicznych ferroelektryków.

Druga metoda może być stosowana dla materiałów, które rozpuszczają się w obojętnym dla matrycy rozpuszczalniku. Najczęściej używanym rozpuszczalnikiem jest woda. W niektórych przypadkach matryca może być powoli trawiona, zwłaszcza jeśli jony wprowadzonego materiału są silnie kwasowe. Mimo to jest to użyteczna i bardzo prosta metoda.

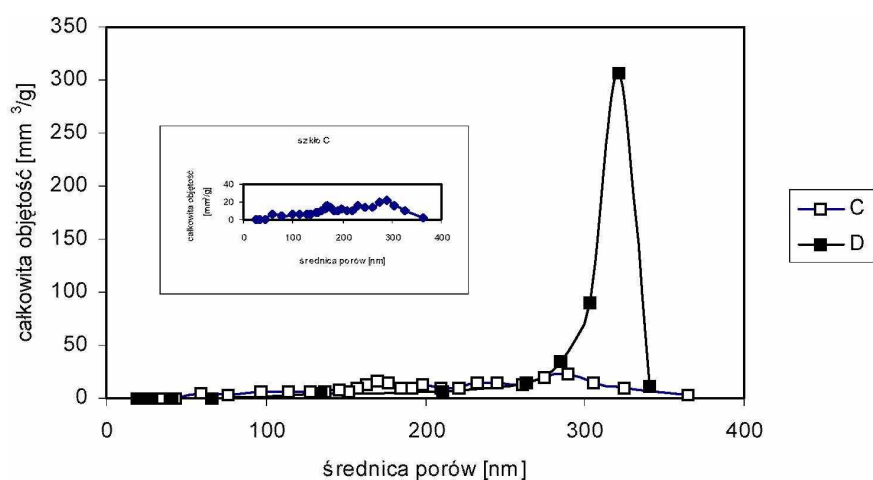
4.2. Otrzymywanie szkieł porowatych

Proces otrzymywania szkieł porowatych został opisany w [74]. Materiałem wyjściowym do otrzymania szkieł porowatych są różnego rodzaju szkła sodowo-borokrzemowe. W wypadku szkieł wykorzystanych w tej pracy użyto szkła o składzie 62.6% SiO₂, 30.4% B₂O₃ i 7% Na₂O. Szkło porowate PG23 uzyskano wygrzewając szkło wyjściowe w temperaturze 763 K przez 165 godzin, następnie poddano szkło kąpeli w wodzie dejonizowanej o temperaturze 333 K przez 40 minut. Później szkło poddano trawieniu kwasem solnym w tej samej temperaturze przez godzinę i ponownemu płukaniu w wodzie dejonizowanej przez godzinę. W końcowym etapie szkło poddano trawieniu roztworem wodorotlenku potasu w temperaturze 293 K, trwającemu 20 minut, by usunąć pozostałości żelu krzemionkowego z porów. Dla szkła PG160 temperatura i czas początkowego wygrzewania wynosiły odpowiednio 923 K i 100 godzin. Szkło po wygrzaniu poddano takiej samej obróbce jak szkło PG23. Rozkład rozmiaru porów

uzyskany z porozymetrii rtęciowej dla szkła PG23 przedstawia rysunek 4.1, natomiast dla szkła PG160 rysunek 4.2.



Rysunek 4.1. Rozkład rozmiaru porów dla szkła PG23 (oznaczonego na wykresie jako B) [74]



Rysunek 4.2. Rozkład rozmiaru porów dla szkła PG160 (oznaczonego na wykresie jako D) [74]

Jak widać na rysunkach 4.1 i 4.2, w obu przypadkach występuje dość dobrze zdefiniowane maksimum rozkładu. Dla szkła PG23 występuje dominująca populacja porów o średnicy 15–60 nm z wyraźnym maksimum dla 46 nm. Natomiast rozkład średnicy porów dla szkła PG160 jest typowy dla ciał makroporowatych o średniej wartości 320 nm.

4.2.1. Parametry tekstury szkieł porowatych

Do opisu tekstury szkieł porowatych używa się różnych wielkości fizycznych. Najważniejsze z nich to powierzchnia właściwa, całkowita objętość porów na jednostkę masy matrycy, średni rozmiar porów i porowatość. Powierzchnia właściwa to powierzchnia jaką mają pory w próbce o jednostkowej masie. Porowatość to stosunek objętości porów do objętości próbki. Można je zmierzyć między innymi analizując izotermy adsorpcji. Parametry szkieł użytych w tej pracy zebrano w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Parametry tekstury szkieł porowatych PG23 i PG160 [74]

Szkło	PG23	PG160
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	28.9	5.9
Całkowita objętość porów [cm^3/g]	0.440	0.470
Średnia średnica porów [nm]	45	320
Porowatość %	48	48

4.2.2. Wprowadzanie ferroelektryków w matryce szkieł porowatych

Matryce porowate wykorzystane w tej pracy to głównie opisane powyżej szkła porowate o średnim promieniu porów 160 i 23 nm. Dodatkowo dla KDP użyto szkieł o średnim promieniu 312 i 71 nm. Badane metale były wprowadzone w szkła porowate o średnim rozmiarze porów 20, 7 i 2 nm.

Dla NaNO_2 pomiary były prowadzone dla materiału wprowadzonego w szkła o średnim promieniu porów 160 i 23 nm. Materiał wprowadzono z roztoku przez zanurzenie na 20h w stopionej soli w temperaturze 578K. Próbkę do pomiarów dielektrycznych uzyskano z roztworu wodnego. Wprowadzenie materiału polegało na zanurzeniu pustych szkieł w nasyconym roztworze wodnym NaNO_2 , następnie ich wysuszeniu, po czym taki cykl powtórzono kilkakrotnie, by zwiększyć wypełnienie. Przed każdym pomiarem próbki poddawano wygrzewaniu w temperaturze 130°C przez godzinę, by usunąć wodę zaadsorbowaną w porach.

Podobnie z roztoku uzyskano próbki szkła wypełnionego NaNO_3 . Czas zanurzenia w stopionym materiale wynosił również 20h, a temperatura wyniosła 305°C . By uniknąć adsorpcji wody, próbki mierzono niezwłocznie po ich wytworzeniu, wstępnie wygrzewając. Temperatura suszenia wynosiła 130°C , a czas wygrzewania – godzinę.

Próbki szkieł porowatych wypełnionych KNO_3 były otrzymywane z roztoku dla badań kalorymetrycznych i z roztworu dla badań dielektrycznych. By uniknąć silnego dla tego związku wpływu historii termicznej pomiary prowadzono na świeżo uzyskanych próbkach (w pozostałych wypadkach próbkę mierzono wielokrotnie), a przed pomiarami wygrzewano je w 200°C , by usunąć zaadsorbowaną wodę.

Próbki ADP do pomiarów zostały uzyskane z roztworu wodnego, gdyż ADP rozkłada się w temperaturze topnienia lub niewiele ponad nią [75]. Z tego powodu nie prowadzono również pomiarów w otoczeniu temperatury topnienia. Próbkę zanurzano w nasyconym roztworze wodnym podgrzanym do 60°C , po czym suszono. Taki cykl był powtarzany kilkakrotnie, po czym powierzchnia była oczyszczona mechanicznie z kryształitów które powstały na powierzchni. Przed pomiarami próbki były wygrzewane przez godzinę w temperaturze $110\text{--}130^\circ\text{C}$ by usunąć zaadsorbowaną wodę.

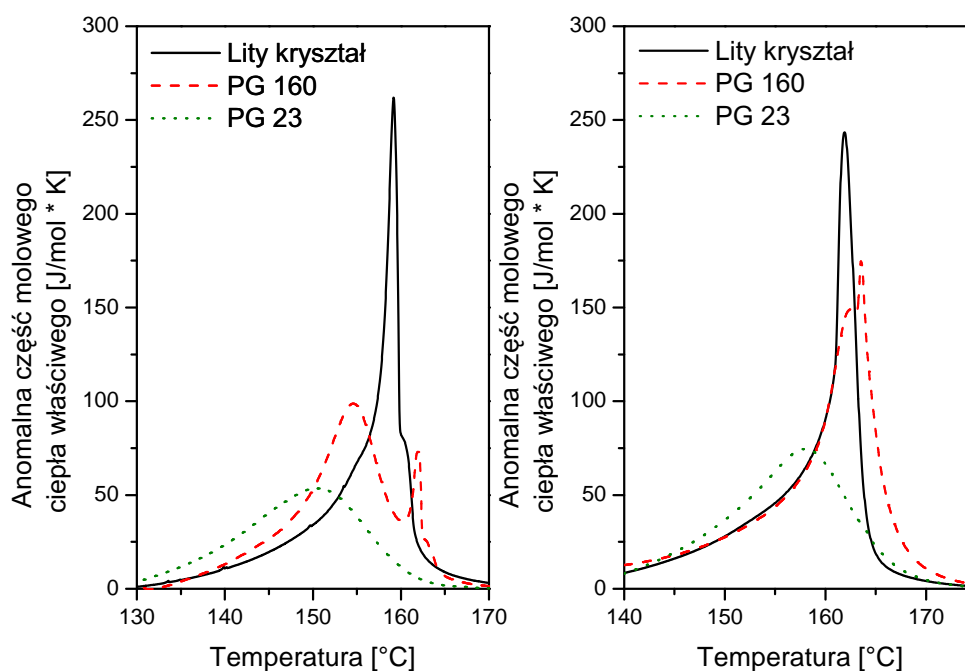
Próbki KDP uzyskano z roztworu, gdyż podobnie jak ADP ulega on rozkładowi termicznemu przed topnieniem. Dla KDP prowadzono jedynie pomiary dielektryczne, natomiast dla ADP dodatkowo dylatometryczne i kalorymetryczne.

5. Wyniki pomiarów

5.1. NaNO_2

5.1.1. Pomiary kalorymetryczne

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych przedstawia rysunek 5.1. Przy chłodzeniu uzyskano lepsze rozdzielanie pików niż przy grzaniu. Jest to typowe dla użytej metody. Dla litego kryształu i szkła PG160 obserwuje się przy chłodzeniu dwa przejścia, natomiast dla PG23 tylko jedno.



Rysunek 5.1. Ciepło właściwe w otoczeniu temperatury przejścia fazowego w NaNO_2 . Lewy wykres – chłodzenie, prawy – grzanie

Z danych z rysunku 5.1 wyznaczono temperatury i wyliczono entalpie i entropie, a także oszacowano poszerzenie pików anomalii ciepła właściwego, czyli taki zakres temperatury dla którego anomalne ciepło właściwe spada do połowy maksymalnej wartości. Temperatury przejść przedstawiono w tabeli 5.1. Ponadto dla szkła PG160 zaobserwowano dwie anomalie ciepła właściwego wskazujące na poszerzenie zakresu występowania fazy modulowanej (rys. 5.1). Anomalie te występują w temperaturach 154.6°C i 161.9°C . Stąd można wywnioskować, że zakres występowania fazy modulowanej wy-

nosi 7.3 K, natomiast dla litego kryształu temperatury przejść to 161.9°C i 159.2°C, co daje szerokość przedziału tylko 2.7°C. Ponadto przejście do fazy modulowanej jest obniżone o 4.6°C. Natomiast nie zaobserwowano anomalii związanych z przejściem do fazy modulowanej w szkłe o rozmiarze porów 23 nm. Można stąd wywnioskować, że faza modulowana nie może istnieć, gdy rozmiary porów zbliżają się do okresu modulacji.

Tabela 5.1. Zestawienie temperatur przejść fazowych w NaNO₂

Próbka	T_p [°C]	
	chłodzenie	grzanie
Przejścia strukturalne		
Przejście antyferroelektryk → paraelektryk		
Lity kryształ	161.9	162.6
PG 160	161.9	163.5
PG 23	150.44 ¹	157.95 ¹
Przejście ferroelektryk → antyferroelektryk		
Lity kryształ	159.2	160.25
PG 160	154.6	162.5
PG 23	– ¹	– ¹

Entalpie, entropie i poszerzenia anomalii ciepła właściwego zestawiono w tabeli 5.2. Z powodu trudności w rozdzieleniu pików wyznaczono tylko efektywne entalpie przemiany dla dwóch przejść potraktowanych jako jedno. Nie widać żadnej wyraźnej tendencji, oprócz tej, że entalpia dla szkła PG23 jest nieco niższa niż dla pozostałych próbek. Prawdopodobnie jest to związane z mniejszym wypełnieniem porów.

Tabela 5.2. Zestawienie entropii i entalpii efektywnych przemian w NaNO₂

Próbka	ΔS $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$		ΔH $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$		Poszerzenie pików [°C]	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Bulk	3.11	3.17	1332	1365	1.77	2.06
PG 160	2.89	3.62	1232	1563	8.8	4.88
PG 23	2.19	2.60	923	1115	15,7	12,34

Szybkość zmiany temperatury wybrana do prowadzenia pomiarów okazała się za duża, co spowodowało szereg problemów przy interpretacji. Entalpia przejścia strukturalnego jest znacznie wyższa od danych literaturowych [76]. Najprawdopodobniej jest to związane z rozmyciem anomalii ze względu na dużą szybkość pomiaru ¹. Mimo tych niedoskonałości wyniki wyraźnie wykazują, że zakres występowania fazy niewspółmiernie modulowanej wzrasta w szkłe PG160, natomiast w szkłe PG23 nie daje się zaobserwować anomalii związanej z przejściem do fazy modulowanej – co jest zgodne z danymi literaturowymi.

W poszerzeniu pików widać wyraźną tendencję – wraz ze zmniejszaniem porów poszerzenie anomalii ciepła właściwego związanego ze strukturalnym przejściem fazowym

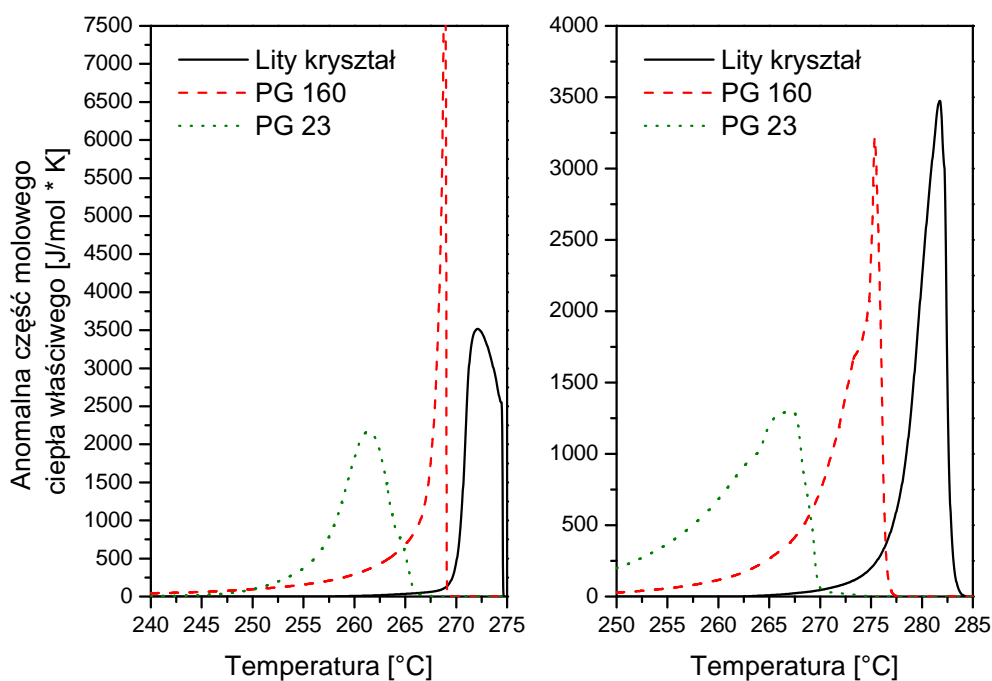
¹ Taka szybkość została wybrana dla wszystkich pomiarów kalorymetrycznych w tej pracy, i dla NaNO₂ została również użyta, żeby zachować standardowe warunki pomiaru

gwałtownie rośnie i dla szkła PG23 jest prawie dziesięciokrotnie większe niż dla litego kryształu.

