

05.3;06.1

Стабилизация моноклинной фазы KN_2PO_4 