Do diagramu fazowego dopasowano funkcję potęgową o trzech parametrach. Dopasowanie jest ścisłe, gdyż są tylko trzy punkty danych. To powoduje, że niemożliwe jest oszacowanie niepewności parametrów. Jeśli za temperaturę przejścia przyjmie się średnią z chłodzenia i grzania i weźmie pod uwagę przejście przy niższej temperaturze, to uzyskuje się zależność:

$$T_c = 159.7 - \frac{69}{d^{0.8}}. \quad (76)$$

Rysunek 5.2 przedstawia zależność ciepła właściwego NaNO_2 od temperatury w otoczeniu temperatury topnienia.



Rysunek 5.2. Ciepło właściwe w otoczeniu temperatury topnienia w NaNO_2 . Lewy wykres – chłodzenie, prawy – grzanie

Wyznaczone parametry przejścia zebrano w tabeli 5.4.

Tabela 5.3. Zestawienie entropii i entalpii topnienia w NaNO_2

Próbka	T_p [°C]		P. p. [°C]	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Lity kryształ	272.4	280.6	3.75	3
PG160	267.2	272.9	0.6	2.80
PG23	260.63	262.6	5.22	9.01

Temperatura topnienia dla litego kryształu wyniosła 272.4°C . Dla szkła o średnim rozmiarze porów 160 nm temperatura topnienia wyniosła 267.2°C , a dla szkła o roz-

miarze 23 nm 260.63°C. Zależność temperatury topnienia od rozmiaru jest inna niż przewidywana przez teorię. Można jednak dopasować prosty model potęgowy (równanie (49)) uwzględniający fraktalną naturę porów. Uzyskuje się wtedy następujące parametry dopasowania :

$$T_p = 276.7 - \frac{-55.34}{d^{0.42}}. \quad (77)$$

Spadek temperatury jest mniejszy niż przewidywany modelem dla cząstek sferycznych, który zakłada proporcjonalność obniżenia temperatury do odwrotności rozmiaru cząstek. Im mniejszy rozmiar porów, tym większa jest rozbieżność. Poszerzenie anomalii nie wykazuje żadnej wyraźnej tendencji, jednak dla szkła PG 23 jest ono największe, natomiast dla szkła PG160 piki są węższe niż dla litego kryształu, a ich kształt może sugerować, że mamy do czynienia z przegrzaniem bądź przechłodzeniem.

Wyliczone entalpie i entropie topnienia zestawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Zestawienie entropii i entalpii topnienia w NaNO₂

Próbka	$\Delta S \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$		$\Delta H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Lity kryształ	23.77	22.5	12.96	12.4
PG 160	26	25.6	13.96	13.95
PG 23	26.64	27.9	14.2	14.92

Entalpia topnienia niewiele się zmieniała wraz ze zmianą rozmiaru porów i oscylowała dookoła wartości literaturowej, która wynosi 13.9 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [76].

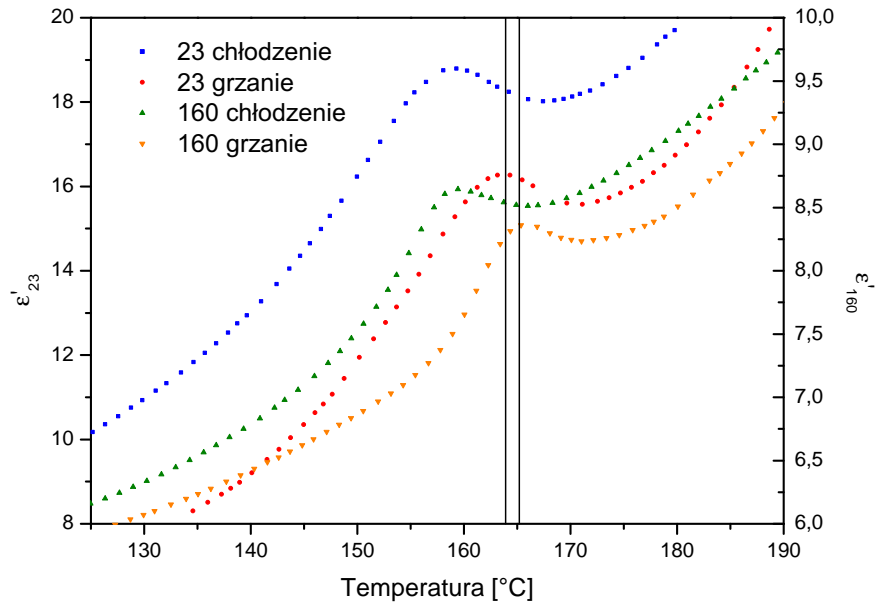
5.1.2. Pomiary dielektryczne

Wyniki pomiarów dielektrycznych dla częstotliwości 14.68 kHz przedstawia rysunek 5.3. Zaobserwowano znaczną zależność temperatury pikowej rzeczywistej części przenikalności od częstotliwości. Zależność tę przedstawia rysunek 5.4.

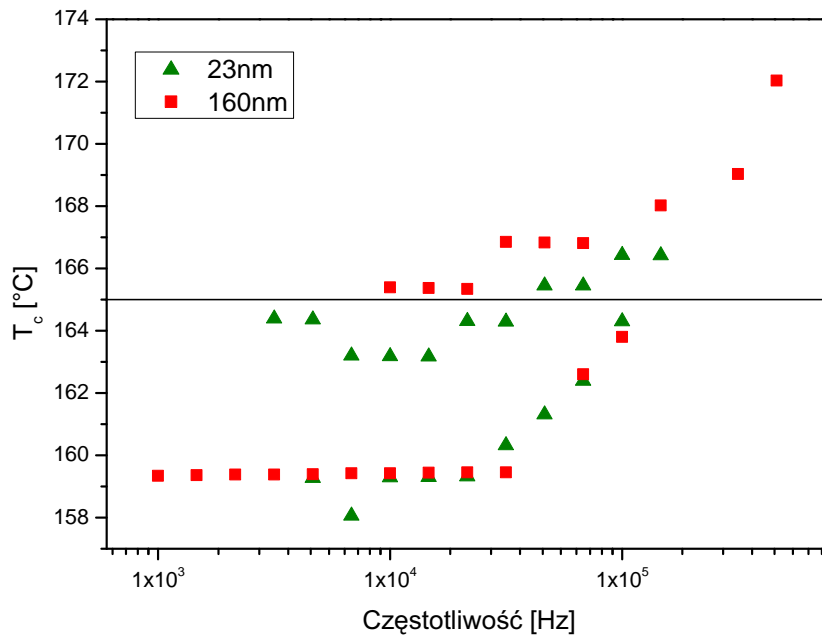
Poniżej kilkuset herców ciągle można obserwować anomalię, jednak nie jest to już wyraźny pik, a jedynie przegięcie. Temperatura pikowa nie ulega dalszej zmianie. Podobne zachowanie zaobserwowali Kinka *et al* [40], nie podali jednak oni żadnego uzasadnienia dla takiego zachowania. Tien *et al* [44] obserwowali wzrost temperatury przejścia przy częstotliwości 1 MHz dla NaNO₂ w porowatym tlenku aluminium, przy czym temperatura była zbliżona do uzyskanej w tej pracy. W szklach o mniejszym rozmiarze porów obserwowano obniżenie temperatury przejścia. Przy tym obserwowano wyraźny pik [43], bądź też anomalie były tak rozmyte, że temperaturę przejścia fazowego można było wyznaczyć jedynie ze zmiany parametrów dopasowania [41].

Wykresy Arrheniusa dla modułu elektrycznego przedstawione są na rysunku 5.5.

Na podstawie tych wykresów wyznaczono energie aktywacji procesu relaksacji. Występują wyraźne różnice między wynikami uzyskanymi podczas chłodzenia i grzania próbek, a także pomiędzy szklami o różnych rozmiarach porów.

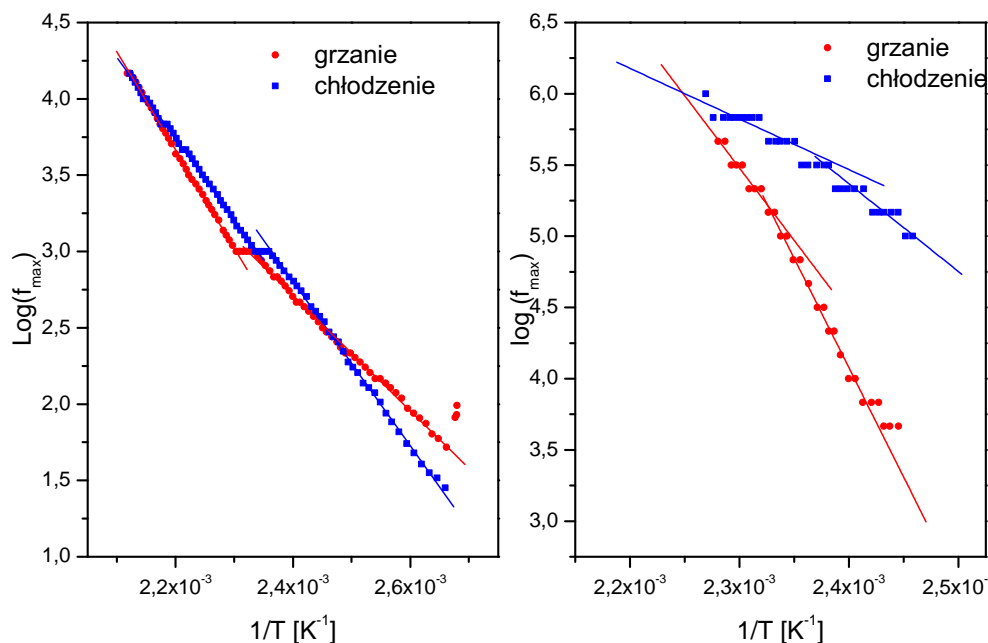


Rysunek 5.3. Rzeczywista część przenikalności elektrycznej dla szkieł porowatych o średnim rozmiarze porów 160 i 23 nm, wypełnionych NaNO_2 , dla częstotliwości około 14.68 kHz. Pionowe linie to temperatury przejść w litym kryształach



Rysunek 5.4. Zależność temperatury piku przenikalności dielektrycznej od częstotliwości przyłożonego pola. Pozioma kreska to uśredniona temperatura przejść fazowych w litym kryształach

Jak należałoby się spodziewać, występują diametralne różnice w energiach aktywacji między szkłem PG160 a PG23. Dla szkła PG160 energie aktywacji podczas chłodzenia i grzania są zbliżone, i energia aktywacji fazy niskotemperaturowej jest niższa niż wy-



Rysunek 5.5. Wykres Arrheniusa dla modułu elektrycznego dla szkła PG23 (prawy panel) i PG160 (lewy) wypełnionego NaNO_2

Tabela 5.5. Zestawienie energii aktywacji czasu relaksacji w fazie wysokotemperaturowej (E_{aHT}) i niskotemperaturowej (E_{aLT}) uzyskanych z modułu elektrycznego dla szkieł porowatych wypełnionych NaNO_2

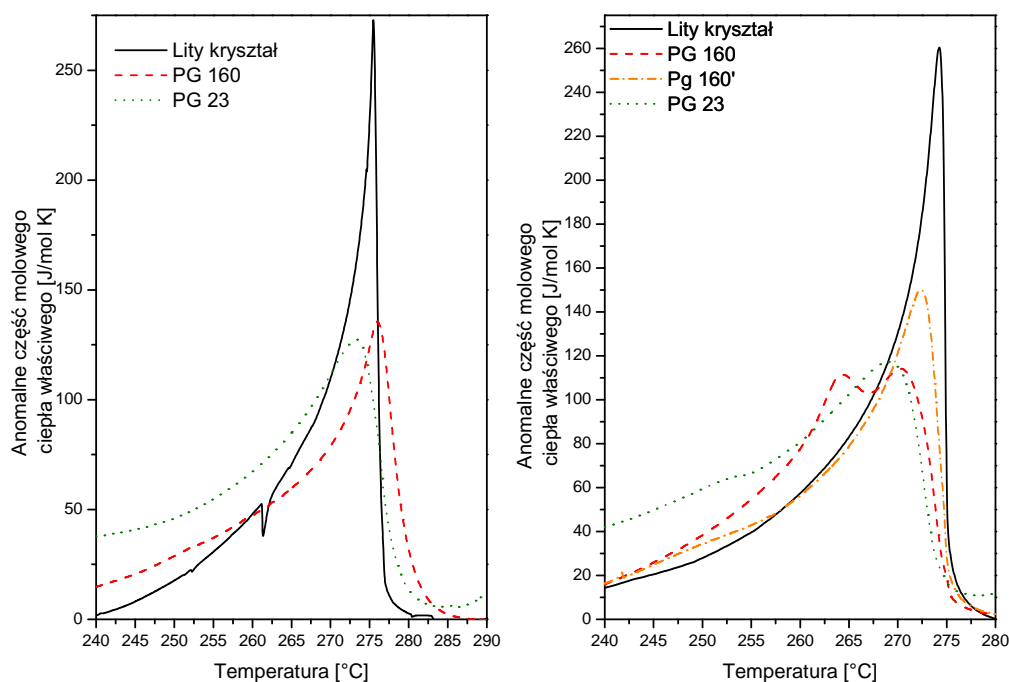
Próbka	E_{aLT} [eV]	E_{aHT} [eV]
chłodzenie		
PG23	0.53	0.3
PG160	0.46	0.46
grzanie		
PG23	1.15	0.89
PG160	0.32	0.55

sokotemperaturowej. Dla szkła PG23 jest na odwrót – przy czym występuje znaczna różnica między wynikami uzyskanymi podczas grzania i chłodzenia. Dodatkowo pojawia się jeszcze jeden mechanizm relaksacji, jednak zebrane dane nie pozwalają go dostatecznie dobrze scharakteryzować. Uzyskane wyniki są zgodne z badaniami kalorymetrycznymi i danymi literaturowymi, których wyniki sugerują, że dla rozmiarów porów poniżej ~ 30 nm nie występuje faza modulowana. To z kolei ma drastyczny wpływ na własności transportowe.

5.2. NaNO₃

5.2.1. Pomiary kalorymetryczne

Rysunek 5.6 przedstawia zależność ciepła właściwego NaNO₃ od temperatury w otoczeniu temperatury strukturalnego przejścia fazowego. Jak można zauważyć na rysunku 5.6, dla NaNO₃ wyniki wykazują podobne tendencje jak dla NaNO₂ – temperatura przejścia fazowego obniża się wraz ze zmniejszaniem porów, a anomalia z nim związana ulega rozmyciu.



Rysunek 5.6. Ciepło właściwe w otoczeniu temperatury przejścia fazowego w NaNO₃. Lewy wykres – grzanie, prawy – chłodzenie

Dla litego kryształu przy chłodzeniu zaobserwowano temperaturę przejścia 274°C, która dla szkła porowatego PG160 wypełnionego NaNO₃ obniżyła się do 272.33°C (przesunięcie o 1.67°C), natomiast dla szkła PG23 do 269.17°C (przesunięcie o 4.87°C). Na rysunku 5.6 dla chłodzenia przedstawiono dwie krzywe dla szkła PG160. Krzywa opisana jako PG160 była uzyskana tuż po topnieniu, natomiast krzywa PG160' została uzyskana dla próbki, która nie podlegała topnieniu. Jak widać, temperatura przejścia uległa obniżeniu a anomalia się rozdzieliła. Prawdopodobnie jest to związane z wyciekaniem materiału z porów i związaną z tym zmianą rozmiarów krystalitów w porach.

Przejście jest drugiego rodzaju, więc jako miarę rozmycia anomalii ciepła właściwego wykorzystano w tej pracy prawą szerokość połówkową, to znaczy taką odległość od pik, w której wartość anomalnej części ciepła właściwego spada do połowy (przy wzroście temperatury). Taki wybór był podyktowany tym, że znacznie łatwiej jest dobrać linię

Tabela 5.6. Zestawienie temperatur przejścia i poszerzeń dla strukturalnego przejścia fazowego dla NaNO_3

Próbka	T_p [°C]	Poszerzenie [°C]	T_p [°C]	Poszerzenie [°C]
	chłodzenie		grzanie	
Lity kryształ	274	0.6	273.3	0.55
PG160	272.3	1.94	276	2.38
PG23	269.17	3.34	273.27	3.27

bazową tuż przy anomalii niż w oddaleniu od niej. Uzyskane wartości rozmycia anomalii ciepła właściwego zebrano w tabeli 5.6

Tabela 5.7. Parametry termodynamiczne szkieł wypełnionych NaNO_3

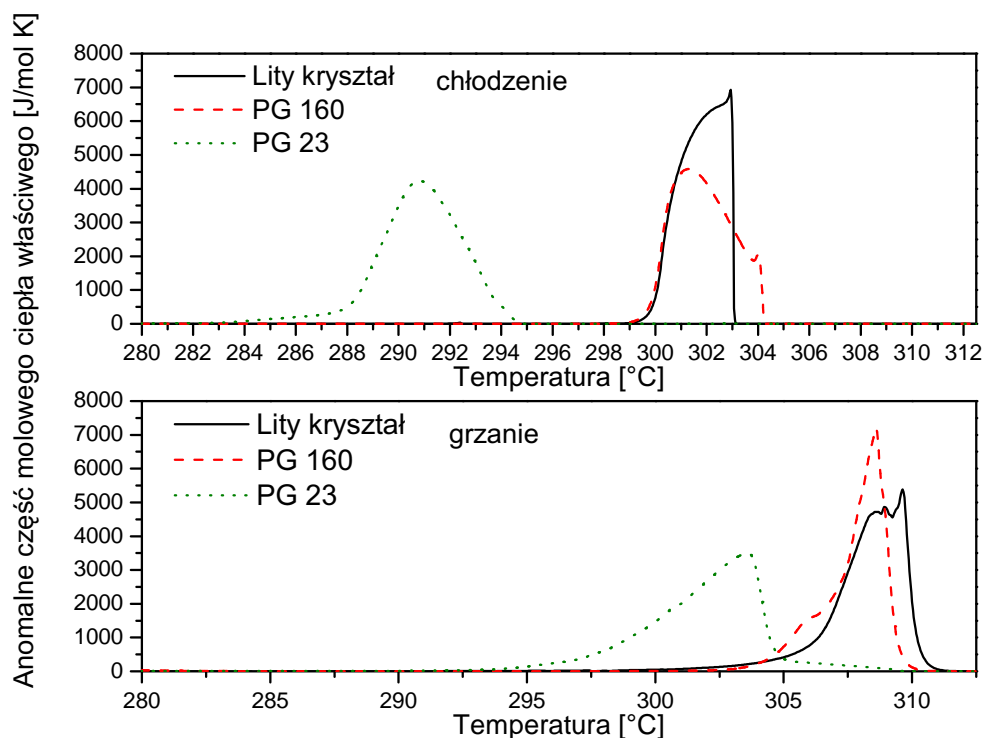
Próbka	ΔS $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$		ΔH $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Strukturalne przejście fazowe				
Dane literaturowe [77]			3620	
Lity kryształ	4.71	4.1	2535	2210
PG160	4.41	4.24	2360	2280
Pg160'	4.26	5.5	2280	2960
PG23	6.58	5.60	3465	2984

Wyznaczono również entalpie i entropie przemiany dla przejścia strukturalnego, które zebrano w tabeli 5.7. Wartości dla szkieł porowatych należy uznać za oszacowane, gdyż nie jest możliwe dokładne odcięcie ciepła sieciowego. Linia bazowa została wyznaczona w przybliżeniu. W obliczeniach uczyniono wiele założeń – między innymi, że wypełnienie jest idealne, to znaczy wypełniona jest cała dostępna objętość porów matrycy a jej porowatość wynosi 50%. Istnieje znacząca rozbieżność dla zmian wielkości termodynamicznych przy przejściu strukturalnym. Można ją uzasadnić tym, że dla rozmytego przejścia trudniej dobrać linię bazową niż dla przejścia pierwszego rodzaju. Większość danych dotyczących entalpii przemiany wskazuje wartości w zakresie 3400-3800 $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$. Pojawiają się jednak również wyniki 728 [78], 941 [79] i 1590 [80] $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$. Najprawdopodobniej te rozbieżności wynikają z tego, że przejście jest dość rozmyte nawet dla litego kryształu, a anomalia rozciąga się do 100°C poniżej przejścia, natomiast pomiary prowadzono w węższym zakresie temperatur.

Dla NaNO_3 nie da się dopasować zależności potęgowej do diagramu fazowego jeśli za temperaturę przejścia weźmie się średnią z chłodzenia i grzania, natomiast jest możliwe skonstruowanie diagramu z temperatur tylko dla chłodzenia. Uzyskuje się wtedy zależność:

$$T_c = 274 - \frac{26}{d^{0.53}}. \quad (78)$$

Rysunek 5.7 przedstawia ciepło właściwe szkieł porowatych wypełnionych NaNO_3 w otoczeniu temperatury topnienia.



Rysunek 5.7. Zależność ciepła właściwego NaNO_3 w otoczeniu temperatury topnienia [81]

Temperatury przejścia i poszerzenia anomalii ciepła właściwego związanej z tym przejściem zebrano w tabeli 5.8. Krzepnięcie w litym kryształach zachodzi w 302.93°C . Dla szkła porowatego o średnim promieniu porów 160 nm wypełnionego NaNO_3 temperatura ta obniża się do 301.3°C (przesunięcie o 1.6°C), natomiast dla szkła o rozmiarze 23 nm do 290.8°C (przesunięcie o 12.1°C). Przy grzaniu dla litego kryształu temperatura wynosi 309.6°C , dla szkła PG160 wypełnionego NaNO_3 308.6°C (przesunięcie o 1°C) i 303°C (6.6°C) dla PG23.

Tabela 5.8. Zestawienie temperatur przejścia i poszerzeń anomalii ciepła właściwego dla topnienia dla NaNO_3

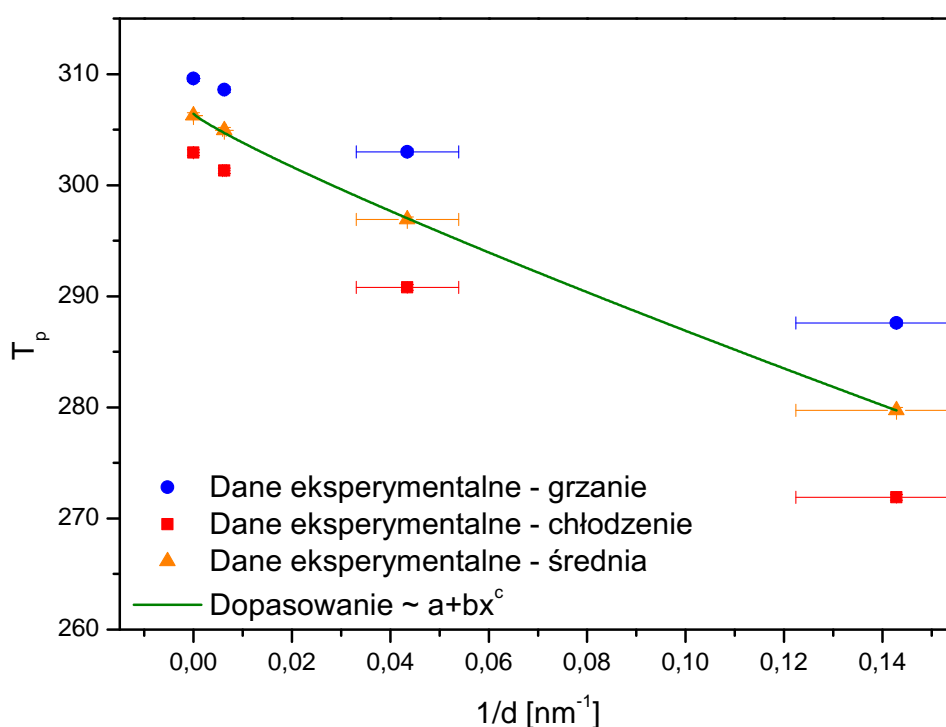
Próbka	chłodzenie		grzanie	
	T_p [$^\circ\text{C}$]	Poszerzenie [$^\circ\text{C}$]	T_p [$^\circ\text{C}$]	Poszerzenie [$^\circ\text{C}$]
Lity kryształ	302.93	2.47	309.6	2.53
PG160	301.3	3.16	308.6	1.44
PG23	290.8	3.6	303	3.74

Wyznaczone entalpie i entropie topnienia zebrano w tabeli 5.9. Wartości wyznaczone dla litego kryształu z dość dobrą dokładnością pokrywają się z danymi literaturowymi [82]. Nie ma jakiegś wyraźnie widocznej tendencji w zachowaniu wielkości termodynamicznych.

Dodatkowo skonstruowano diagram fazowy dla topnienia dla NaNO_3 (Rys. 5.8). Temperatura topnienia spełnia dla trzech większych rozmiarów (tj. litego kryształu

Tabela 5.9. Parametry termodynamiczne topnienia NaNO_3 w szklach porowatych

Próbka	ΔS $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$		ΔH $\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Topnienie				
Dane literaturowe [77]			14980	
Dane literaturowe [82]			15470	
Lity kryształ	27.11	26.29	15580	15285
PG160	24.62	24.72	14150	14360
PG23	28.88	27.24	16260	15665



Rysunek 5.8. Diagram fazowy dla topnienia NaNO_3 w szklach porowatych

i szkieł PG 160 i PG 23) przewidywania dla „dobrych” metali [41]:

$$T_{top} = 302.98 - \frac{280}{d}, \quad (79)$$

gdzie T_{top} temperatura topnienia w $^{\circ}\text{C}$ a d rozmiar krystalitów w nm. Jest to zachowanie dość niespodziewane, gdyż dla złożonych związków należy się spodziewać proporcjonalności obniżenia temperatury topnienia do kwadratu odwrotności rozmiaru cząstki, co uzasadnia się tym, że złożone związki znacznie łatwiej niż metale wysycają wiązające wiązania przez hybrydyzację. Jeśli uwzględnić dodatkowo szkło o rozmiarze 7 nm to

zachowanie staje się nieliniowe, i można je opisać prawem potęgowym postaci:

$$T_p = 306.4 - \frac{147}{d^{0.88}}. \quad (80)$$

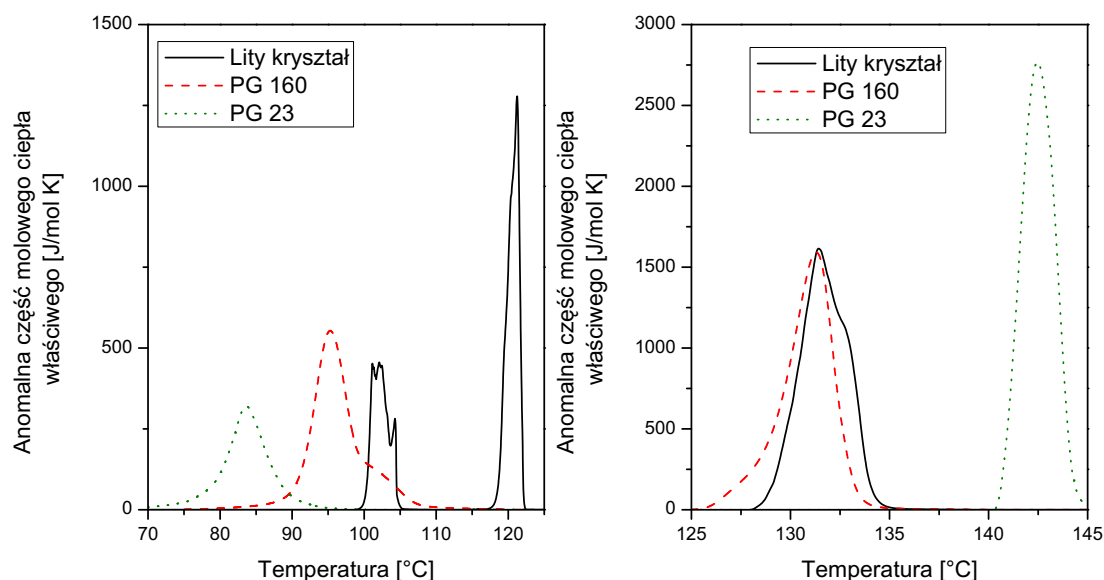
Jak widać, wykładnik przy d mało się różni od jedności, inaczej niż to jest w NaNO_2 (równanie (77)).

W szklach o rozmiarach porów powyżej 10 nm kryształy NaNO_3 były badane po raz pierwszy, jednak zgodnie z danymi literaturowymi [58] obserwuje się silne obniżenie temperatury topnienia. Badania Mu *et al* wykazały, że średni promień porów poniżej którego nie występuje przejście strukturalne to 10 nm. Jest to w zgodzie z wynikami uzyskanymi w tej pracy. Dla szkła o promieniu 7 nm nie obserwowano już bowiem przejścia strukturalnego.

5.3. KNO_3

5.3.1. Badania kalorymetryczne

Ciepło właściwe w otoczeniu temperatury strukturalnego przejścia fazowego przedstawia rysunek 5.9.



Rysunek 5.9. Ciepło właściwe w otoczeniu temperatury przejścia fazowego w KNO_3 ; chłodzenie – lewy wykres, grzanie – prawy

Za temperaturę przejścia fazowego uznano temperaturę piku, jako że w tej temperaturze największa część materiału zmienia fazę.

Temperatura przejścia II–I przy grzaniu dla litego krysztalu wyniosła 131.4°C . Dla szkła PG160 przejście wystąpiło w temperaturze 131.3°C , co z dokładnością do błędu pomiaru jest wartością identyczną z tą dla litego krysztalu. Dla szkła PG23 wypełnionego KNO_3 przejście wystąpiło w temperaturze 142.5°C , czyli o 11.1°C wyższej. Anomalia związana z przejściem zawęża się wraz ze zmniejszaniem porów. Dla chłodzenia obserwuje się dwa przejścia w litym krysztale i w szkłe PG160 wypełnionym KNO_3 i jedno dla szkła PG23. Anomalie w litym krysztale występują w temperaturach 121.23°C i 102.1°C . Dla szkła PG160 anomalie te przesuwają się do temperatur 102.8°C i 95.3°C odpowiednio. Przejście I–III obniża się o 18.4°C , natomiast przejście III–II o 6.8°C . W szkłe PG23 występuje jedno przejście którego entalpia jest zgodna z entalpią przejścia I–III w litym krysztale. Temperatura tego przejścia to 83.7°C czyli obniżona o 37.5°C , jeśli założyć, że jest to w istocie przejście I–III. Dla szkła PG160 i litego krysztalu przy chłodzeniu suma entalpii obu przejść jest niższa niż entalpia przejścia dla grzania. Wartości dla grzania są w zadowalającej zgodności z danymi literaturowymi. Jeśli weźmie się temperaturę dolnego przejścia dla chłodzenia, to można

Tabela 5.10. Zestawienie danych kalorymetrycznych próbek z KNO₃

Próbka	ΔS $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$		ΔH $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$		T_p [K]	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Strukturalne przejście fazowe – chłodzenie						
I → III						
Lity kryształ	8.83		2460		120.7	
PG 160	- ¹		- ¹		103	
PG 23	—		—		—	
III → II						
Lity kryształ	4.98		1374		102.25	
PG 160	10.77 ¹		3981 ¹		95	
PG 23	6.62 ²		2361 ²		83.6	
Strukturalne przejście fazowe – grzanie						
II → I						
Lity kryształ	11.66		4723		131.65	
PG 160	11.72		4738		130.93	
PG 23	14.17		5891		142.5	

¹Anomalie wystąpiły tak blisko, że niemożliwe było rozdzielenie entropii przejść. Podane wartości to całkowite zmiany dla obydwu przejść. ²Dla szkła PG 23 wypełnionego KNO₃ zaobserwowano tylko jedną anomalię

dopasować zależność potęgową podobnie jak dla wcześniejszych materiałów. Uzyskuje się równanie na temperaturę przejścia postaci:

$$T_c = 102.25 - \frac{85}{d^{0.48}}. \quad (81)$$

5.3.2. Badania dielektryczne

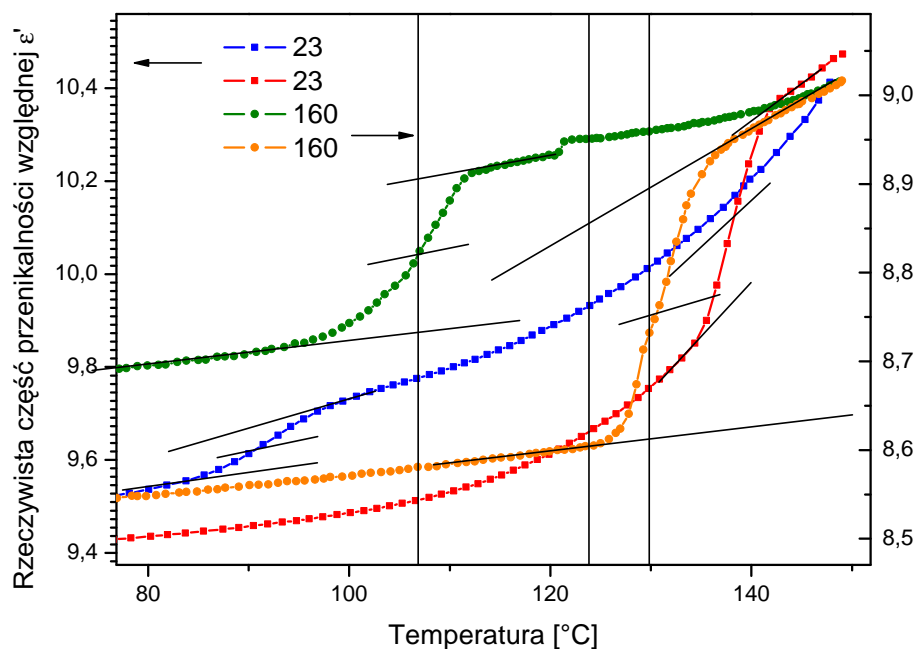
Dla KNO₃ prowadzono również pomiary dielektryczne. Mimo że próbki były uzyskane podobnie jak dla NaNO₂, z roztworu wodnego, a te do pomiarów kalorymetrycznych z roztopu, nie obserwuje się rozbieżności między danymi z pomiarów dielektrycznych i kalorymetrycznych. Wyniki pomiarów przedstawia rysunek 5.10. Pionowe linie przedstawiają temperatury przejścia, pozostałe to konstrukcje pomocnicze do wyznaczenia temperatur przemian fazowych.

Jak widać na rysunku 5.10, przenikalność dla szkła PG23 jest nieco większa od tej dla szkła PG160. Jest to zgodne z tym, że temperatura przejścia rośnie wraz ze zmniejszaniem rozmiaru porów. Oba te fakty świadczą o tym, że polaryzacja przy powierzchni kryształitów jest większa niż w objętości (to znaczy że odległość ekstrapolacji jest mniejsza od zera $\delta < 0$).

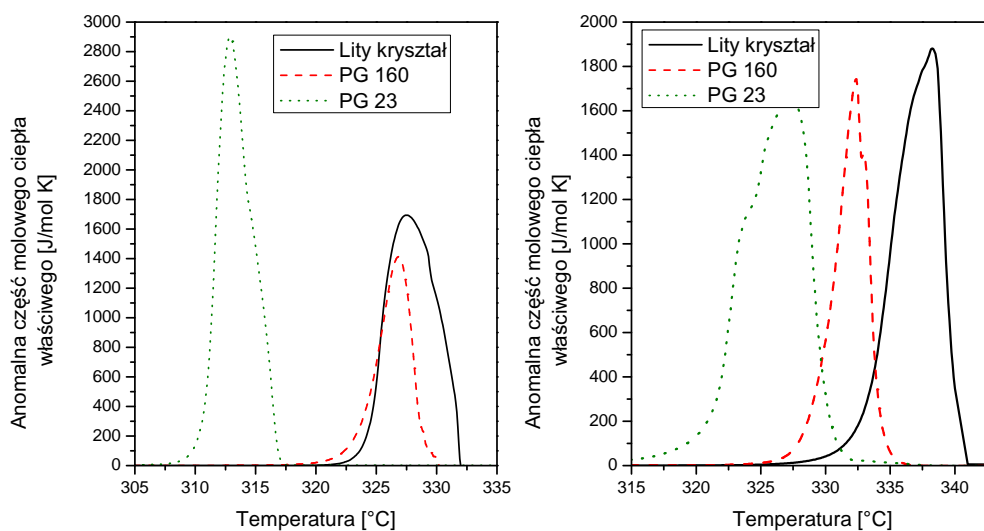
5.3.3. Badania kalorymetryczne – topnienie

Rysunek 5.11 przedstawia ciepło właściwe w otoczeniu temperatury topnienia.

Temperatura topnienia przy grzaniu dla litego kryształu wyniosła 338.25°C. Dla szkła PG160 wypełnionego KNO₃ nastąpiło obniżenie do 332.4°C (czyli o 5.85°C), na-



Rysunek 5.10. Przenikalność szkieł porowatych wypełnionych KNO_3 w otoczeniu temperatury strukturalnego przejścia fazowego



Rysunek 5.11. Anomalne ciepło właściwe dla litego kryształu, szkła porowatego PG160 i PG23 wypełnionego KNO_3 w obszarze topnienia

tomiast dla szkła PG23 temperatura topnienia wyniosła 327.3°C , czyli była obniżona o 10.95°C . Dla krzepnięcia uzyskano 327.5°C dla litego kryształu, dla szkła PG160 326.8°C (przesunięcie o 0.7°C) i 312.9°C (przesunięcie o 14.6°C) dla PG23. Podob-

nie jak w przypadku przejść strukturalnych brak wyraźnej tendencji dla poszerzenia anomalii ciepła właściwego.

Tabela 5.11. Zestawienie danych kalorymetrycznych próbek z KNO_3 w obszarze topnienia

Próbka	ΔS $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right]$		ΔH $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right]$		T_{top} [K]	
	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie
Topnienie						
Lity kryształ	14.75	14.39	8875	8870	327.9	337
PG160	8.25	9.12	5520	4945	326.4	332
PG23	17.5	18.01	10265	10782	313.25	326

Wyliczone entalpie i entropie, a także temperatury topnienia i krzepnięcia zebrano w tabeli 5.11. Dla entalpii topnienia występują znaczne rozbieżności przekraczające 50% dla szkła PG160. Wartość dla szkła PG23 jest zbliżona do literaturowej dla litego kryształu, natomiast eksperymentalna entalpia dla litego kryształu jest nieco za niska. Geneza tego zachowania jest nieznana, jednak wystąpiło ono tylko dla KNO_3

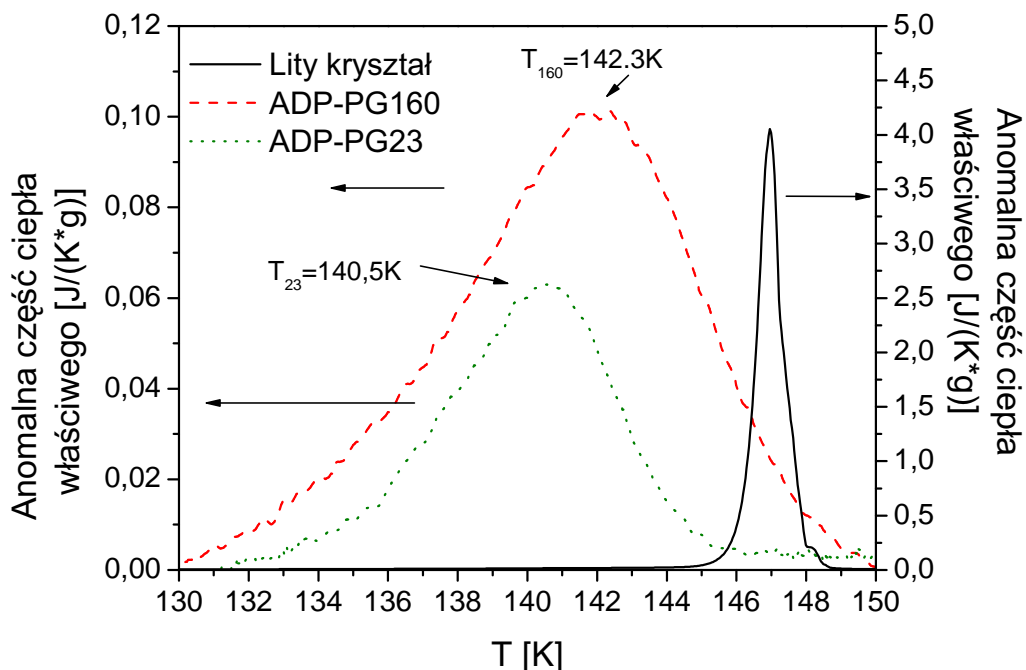
Zależność temperatury topnienia od rozmiaru porów można opisać zależnością potęgową:

$$T_{top} = 332.4 - \frac{117}{d^{0.7}}. \quad (82)$$

Wyników uzyskanych w pracy nie można porównać z danymi literaturowymi, gdyż KNO_3 nie było badane w szklach o tak dużych rozmiarach porów. Natomiast można porównać pewne zachowania z próbkami o dużo mniejszej średnicy porów. Obserwuje się w nich obniżenie temperatury przejścia przy grzaniu, co jest zgodne z teorią Landaua — Ginzburga — Devonshire'a. Obserwowany w szkłe PG23 wzrost temperatury przemiany można uzasadnić tym, że polaryzacja przy powierzchni KNO_3 rośnie – podobnie jak to ma miejsce w KDP. Teoria przewiduje wówczas, że temperatura przemiany najpierw rośnie a w miarę zmniejszania porów zacznie spadać. Taki wniosek zgadza się również z faktem, że przenikalność szkła PG23 wypełnionego KNO_3 jest większa niż dla szkła PG160. By możliwe było wykreślenie diagramu fazowego, podobnego do tego dla KDP, jest konieczne wykonanie pomiarów w szerszym zakresie rozmiarów porów. Przy chłodzeniu obserwuje się (podobnie jak w przypadku mniejszych rozmiarów) przesunięcie w dół i rozmycie dolnego przejścia.

5.4. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Ciepło właściwe ADP w otoczeniu temperatury przejścia fazowego przedstawia rysunek 5.12.

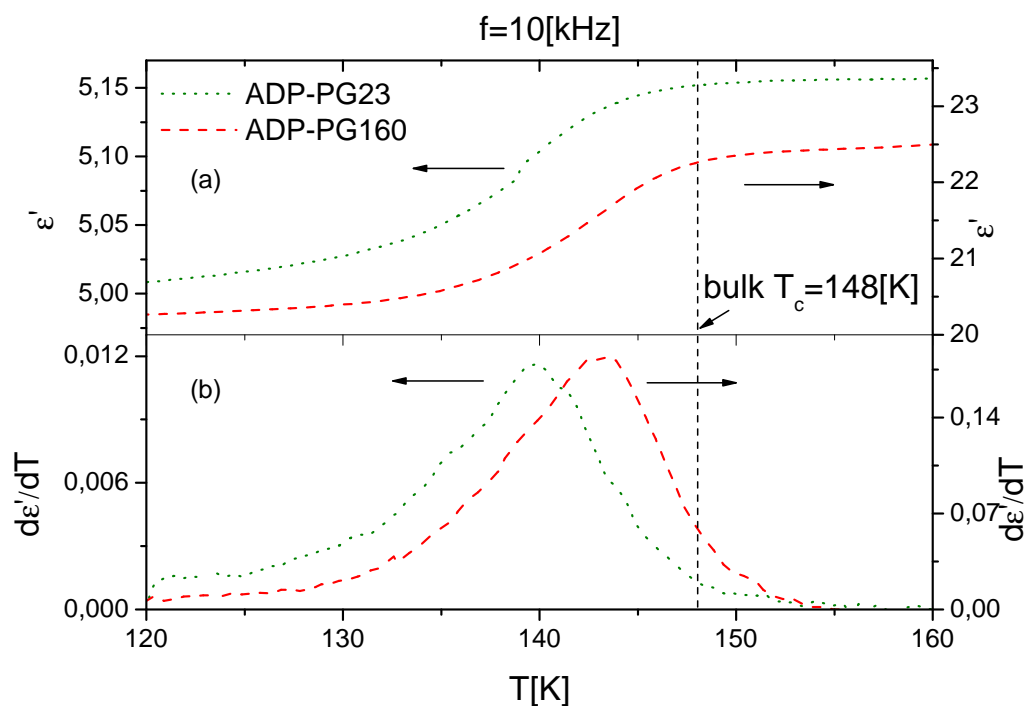


Rysunek 5.12. Ciepło właściwe kompozytów ADP – szkło porowate

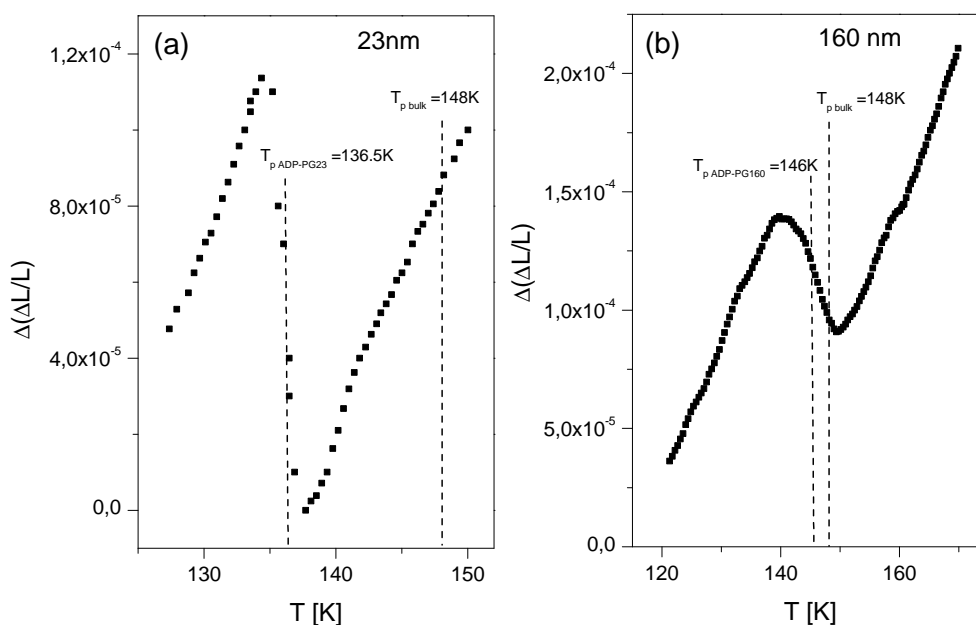
Anomalię ciepła właściwego w litym kryształcie obserwowano w temperaturze 146.96 K. W szkle PG160 wypełnionym ADP anomalia przesuwa się do 142.3 K (przesunięcie o 4.7 K), natomiast dla szkła PG23 do 140.4 K (przesunięcie o 6.56 K). Szerokość połowkowa anomalii ciepła właściwego dla litego kryształu wyniosła 0.8 K, dla szkła PG160 8.1 K, a dla szkła PG23 5.6 K.

Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawia rysunek 5.13. Pomiary dielektryczne litego kryształu nie zostały wykonane, gdyż kryształy pękają przy przejściu fazowym, co czyni wyniki pomiarów dla temperatur niższych od temperatury przejścia fazowego niewiarygodnymi. W przenikalności nie zaobserwowano wyraźnie zaznaczonego pik, lecz wyraźną zmianę nachylenia przenikalności w funkcji temperatury. Wobec tego analizowano pochodną przenikalności po temperaturze. Za temperaturę przejścia fazowego uznano temperaturę, w której pochodna ma wartość maksymalną, czyli temperaturę, w której większość układu przechodzi przemianę fazową. Temperatury wyniosły 143.4 K dla szkła PG160 i 139.9 K dla PG23. Rozmycie pik było zbliżone w obu wypadkach, i wyniosło 9.5 K dla szkła PG160 i 8.8 K dla szkła PG23.

Oprócz już omówionych wyników badań wykonano również pomiary dylatometryczne. Wyniki tych pomiarów przedstawia rysunek 5.14. Temperatury, w których występują anomalie są nieco inne niż uzyskane innymi metodami, jednak jakościowo



Rysunek 5.13. Właściwości dielektryczne kompozytów ADP-szkło porowate



Rysunek 5.14. Względna deformacja termiczna dla kompozytów ADP-szkło porowate

zachowanie jest podobne. Temperatury przejścia wynoszą 146 K dla szkła PG160 i 136.5 K dla szkła PG23.

Jak było to wspomniane w podrozdziale 2.4.2, dane literaturowe wskazywały na

Tabela 5.12. Zestawienie temperatur przejścia w ADP – $T_{p_{kal}}$ pomiary kalorymetryczne, $T_{p_{diel}}$ – pomiary dielektryczne, $T_{p_{dylat}}$ – pomiary dylatometryczne

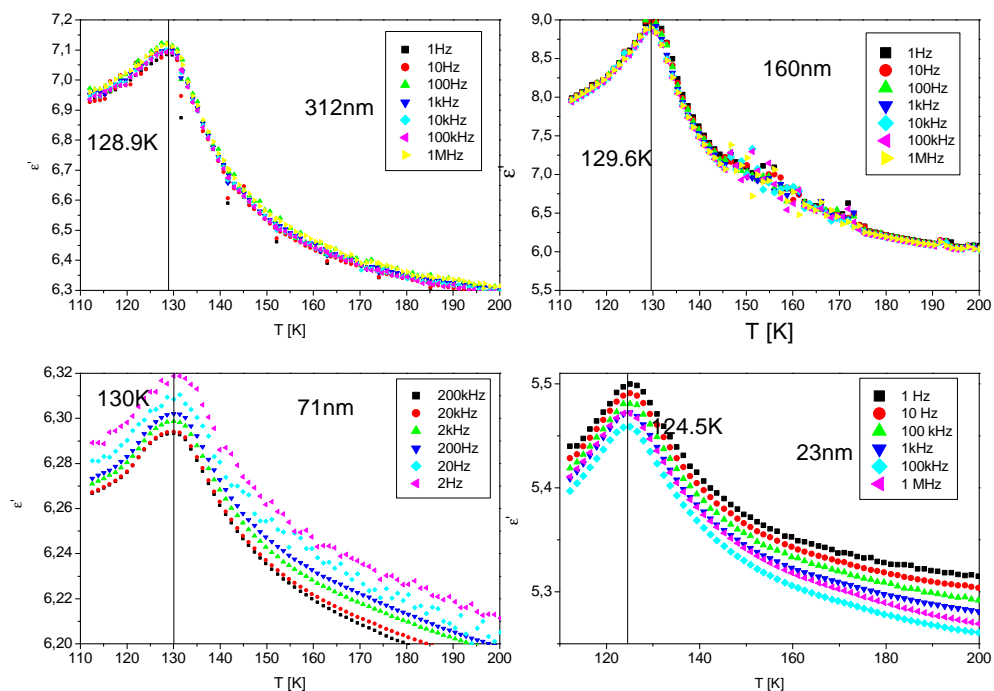
	$T_{p_{kal}}$ [K]	$T_{p_{diel}}$ [K]	$T_{p_{dylat}}$ [K]
Lity kryształ	147	—	—
PG160	142,3	143.4	146
PG23	140,5	139.9	136.5

wzrost temperatury przejścia przy zmniejszaniu rozmiarów porów. Dodatkowo przypisywano przesunięcie głównie efektowi ciśnieniowemu, który miał powodować obniżanie się temperatury przejścia fazowego, przy czym efekt rozmiarowy ową temperaturę zwiększał. Jednakże z danych literaturowych [83, 84] wynika, że temperatura przejścia wraz ze wzrostem ciśnienia spada. Z drugiej strony przejście fazowe występuje w temperaturze niższej niż temperatura wprowadzenia materiału do matrycy. Rozszerzalność termiczna kryształu jest większa niż matrycy, więc przy obniżaniu kryształ skurczy się bardziej niż matryca. Ciśnienie panujące w kryształach będzie wobec tego ujemne. Stosując model z podrozdziału 1.5.1 można oszacować przesunięcie temperatury przemiany fazowej. Z danych literaturowych mamy dla ADP $B = 206 \cdot 10^9 \text{Pa}$ [85], $\alpha_1 = 27 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\alpha_3 = 10.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [69] i dla szkła $B_m = 35 \cdot 10^9 \text{Pa}$, $\alpha_m = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ i zakładając, że $\Delta T = 210 \text{K}$, uzyskuje się ciśnienie -241MPa . Jeśli uwzględnić skok objętości przy przejściu fazowym, wartość ta spada do -115MPa . Jeśli wziąć pod uwagę fakt, że pochodna temperatury przejścia po ciśnieniu wynosi $3.40 \cdot 10^{-8} \frac{\text{K}}{\text{Pa}}$ uzyskujemy przesunięcie 8.17K jeśli pominiemy skok objętości w przejściu, natomiast po uwzględnieniu przesunięcia to spada do 3.9K . Obydwa przesunięcia są w stronę wyższych temperatur, natomiast w eksperymencie obserwuje się obniżenie temperatury przejścia fazowego w szkłe porowatym wypełnionym ADP. Efekt ciśnieniowy jest tu oszacowany zgrubnie i większy niż rzeczywisty, gdyż w rzeczywistym kryształach połączenie ścianek matrycy z krystalitami nie jest tak sztywne jak założono, nie uwzględniono również możliwości oderwania się krystalitu od matrycy.

Jak widać w tabeli 5.12, wszystkie wykorzystane metody (pomiary dylatometryczne, kalorymetryczne i dielektryczne) wykazują obniżenie temperatury przejścia. Jest to zachowanie inne niż opisane w literaturze. Tarnawicz *et al* badając ADP w szkłe porowatym o średnim promieniu porów 160nm stwierdzili wzrost temperatury przejścia, jednak wydaje się, że jest to błąd w interpretacji, gdyż za temperaturę przejścia przyjęto początek zmian przenikalności, a nie środek. Jeśli je interpretować w powyższy sposób, dane Tarnawicza *et al* są zgodne z uzyskanymi w niniejszej pracy.

5.5. KH_2PO_4

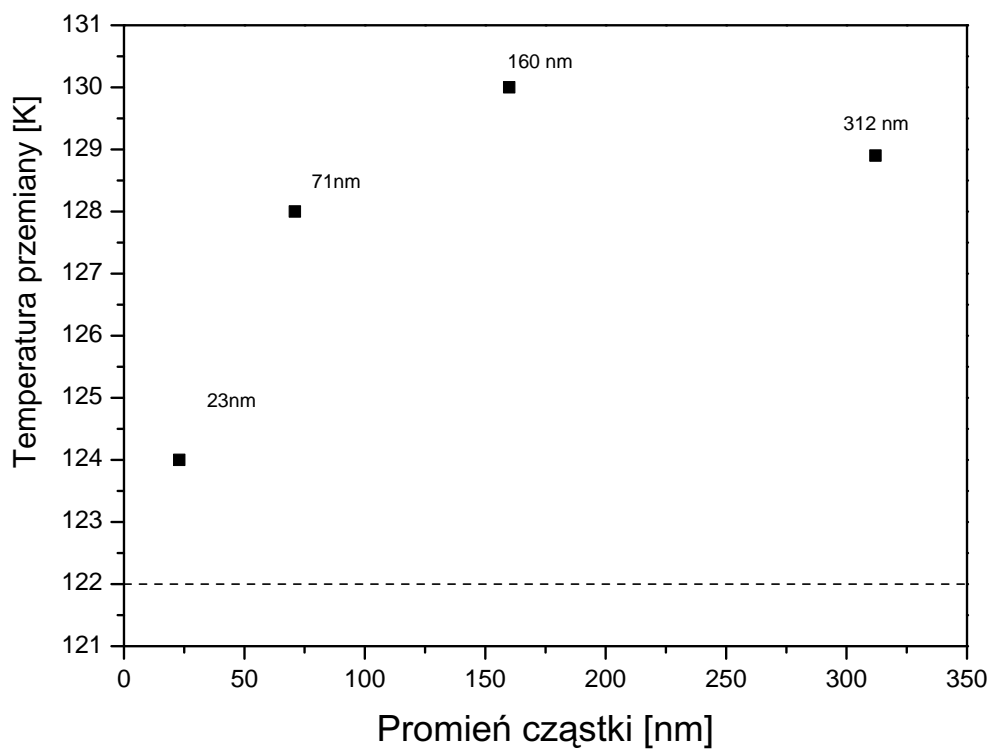
Dla KDP prowadzono jedynie pomiary dielektryczne. Badania dla szkieł PG160 i PG23 oraz szkieł o średnim promieniu porów 320 nm i 71 nm. Zaobserwowano wyraźne piki w zależności przenikalności od temperatury.



Rysunek 5.15. Przenikalność elektryczna szkieł porowatych wypełnionych KDP

Jak widać na rysunku 5.15, temperatury przejścia wyniosły 128.9 K dla szkła o rozmiarze 312 nm (podwyższenie temperatury o 6.9K), 129.6 K dla szkła PG160 (7.6 K), 130 K dla szkła o rozmiarze 71 nm (8 K) i 124.5 dla szkła PG23 (2.5 K). Jak można zauważyć, temperatura przejścia przesuwa się najpierw w górę a później zaczyna dość gwałtownie spadać. Wykonanie pomiarów dla szkieł porowatych o różnych rozmiarach porów pozwoliło skonstruować diagram fazowy przedstawiony na rysunku 5.16. Jest on zgodny z przewidywaniami teorii LGD dla przypadku, gdy polaryzacja przy powierzchni jest większa niż w objętości – temperatura przemiany fazowej wraz ze zmniejszaniem rozmiaru porów najpierw wzrasta, a później spada. Zachowanie to przedstawia rysunek 1.7.

Uzyskany diagram fazowy jest w sprzeczności z danymi literaturowymi [37, 72]. Colla *et al* [37], badając szkło porowate o średnim rozmiarze 7nm i opale wypełnione KDP, uzyskali stały monotoniczny wzrost temperatury przejścia fazowego. Takiej zależności nie można opisać teorią LGD. Należy podkreślić, że wcześniejsze prace nie wykazały wyraźnych anomalii przenikalności elektrycznej, a pik uzyskano rozdzielając przenikalność na część aktywowaną termicznie i pozostałą – anomalną. Uzyskano



Rysunek 5.16. Diagram fazowy dla KDP uzyskany z danych dielektrycznych

bardzo rozmytą anomalię, którą uznano za związaną z przejściem. Taka interpretacja wyników pomiarów wydaje się być wątpliwa. Pewne wątpliwości budzi też fakt, że materiał wprowadzono z roztopu, a z naszych doświadczeń wynika, że KDP pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze powietrza rozkłada się w temperaturze topnienia.

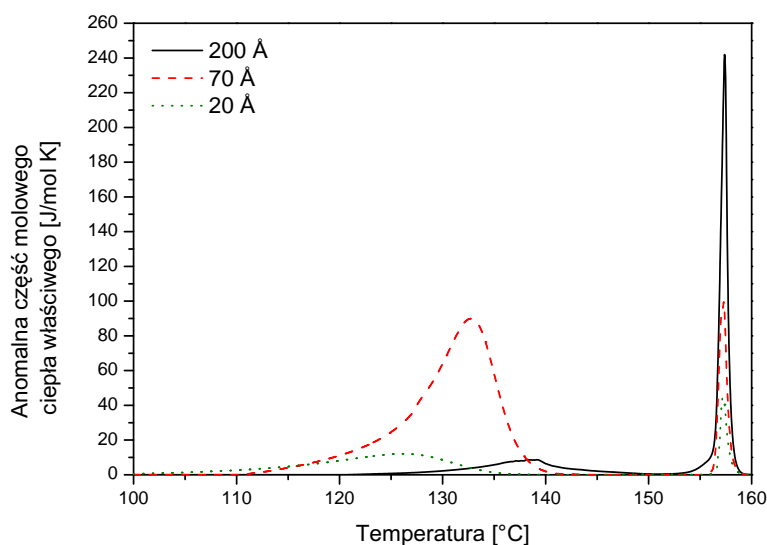
5.6. Metale

W tym podrozdziale zostaną opisane wyniki badań kalorymetrycznych indu, galu i cyny, wbudowanych w szkła porowate o promieniu od 2 do 20 nm, w otoczeniu temperatur topnienia. W wyniku pomiarów wyznaczono zależności temperatury topnienia wyżej wymienionych metali od rozmiarów porów.

5.6.1. Ind

Dla indu pomiarów dokonano dla trzech różnych szkieł. Rozmiary porów wyniosły 20, 7 i 2 nm. Sądząc po tym, że entalpie topnienia wyznaczone dla szkieł wypełnionych indem są znacznie mniejsze niż dla litego materiału [86], można sądzić, że wypełnienie było niewielkie. Ind zwilża powierzchnię szkła i spodziewano się, że powinien wypełnić dostępną przestrzeń porów całkowicie. W każdym przypadku oprócz pików związanych z materiałem w porach, można było zaobserwować pik związany z litym materiałem na powierzchni. To pozwoliło zmierzyć również temperaturę topnienia litego materiału.

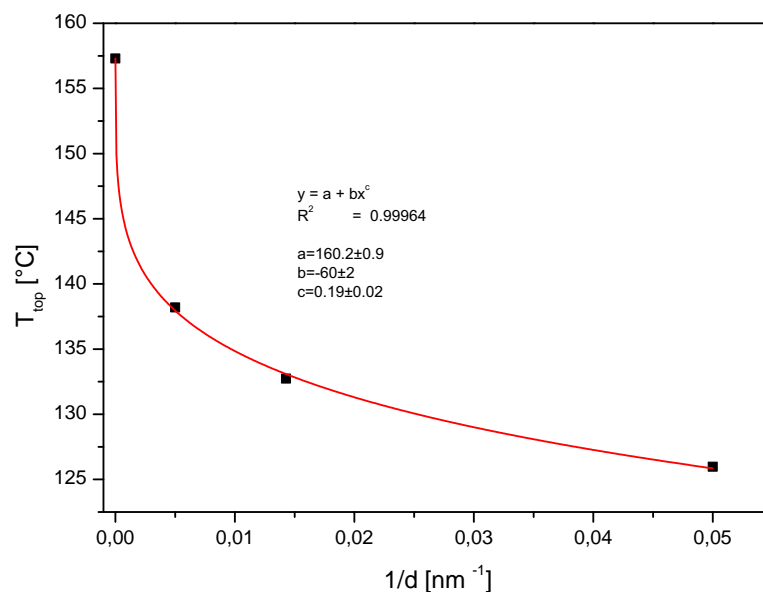
Ciepło właściwe szkieł wypełnionych indem przedstawia rysunek 5.17



Rysunek 5.17. Ciepło właściwe indu wbudowanego w szkła porowate w otoczeniu temperatury topnienia

Diagram fazowy przedstawiony na rysunku 5.18 wykazuje odstępstwo od danych literaturowych dla sferycznych nanocząstek swobodnych, polegające na tym, że temperatura topnienia dla metali wbudowanych w szkła porowate obniża się słabiej niż dla nanocząstek, a zależność obniżenia od odwrotności rozmiaru charakterystycznego jest nieliniowa. Następuje wysycenie temperatury topnienia widoczne dla mniejszych rozmiarów porów. Jest to związane prawdopodobnie z oddziaływaniem powierzchni matrycy na krystalność.

W wyniku dopasowania zależności typu $y = a + b * x^c$ do diagramu fazowego, uzyskano wartości parametrów $a = 160.2$, $b = -60.47$ i $c = 0.189$. Wskazuje to na



Rysunek 5.18. Diagram fazowy skonstruowany z danych kalorymetrycznych dla indu zebranych podczas grzania

to, że topnienia metali w szklach porowatych nie można opisać za pomocą znanych modeli. Z owych modeli wynika bowiem, że wartość c zawiera się w zakresie od 1 do 2. Zaobserwowana wartość wykładnika zdaje się sugerować, że struktura materiału w porach jest silnie fraktalna. Z danych kalorymetrycznych wyznaczono temperatury topnienia i krzepnięcia, a także entalpie i entropie przemiany. Zestawiono je w tabeli 5.13

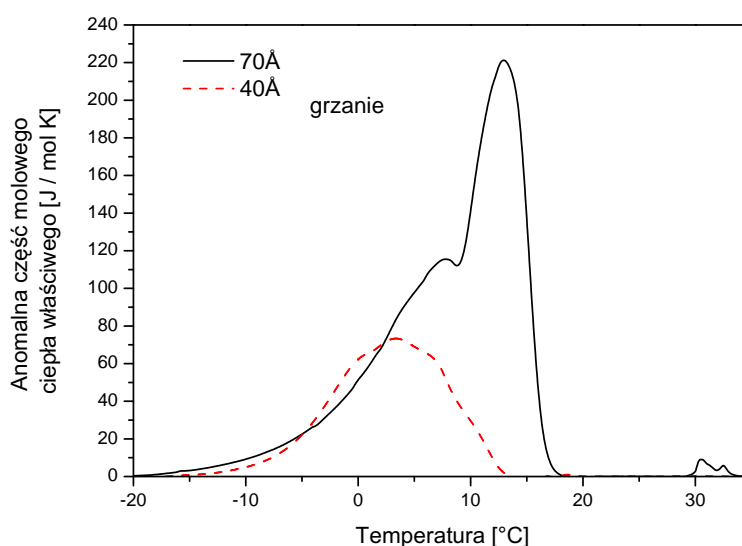
Tabela 5.13. Parametry kalorymetryczne indu wprowadzonego w szkła porowate

	ΔH $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	ΔS $\left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$	T [°C]
Grzanie			
Dane literaturowe	3291		156.598
Lity kryształ			157.2
200 Å	82.2	0.21	138.2
70 Å	831	2.06	132.7
20 Å	174	0.41	125.97
Chłodzenie			
Lity kryształ			154.56
200 Å	165	0.44	105.8
70 Å	797	2.08	111
20 Å	185	0.41	87.8

W wynikach wyraźnie widać (podczas chłodzenia) typowe dla metali przechłodzenie, dlatego, by uniknąć tego problemu diagram fazowy skonstruowano z danych uzyskanych podczas grzania.

5.6.2. Gal

Kolejnym badanym metalem był gal, wprowadzony w szkła porowate o dwóch rozmiarach porów – 4 i 7 nm. Inaczej niż w przypadku indu, gal dobrze wbudowuje się w pory. Istniały przesłanki, że podczas topnienia gal wycieka z porów. Jednak z eksperymentu można wywnioskować, że jest inaczej. Argumentem przeciwko tezie o wyciekaniu galu jest to, że wyniki kilkakrotnie powtarzanych pomiarów są podobne, a to znaczy, że układ nie zmienia się w czasie topnienia. Ciepło właściwe galu w szklach porowatych przedstawia rysunek 5.19.



Rysunek 5.19. Ciepło właściwe galu w szklach porowatych w otoczeniu temperatury topnienia

O tym, że gal pozostaje w porach świadczyć może również brak wyraźnego pików w temperaturze przejścia w litym kryształ. Wyznaczono również entalpie i entropie przemiany. Zestawiono je z temperaturami przemiany fazowej w tabeli 5.14.

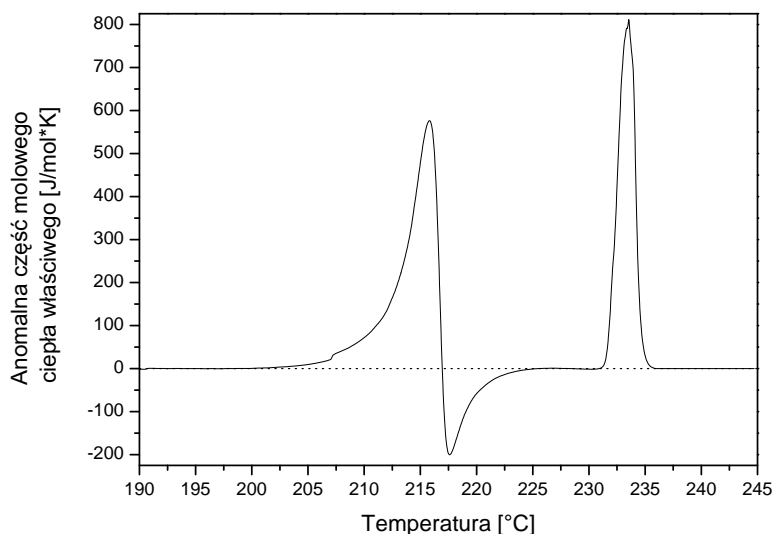
Jak można zauważyć (tabela 5.14), podczas chłodzenia obserwowane jest silne przechłodzenie. Pik związany z anomalią jest niezwykle wąski, co jest spowodowane tym że cała objętość próbki krystalizuje jednocześnie. Dane dotyczące litego kryształu uzyskano częściowo z eksperymentu, częściowo zaś z literatury. Eksperymentalnie wyznaczono temperaturę topnienia, natomiast nie udało się wyznaczyć temperatury krzepnięcia. Wartości entalpii zaczerpnięto z danych literaturowych, gdyż niemożliwe było ocenienie ile jest materiału na powierzchni. Jak widać, w wypadku galu entalpia spada słabiej niż w przypadku indu. Najprawdopodobniej jest to związane z tym, że gal lepiej zwilża szkło i uzyskuje się większe wypełnienie. W wyniku dopasowania prawa potęgowego typu $T = a + b \left(\frac{1}{d}\right)^c$ do diagramu fazowego uzyskano następujące

Tabela 5.14. Dane kalorymetryczne galu w szklach porowatych

Próbka	$\Delta H \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$	$T_p \text{ [}^\circ\text{C]}$
grzanie			
Lity kryształ	5590		30.5
7 nm	2280	8.28	12.97
4 nm	993	3.64	3.64
chłodzenie			
Lity kryształ	-	-	-
7 nm	2246	9.42	-34.2
4 nm	825	3.64	-45.4

wartości parametrów $a=30.5$, $b=-77.3$ i $c=0.76$. Wykładnik c jest znacznie większy niż w wypadku indu, i może świadczyć o tym, że powierzchnia styku galu ze szkłem jest znacznie bardziej gładka niż w wypadku indu.

5.6.3. Cyna



Rysunek 5.20. Ciepło właściwe cyny w szkle porowatym w otoczeniu temperatury topnienia

Wykonano pomiary kalorymetryczne dla cyny wbudowanej w szkło porowate o rozmiarze 7 nm. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 5.20.

Wyniki nie będą omawiane ilościowo. Warto zwrócić uwagę na ich aspekt jakościowy. Obserwuje się porównywalnej wielkości pik pochodzący od materiału w porach oraz materiału na powierzchni, a pomiędzy nimi anomalna część ciepła właściwego jest ujemna. Ujemne anomalne ciepło właściwe związane jest z krystalizacją metalu wpływającego z porów na powierzchnię, gdzie temperatura jest niższa od temperatury topnienia dla litego kryształu. Jest to niezbity dowód na to, że cyna wycieka z porów.

6. Podsumowanie i wnioski

W pracy zostały przedstawione wyniki badań dielektrycznych, kalorymetrycznych i dylatometrycznych oraz przemian fazowych i efektów rozmiarowych dla kilku najbardziej popularnych ferroelektryków a także metali wprowadzonych w szkła porowate. Szkła porowate o średnich rozmiarach porów 23 i 160 nm były uzyskane przez panią dr hab. Ewę Rysiakiewicz-Pasek w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej; pozostałe szkła były wytworzone przez panią docent Tatianę Antropową z Instytutu Chemii Krzemianów Rosyjskiej Akademii Nauk w Sankt Petersburgu. Materiały ferroiczne wprowadzono w matryce szkieł porowatych z Zespole Fizyki Dielektryków Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Próbkę szkieł wypełnionych metalami zostały przygotowane przez profesora Aleksandra Nabiereżnowa. Uzyskane w pracy wyniki wnoszą istotny wkład do badań nad kompozytami szkło porowate – ferroik a w szczególności:

1. Dla większości ferroików nie zaobserwowano znaczącej zmiany entalpii wraz z rozmiarem porów, co było postulowane przez w wielu pracach (zwłaszcza dla szkieł o rozmiarach porów mniejszych od 10 nm).
2. Z teorii wynika że decydujący wpływ na charakter zależności temperatury ferroicznych przemian fazowych od rozmiarów cząstek ma znak odległości ekstrapolacji. Znak tej odległości zależy od tego czy polaryzacja przy powierzchni ferroika jest mniejsza czy większa niż w objętości. W przypadku dodatniej długości ekstrapolacji temperatura przemiany fazowej monotonicznie spada wraz ze zmniejszaniem rozmiaru krystalitów. W przypadku ujemnej długości ekstrapolacji (polaryzacja przy powierzchni większa niż w objętości) teoria przewiduje, że temperatura przemiany fazowej będzie w miarę zmniejszania rozmiaru krystalitów początkowo rosła a następnie malała. W literaturze dostępne są wyniki badań dla ferroików o ujemnej długości ekstrapolacji a z diagramu fazowego wyznaczonego dla KDP wynika, że temperatura przemiany fazowej w miarę zmniejszania porów silnie – i monotonicznie – rośnie. Wynik ten jest sprzeczny z wnioskami wynikającymi z rozważań teoretycznych. Na podstawie badań dielektrycznych i kalorymetrycznych wykazano jednoznacznie że temperatura przemiany fazowej w KDP wbudowanym w szkła porowate zmienia się niemonotonicznie, a więc zgodnie z przewidywaniami teorii. Diagram fazowy dla KDP jest najważniejszym wnioskiem wynikającym z przeprowadzonych badań.
3. Podobną zależność zaobserwowano dla kryształów KNO_3 wbudowanych w szkła porowate podczas grzania. W szkło o średnim rozmiarze porów 7 nm temperatura przemiany fazowej niewiele różni się od temperatury przemiany w litych kryształach.

- Było to źródłem przekonania że efekt rozmiarowy w tym materiale jest stosunkowo słaby, gdyż dotychczas nie było eksperymentalnej obserwacji niemonotonicznego charakteru zmian temperatury przejścia fazowego w funkcji rozmiaru porów. Wiąże się to zapewne z niewielką ilością prac poświęconą ferroikom w szklach porowatych.
4. Potwierdzono zanikanie występowania fazy niewspółmiernie modulowanej w kryształach NaNNO_2 wprowadzonych w szkła porowate o średnim rozmiarze porów 23 nm. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że w kryształach o rozmiarach porównywalnych z o kresem modulacji faza modulowana nie występuje a kryształy przechodzą wprost z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej.
 5. Po raz pierwszy zbadano zachowanie kryształów NaNNO_3 w szklach o rozmiarach porów 23 i 160 nm. Dotychczasowe badania dotyczyły szkieł o rozmiarze porów do ~ 10 nm. Zaobserwowano efekt rozmiarowy, mimo że wcześniejsze badania sugerowały, że struktura krystaliczna NaNNO_3 w przypadku rozmiaru kryształitów powyżej 10 nm nie różni się od tej dla litego kryształu.
 6. Efekty rozmiarowe generalnie nie powodują zmiany charakteru przemiany fazowej, a jedynie jej rozmycie. Wniosek ten jest znany z literatury, ale potwierdzono go dla szeregu materiałów. Wyjątek stanowi NaNNO_2 w którym występuje zmiana charakteru przemiany z przemianę pierwszego rodzaju na przemianę drugiego rodzaju. Zmiana owa jest zapewne związana z całkowitą zmianą mechanizmu przemiany wywołaną zanikiem pośredniej między fazami ferroelektryczną i paraelektryczną fazy modulowanej.
 7. Wykazano, że w wypadku ADP wbudowanego w szkła porowate ciśnienie wywierane przez matrycę (wynikające z różnicy rozszerzalności temperaturowej matrycy i kryształów) jest ujemne. To prowadzi do zwiększenia temperatury przemiany. Przesunięcie to zostało oszacowane i okazało się być niewielkie. Natomiast w literaturze pojawiały się próby wytłumaczenia zachowania temperatury przemiany fazowej w funkcji średniego rozmiaru porów tym że w kryształach ADP podobnie jak w kryształach KDP temperatura przemiany wskutek efektu rozmiarowego rośnie a obserwowane obniżenie to skutek efektu ciśnieniowego.
 8. Do diagramów fazowych dopasowano zależności potęgowe typu $T_c = T_{c_0} + \frac{a}{d^b}$ gdzie a , b stałe T_c temperatura przemiany, T_{c_0} temperatura przemiany w litym kryształ, a d – rozmiar. Wyznaczenie wykładnika b jest mało dokładne ze względu na małą ilość punktów pomiarowych, jednak odbiega on znacznie od wartości 1 przewidywanej dla nanocząstek sferycznych.
 9. W przypadku badanych metali zaobserwowano inną zależność temperatury topnienia od rozmiaru kryształitów niż to przewiduje teoria dla cząstek sferycznych. Dla takich cząstek różne modele przewidują liniową zależność temperatury przemiany od odwrotności rozmiaru, lub też w wypadku słabych metali (np. ołów) kwadratu odwrotności rozmiaru. Obserwuje się natomiast zależność potęgową typu $T_{top} = T_0 + \frac{b}{d^b}$ z wykładnikiem b mniejszym od jedności. Jednym z prostszych

wyjaśnień tej zależności jest to że jest ona spowodowana kwazifraktalną strukturą porów. Szklą porowate nie są klasycznymi fraktalami, gdyż zakres występowania samopodobieństwa jest zbyt wąski (mniej więcej dwa rzędy wielkości). Efekt rozmiarowy w topnieniu metali wbudowanych w szklą porowate jest słabszy niż to wynika z rozważań teoretycznych dla cząstek sferycznych.

10. Z analizy termogramów wywnioskowano, że gal (mimo wcześniejszych doniesień literaturowych) nie wycieka z porów. Powtórzone kilkukrotnie pomiary dawały prawie identyczne termogramy, skąd można wnioskować że próbka nie podlegała zmianom. Dla cyny i ołowiu obserwowano ujemne anomalne ciepło właściwe, związane z tym że materiał wyciekający z porów krystalizuje na powierzchni szkła, którego temperatura była niższa od temperatury topnienia litego metalu. Entalpia topnienia cyny i ołowiu w porach i przemiany na powierzchni są zbliżone skąd można wnioskować że większość metalu wypłynęła na powierzchnię.

7. Streszczenie

Efekty rozmiarowe są jednymi z bardziej interesujących ze względu na zastosowania technologiczne. Ich zrozumienie jest konieczne do tworzenia zminiaturyzowanych układów elektronicznych. Z wielu możliwych technologii uzyskania krystalitów o rozmiarach charakterystycznych w zakresie nanometrów jedną z prostszych jest wypełnianie szkieł porowatych różnymi materiałami w tym materiałami ferroicznymi.

Szkła porowate należą do najprostszych w otrzymaniu ośrodków porowatych. Ich wytwarzanie polega na wygrzewaniu szkła o specyficznym składzie chemicznym, co prowadzi do rozdziału faz. Jedna z owych faz łatwo ulega wytrawieniu, podczas gdy druga jest na nie odporna. Po trawieniu uzyskuje się matrycę w którą można wprowadzać materiały ferroiczne i metale z roztopu, lub też w wypadku niektórych ferroików z roztworu.

Zbadano szereg najpopularniejszych materiałów ferroicznych (NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , KH_2PO_4 (KDP) i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)) wprowadzonych w szkła porowate o średnich rozmiarach porów 23 i 160 nm, a także w wypadku kryształów KDP 312 i 71 nm. W każdym z tych materiałów zaobserwowano efekty rozmiarowe. W NaNO_2 zaobserwowano, że w szkłe PG160 zakres występowania fazy niewspółmiernie modulowanej ulega poszerzeniu, natomiast dla szkła PG23 faza niewspółmiernie modulowana nie występuje. Potwierdza to wyniki wcześniejszych badań.

W NaNO_3 badano przejście strukturalne które nie jest przejściem ferroicznym. W litym kryształach występuje ono zaledwie około 30K poniżej temperatury topnienia. Zaobserwowano silne obniżenie temperatury przemiany fazowej, a dla szkła porowatego o rozmiarach porów 7 nm nie obserwowano już przejścia strukturalnego, natomiast temperatura topnienia była silnie obniżona w porównaniu z temperaturą przemiany fazowej w szkłe PG23.

W KNO_3 sekwencja faz jest skomplikowana nawet w litym kryształach. Przy grzaniu występuje inna sekwencja przejść niż przy chłodzeniu. Podczas grzania zaobserwowano wzrost temperatury przemiany fazowej dla szkieł PG160 i PG23, przy czym silniejszy dla tego drugiego. Dla szkła o rozmiarze porów 7 nm efekt rozmiarowy jest pomijalnie mały - jest to zachowanie podobne do kryształów KDP. Przy chłodzeniu w litym kryształach obserwuje się dwa przejścia fazowe. Dla szkła PG160 zaobserwowano obniżenie temperatury obu przejść fazowych, przy czym obniżenie górnego przejścia było większe, to znaczy odległość między przejściami zmalała. Dla szkła PG23 natomiast zaobserwowano jedną anomalię ciepła właściwego, entalpia związana z owym przejściem sugeruje że jest to przejście do fazy pośredniej.

Dla KDP przeprowadzono badania dla kilku rozmiarów porów, i uzyskano niemonotoniczny charakter zależności temperatury przemiany fazowej od rozmiaru porów. Jest to niezgodne z zastanym stanem literaturowym, natomiast zgodne z teorią.

W ADP zaobserwowano obniżanie się temperatury przemiany wraz ze zmniejszaniem średniego rozmiaru porów. Przesunięcie to potwierdzono trzema różnymi metodami, jest jednak niezgodne z danymi literaturowymi. W opublikowanych dotychczas pracach postulowano że temperatura przemiany fazowej wzrasta na skutek efektu rozmiarowego a efekt ciśnieniowy powoduje jej obniżenie. Wyliczono ciśnienie, które jest ujemne, gdyż kryształ ma większy współczynnik rozszerzalności termicznej niż matryca, a pomiary były wykonywane poniżej temperatury w której wypełniono matrycę. Efekt ciśnieniowy dla kryształów z grupy KDP prowadzi do spadku temperatury przemiany fazowej przy rosnącym ciśnieniu, więc należy oczekiwać że efekt ciśnieniowy zwiększa a nie jak to postulowano zmniejsza temperaturę przemiany fazowej. Oszacowano wielkość tego efektu i okazał się on być znacznie mniejszy niż obserwowane przesunięcia temperatur przejść fazowych.

Zbadano również wpływ rozmiarów porów na proces topnienia trzech metali – indu, galu i cyny wbudowanych w szkła porowate. W tym celu wykorzystano szkła porowate o średnim rozmiarze porów 2, 4, 7 i 20 nm. Temperatury topnienia tych metali nie spełniają zależności wynikających z modeli dla cząstek sferycznych - efekt rozmiarowy jest osłabiony, przy czym dla różnych metali w różnym stopniu.

8. Abstract

Size effects are one of the most interesting effects due to their technological uses. Their understanding is necessary to design miniaturised electronic devices. From many methods of obtaining crystallites in nanometer size range one of the simplest is embedding materials into porous glasses.

Porous glasses are one of the simplest porous materials to obtain. Process of obtaining them consists in annealing of glass with specific chemical composition, which leads to phase separation. One of the phases is easily etched, while the other is chemically resistant. After etching porous matrix is obtained. Metals and ferroics can be introduced into these matrices from the melt, or in case of some of the ferroics from solution.

Several most popular ferroic materials ((NaNO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , KH_2PO_4 (KDP) i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)) were investigated in porous glasses PG23 and PG160. KDP was additionally investigated in glasses with mean pore size 312 and 71 nm. In each of this composites size effect was observed.

In NaNO_2 it was observed that for PG160 glass composite temperature range in which incommensurate phase occurs was broaden. In PG23 on the other hand incommensurate phase does not appear at all. This is in agreement with earlier investigations.

In case of porous glasses filled with NaNO_3 structural phase transition that is not ferroic was investigated. In bulk crystal this transition occurs only 30K below melting. Very sharp decrease of phase transition temperature was found, furthermore for 7 nm glass phase transition was not observed, which is in agreement with previous reports. Melting transition in 7 nm glass was lower than that of structural phase transition in case of PG23.

In case of KNO_3 phase sequence is complicated already in bulk material – on heating crystal goes through different sequence of phase transitions than on cooling. For heating an increase of phase transition temperature was observed. This increase was greater in case of PG23 glass. On the other hand size effect for 7 nm glass size effect was negligible – this is behaviour somewhat similar to that of KDP composites. On cooling there are two phase transitions in bulk crystal. For PG160 lowering of both phase transition temperatures was observed. High temperature phase transition was shifted more, so temperature range of intermediate phase was narrowed. In case of PG23 composites one anomaly of specific heat was observed, and it's enthalpy points that this is transition to intermediate phase.

In case of KDP a range of porous glasses were used for investigation. Non-monotonic

character of phase transition temperature dependence on pore size was found. This shift was confirmed using two techniques, but it is in disagreement with previous works, yet in agreement with LGD theory.

For ADP composites lowering of phase transition temperature with decreasing pore size was observed. This shift was confirmed using three techniques, and it's not consistent with previous reports. It was postulated that size effect – just as in case of KDP crystals – causes an increase of phase transition temperature, and observed lowering is caused by pressure effect. Pressure arising in matrix due to difference in thermal expansion coefficient for glass and ADP crystals was estimated and found negative. This is because measurement is done below temperature at which composite was created. ADP crystals have much higher thermal expansion coefficient than that of silica glass, so they shrink more than matrix. Because applying positive pressure lowers the phase transition it's expected that pressure effect would be rising phase transition temperature. Magnitude of pressure effect was estimated and found much less than observed phase transition shifts.

Three metals were additionally investigated – indium, gallium and tin. Porous glasses were different than those for ferroics and had pore sizes 2, 4, 7 and 20 nm. Melting points do not adhere to predictions of models for spherical particles. Size effect is suppressed, and to a different degree for different metals.

9. Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych

Publikacje naukowe

1. Z. Czapla, J. Komar, T. Marcinişzyn i R. Poprawski, Phase transition and anisotropic conductivity in guanidine zinc sulfate crystals, *Solid State Ionics* **196**(1), 25 - 29 (2011).
2. J. Trzmiel, T. Marcinişzyn i J. Komar , Generalized Mittag-Leffler relaxation of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Porous glass composite, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**(7), 1791 - 1796 (2011).
3. T. Marcinişzyn, R. Poprawski, J. Komar i A. Sieradzki, Phase transition in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Porous glass composites, *Phase Transitions* **83**(10-11), 909-916 (2010).
4. E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Cizman i R. Poprawski, Calorimetric investigations of NaNO_3 and NaNO_2 embedded into porous glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**(11-17), 661-663 (2010).
5. A. Sieradzki; J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman i R. Poprawski , Calorimetric investigations of phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses, *Ferroelectrics* **402**(1), 60-65 (2010).
6. A. Sieradzki, A. Cizman i J. Komar, Pressure dependence of dielectric properties of the $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ ferroelectric, *Phase Transitions* **81**(11-12), 999-1004 (2008).

Publikacje dydaktyczne

1. R. Poprawski, J. Komar, A. Kolarz, A. Cizman i A. Sieradzki, On the electric capacity in multipurpose experiments - from theory to applications., *Proceedings of the SEFI Conference Physics Teaching in Engineering Education, PTEE 2009*.
2. R. Poprawski, A. Cizman, A. Kolarz, J. Komar, T. Marcinişzyn, B. Naglik i A. Sieradzki, Practical Applications of Peltier Moduli in student Laboratories, *Proceedings of the SEFI Conference Physics Teaching in Engineering Education, PTEE 2009*.

Wystąpienia konferencyjne – konferencje naukowe

1. XVIII Polish-Czech seminar on structural and ferroelectric phase transitions., Zakopane, 18 - 22 Maj, 2008 - uczestnictwo i prezentacja plakatu

2. IX Polish Ukrainian Meeting and XXIX International School of Ferroelectrics, 14 - 18 Wrzesień 2008, Kraków – uczestnictwo i prezentacja dwóch plakatów
3. 12th International meeting on ferroelectricity and 18th IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics 23 - 27 Sierpień 2009, Xi'an, Chiny - prezentacja plakatu
4. XXX Jubilee International School on Ferroelectric Physics, 14 - 18 Wrzesień 2009, Przesieka - uczestnictwo i prezentacja plakatu
5. XIX Czech-Polish seminar Structural and ferroelectric phase transitions Telc, 24 - 28 Maj 2010 - prezentacja plakatu
6. I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics Vilnius, Lithuania, 13 - 16 Wrzesień, 2010 - uczestnictwo i prezentacja plakatu.

Wystąpienia konferencyjne – dydaktyczne

1. SEFI Conference Physics Teaching in Engineering Education, PTEE 2009, Wrocław – uczestnictwo i prezentacja dwóch plakatów.

10. Spis tablic

4.1	Parametry tekstury szkieł porowatych PG23 i PG160 [74]	62
5.1	Zestawienie temperatur przejść fazowych w NaNO_2	64
5.2	Zestawienie entropii i entalpii efektywnych przemian w NaNO_2	64
5.3	Zestawienie entropii i entalpii topnienia w NaNO_2	65
5.4	Zestawienie entropii i entalpii topnienia w NaNO_2	66
5.5	Zestawienie energii aktywacji czasu relaksacji w fazie wysokotemperaturowej (E_{aHT}) i niskotemperaturowej (E_{aLT}) uzyskanych z modułu elektrycznego dla szkieł porowatych wypełnionych NaNO_2	68
5.6	Zestawienie temperatur przejścia i poszerzeń dla strukturalnego przejścia fazowego dla NaNO_3	70
5.7	Parametry termodynamiczne szkieł wypełnionych NaNO_3	70
5.8	Zestawienie temperatur przejścia i poszerzeń anomalii ciepła właściwego dla topnienia dla NaNO_3	71
5.9	Parametry termodynamiczne topnienia NaNO_3 w szklach porowatych	72
5.10	Zestawienie danych kalorymetrycznych próbek z KNO_3	75
5.11	Zestawienie danych kalorymetrycznych próbek z KNO_3 w obszarze topnienia	77
5.12	Zestawienie temperatur przejścia w ADP – $T_{p_{kal}}$ pomiary kalorymetryczne, $T_{p_{diel}}$ – pomiary dielektryczne, $T_{p_{dylat}}$ – pomiary dylatometyczne	80
5.13	Parametry kalorymetryczne indu wprowadzonego w szkła porowate	84
5.14	Dane kalorymetryczne galu w szklach porowatych	86

11. Bibliografia

- [1] R. Kretschmer i K. Binder, Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets, *Physical Review B* **20**, 1065–1076 (1979).
- [2] W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang, i B. D. Qu, Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles, *Physical Review B* **50**, 698–703 (1994).
- [3] E. V. Charnaya, A. L. Pirozerskii, C. Tien, i M. K. Lee, Ferroelectricity in an Array of Electrically Coupled Confined Small Particles, *Ferroelectrics* **350**, 75–80 (2007).
- [4] J. Valasek, Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, *Physical Review* **17**, 475–481 (1921).
- [5] K. Aizu, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals, *Phys. Rev. B* **2**, 754–772 (1970).
- [6] D. G. Sannikov, Ferrotoroics, *Ferroelectrics* **354**, 39–43 (2007).
- [7] Y. Kumzerov i S. Vakhrushev, Nanostructures within porous materials, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. Nalwa, American Science Publishers, California, 2003.
- [8] A. S. Balabinskaya, E. N. Ivanova, M. S. Ivanova, Y. A. Kumzerov, S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, S. G. Romanov, V. G. Solovyev, i S. D. Khanin, Investigation into the Electrical and Optical Properties of Sodium Nitrite and Sodium Nitrate Nanoparticles in Regular Porous Matrices, *Glass Physics and Chemistry* **31**, 330–336 (2005).
- [9] K. K. Nanda, S. N. Sahu, i S. N. Behera, Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems, *Physical Review A* **66**, 013208 (2002).
- [10] H. H. Farrell i C. D. V. Siclén, Binding energy, vapor pressure, and melting point of semiconductor nanoparticles, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **25**, 1441–1447 (2007).
- [11] P. E. Tahvonen, , *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Serie AI* **44**, 1 (1947).
- [12] S. Sawada, S. Nomura, i S. Fujii, Ferroelectricity in the Phase III of KNO_3 , *Journal of the Physical Society of Japan* **13**, 1549–1549 (1958).
- [13] A. Chen i F. Chernow, Nature of Ferroelectricity in KNO_3 , *Physical Review* **154**, 493–505 (1967).
- [14] Y. Shinnaka, X-ray Study on the Disordered Structure above the Ferroelectric Curie Point in Potassium Nitrate, *Journal of the Physical Society of Japan* **17**, 820–828 (1962).
- [15] T. Yanagi, Some Studies on Ferroelectricity in KNO_3 and Related Compounds, *Journal of the Physical Society of Japan* **20**, 1351–1365 (1965).
- [16] J. P. Nolta i N. W. Schubring, Ferroelectricity in Potassium Nitrate at Room Temperature, *Physical Review Letters* **9**, 285–286 (1962).
- [17] S. Shimada, Y. Katsuda, i M. Inagaki, Phase transition of potassium nitrate monitored

- by acoustic emission technique and the healing effect on the γ - α transition, *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 8803–8807 (1993).
- [18] A. Mansingh i A. M. Smith, Dielectric and electrical conductivity studies in potassium nitrite and potassium nitrate, *Journal of Physics D: Applied Physics* **4**, 560 (1971).
- [19] N. Kumar i R. Nath, Thermal and ferroelectric properties of potassium nitrate: polyvinyl fluoride composite films, *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on* **12**, 1145 – 1150 (2005).
- [20] J. Scott, H.M.Duiker, P. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Buttler, i S. Eaton, Properties of ceramic KNO_3 thin-film memories, *Physica B* **150**, 160–167 (1988).
- [21] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А. Ю. Милинский, Е.В. Стукова, С. Тien, i D. Michel, Диелектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах , *Физика Твёрдого Тела* **52**, 365 (2010).
- [22] S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, A. Y. Milinskiy, E. V. Stukova, C. Tien, i D. Michel, Phase transitions in $\text{K}_{(1-x)}\text{Na}_x\text{NO}_3$ embedded into molecular sieves, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 325902 (2009).
- [23] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, i M. Kucharska, Diffuse scattering and ordering in the short-range modulated paraelectric phase of sodium nitrite, NaNO_2 , *Acta Crystallographica Section B* **61**, 473–480 (2005).
- [24] A. Yamamoto, Displacive modulation in the sinusoidal antiferroelectric phase of NaNNO_2 , *Physical Review B* **31**, 5941–5945 (1985).
- [25] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, i I. Yoshida, Ferroelectricity in NaNNO_2 , *Physical Review Letters* **1**, 320–321 (1958).
- [26] G. B. Carpenter, The crystal structure of sodium nitrite, *Acta Crystallographica* **5**, 132–135 (1952).
- [27] M. R. Truter, Refinement of a non-centrosymmetrical structure: sodium nitrite, *Acta Crystallographica* **7**, 73–77 (1954).
- [28] C. M. Hartwig, E. Wiener-Avneer, i S. P. S. Porto, Analysis of the Temperature-Dependent Phonon Structure in Sodium Nitrite by Raman Spectroscopy, *Physical Review B* **5**, 79–91 (1972).
- [29] T. Yamaguchi i T. Mitsui, Dilatometric and Dielectric Studies of Ferroelectric NaNNO_2 in the Vicinity of the Curie Temperature, *Ferroelectrics* **301**, 151–156(6) (2004).
- [30] J.-G. Yoon i Y. J. Kwag, Low Frequency Dielectric Anomaly in the Incommensurate Phase of NaNNO_2 , *Journal of the Korean Physical Society* **32**, S901–S903 (1998).
- [31] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, i J. M. Wills, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNNO_2 , *Physical Review B* **59**, 1776–1785 (1999).
- [32] D. Kucharczyk, A. Pietraszko, i K. Łukaszewicz, Modulation of the intermediate, antiferroelectric phase of NaNNO_2 , *Ferroelectrics* **21**, 445–447 (1978).
- [33] V. Heine i J. D. C. McConnell, Origin of Modulated Incommensurate Phases in Insulators, *Physical Review Letters* **46**, 1092–1095 (1981).
- [34] P. Marquardt i H. Gleiter, Ferroelectric Phase Transition in Microcrystals, *Physical Review Letters* **48**, 1423–1425 (1982).
- [35] T. V. Murzina, F. Y. Sychev, I. A. Kolmychek, i O. A. Aktsipetrov, Tunable ferroelectric

- photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite, *Applied Physics Letters* **90**, 161120 (2007).
- [36] S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, i V. G. Solov'ev, The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, L203 (1996).
- [37] E. V. Colla, A. V. Fokin, E. Y. Koroleva, Y. A. Kumzerov, S. B. Vakhrushev, i B. N. Savenko, Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media, *Nanostructured Materials* **12**, 963 – 966 (1999).
- [38] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A. V. Fokin, Y. A. Kumzerov, i S. B. Vakhrushev, Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix, *The Journal of Chemical Physics* **123**, 084708 (2005).
- [39] A. Fokin, Y. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, i M. Glazman, Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites, *Journal of Electroceramics* **22**, 270–275 (2009).
- [40] M. Kinka, J. Banys, i A. Naberezhnov, Dielectric Properties of Sodium Nitrite Confined in Porous Glass, *Ferroelectrics* **354**, 67 – 74 (2007).
- [41] L. N. Korotkov, V. S. Dvornikov, V. A. Dyad'kin, A. A. Naberezhnov, i A. A. Syssoeva, Dielectric and elastic responses of nanostructured sodium nitrite in a porous glass, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics* **71**, 1404 (2007).
- [42] C. Tien, E.В. Чарная, С. В. Барышников, M. Lee, S. Sun, D. Michel, i W. Bohlman, Эволюция NaNO_2 в пористых матрицах, *Физика Твёрдого Тела* **46**, 2224 (2004).
- [43] С. В. Барышников, E.В. Чарная, C. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, i Е.Ш. Стукова, Диелектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO_2 , *Физика Твёрдого Тела* **49**, 751 (2007).
- [44] C. Tien, E. V. Charnaya, D. Y. Podorozhkin, M. K. Lee, i S. V. Baryshnikov, Ferroelectricity and gradual melting in NaNO_2 particles confined within porous alumina, *physica status solidi (b)* **246**, 2346–2351 (2009).
- [45] G. Bonera, F. Borsa, i A. Rigamonti, Nuclear Quadrupole Spin-Lattice Relaxation and Critical Dynamics of Ferroelectric Crystals, *Physical Review B* **2**, 2784–2795 (1970).
- [46] S. B. Vakhrushev, Y. A. Kumzerov, A. Fokin, A. A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, i R. Blinc, ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry, *Physical Review B* **70**, 132102 (2004).
- [47] A. Gorchakov, P. Sedykh, E. Charnaya, S. Baryshnikov, C. Tien, i D. Michel, MAS NMR studies of nanoporous matrices filled with sodium nitrite, *Physics of the Solid State* **51**, 2152–2156 (2009).
- [48] C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, S. Y. Sun, D. Michel, i W. Böhlmann, Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves, *Physical Review B* **72**, 104105 (2005).
- [49] A. Naberezhnov, A. Fokin, Y. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, i B. Dorner, Structure and properties of confined sodium nitrite, *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* **12**, 21–24 (2003).
- [50] A. V. Fokin, Y. A. Kumzerov, N. M. Okuneva, A. A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev,

- I. V. Golosovsky, i A. I. Kurbakov, Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry, *Physical Review Letters* **89**, 175503 (2002).
- [51] A. Beskrovny, I. Golosovsky, A. Fokin, Y. Kumzerov, A. Kurbakov, A. Naberezhnov, i S. Vakhrushev, Structure evolution and formation of a pre-melted state in NaNO_2 confined within porous glass, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74**, s1001–s1003 (2002).
- [52] S. Borisov, T. Hansen, Y. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O. Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, i S. Vakhrushev, Neutron diffraction study of NaNO_2 ferroelectric nanowires, *Physica B: Condensed Matter* **350**, E1119 – E1121 (2004).
- [53] W. L. Bragg, The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **89**, 468–489 (1914).
- [54] R. W. G. Wyckoff, The Crystal Structure of Sodium Nitrate, *Physical Review* **16**, 149–157 (1920).
- [55] R. M. Hazen i L. W. Finger, Linear compressibilities of NaNO_2 and NaNO_3 , *Journal of Applied Physics* **50**, 6826–6828 (1979).
- [56] S. Antao, I. Hassan, W. Mulder, i P. Lee, $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ transition in nitratine, NaNO_3 , and implications for calcite, CaCO_3 , *Physics and Chemistry of Minerals* **35**, 545–557 (2008).
- [57] W. C. K. Poon i E. Salje, The excess optical birefringence and phase transition in sodium nitrate, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **21**, 715 (1988).
- [58] R. Mu, F. Jin, S. H. Morgan, D. O. Henderson, i E. Silberman, The possible crossover effects of NaNO_3 confined in porous media: From bulk to clusters, *The Journal of Chemical Physics* **100**, 7749–7753 (1994).
- [59] J. Lasave, S. Koval, i R. Migoni, Coexistence of ferroelectric and antiferroelectric microregions in the paraelectric phase of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), *Physica B: Condensed Matter* **404**, 2749 – 2750 (2009).
- [60] J. West, Crystal Structure of KH_2PO_4 , *Zeitschrift für Kristallographie* **74**, 306–308 (1930).
- [61] G. Busch i P. Scherer, A New Seignette-Electric Substance, *Naturwissenschaften* **23**, 737–738 (1935).
- [62] M. Lines i A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, 1977.
- [63] J. C. Slater, Theory of the Transition in KH_2PO_4 , *The Journal of Chemical Physics* **9**, 16–33 (1941).
- [64] A. A. Khan i W. H. Baur, Refinement of the crystal structures of ammonium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen arsenate, *Acta Crystallographica Section B* **29**, 2721–2726 (1973).
- [65] G. E. Bacon i R. S. Pease, A Neutron Diffraction Study of Potassium Dihydrogen Phosphate by Fourier Synthesis, *Proc. R. Soc. (London)* **220A**, 397–421 (1953).
- [66] T. Nagamiya, On the Theory of the Dielectric, Piezoelectric, and Elastic Properties of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, *Progress of Theoretical Physics* **7**, 275–284 (1952).
- [67] R. Blinc, On the isotopic effects in the ferroelectric behaviour of crystals with short hydrogen bonds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **13**, 204 – 211 (1960).

- [68] Q. Zhang, F. Chen, N. Kioussis, S. G. Demos, i H. B. Radousky, Ab initio study of the electronic and structural properties of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 , *Physical Review B* **65**, 024108 (2001).
- [69] J. William R. Cook, Thermal Expansion of Crystals with KH_2PO_4 Structure, *Journal of Applied Physics* **38**, 1637–1642 (1967).
- [70] W. Reese, Studies of Phase Transitions in Order-Disorder Ferroelectrics. III. The Phase Transition in KH_2PO_4 and a Comparison with KD_2PO_4 , *Physical Review* **181**, 905–919 (1969).
- [71] I. P. Kaminow, Microwave Dielectric Properties of $NH_4H_2PO_4$, and Partially Deuterated KH_2PO_4 , *Physical Review* **138**, A1539–A1543 (1965).
- [72] V. Tarnavich, L. Korotkov, O. Karaeva, A. Naberezhnov, i E. Rysiakiewicz-Pasek, Effect of restricted geometry on structural phase transitions in KH_2PO_4 and $NH_4H_2PO_4$ crystals, *Optica Applicata* **40**, 305–309 (2010).
- [73] R. Poprawski, J. Dziedzic, i W. Bronowska, A modified dilatometer technique for phase transition study in crystals over a wide range of temperature, *Acta Physica Polonica A* **63**, 45–52 (1983).
- [74] E. Rysiakiewicz-Pasek, *Technologia, właściwości fizyczne i zastosowania krzemionkowych szkieł porowatych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2005.
- [75] A. Abdel-Kader, A. Ammar, i S. Saleh, Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600° C, *Thermochimica Acta* **176**, 293 – 304 (1991).
- [76] L. Kourkova, R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna, i A. Kohutova, Heat capacity of $NaNO_2$, *Thermochimica Acta* **491**, 80 – 83 (2009).
- [77] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, i J. C. Mathieu, Thermodynamic study of the condensed phases of $NaNO_3$, KNO_3 and $CsNO_3$ and their transitions, *Thermochimica Acta* **266**, 147 – 161 (1995).
- [78] G. J. Janz, F. J. Kelley, i J. L. Perano, Melting and Pre-Melting Phenomena in Alkali Metal Nitrates., *Journal of Chemical & Engineering Data* **9**, 133–136 (1964).
- [79] P. Nguyen-Duy i E. A. Dancy, Calorimetric determination of the thermodynamic properties of the alkali metal salts $NaNO_3$, KNO_3 , $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ and their binary eutectic solutions, *Thermochimica Acta* **39**, 95 – 102 (1980).
- [80] D. J. Rogers i G. J. Janz, Melting-crystallization and premelting properties of sodium nitrate-potassium nitrate. Enthalpies and heat capacities, *Journal of Chemical & Engineering Data* **27**, 424–428 (1982).
- [81] E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Cizman, i R. Poprawski, Calorimetric investigations of $NaNO_3$ and $NaNO_2$ embedded into porous glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 661–663 (2010).
- [82] O. J. Kleppa i F. G. McCarty, Heats of Fusion of the Monovalent Nitrates by High-Temperature Reaction Calorimetry., *Journal of Chemical & Engineering Data* **8**, 331–332 (1963).
- [83] G. A. Samara, Vanishing of the ferroelectricity in displacive and hydrogen-bond ferroelectrics at high pressure, *Ferroelectrics* **7**, 221 (1974).
- [84] J. S. Jr., B. Frazer, G. Shirane, i W. Daniels, The pressure dependence of the transition

- temperature in KDP and ADP, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **30**, 2045 – 2051 (1969).
- [85] H. Huntington, The Elastic Constants of Crystals, in *Solid State Physics*, edited by F. SEITZ i D. TURNBULL, volume 7 of *Solid State Physics*, pages 213 – 351, Academic Press, 1958.
- [86] D. G. Archer i S. Rudtsch, Enthalpy of Fusion of Indium: A Certified Reference Material for Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Chemical & Engineering Data* **48**, 1157–1163 (2003).
- [87] T. Marcinişzyn, R. Poprawski, J. Komar, i A. Sieradzki, Phase transition in NH₄H₂PO₄: Porous glass composites, *Phase Transitions* **83**, 909–916 (2010).
- [88] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, i R. Poprawski, Calorimetric investigations of phase transitions in KNO₃ embedded into porous glasses, *Ferroelectrics* **402**, 60–65 (2010).
- [89] J. Trzmiel, T. Marcinişzyn, i J. Komar, Generalized Mittag-Leffler relaxation of NH₄H₂PO₄: Porous glass composite, *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 1791 – 1796 (2011).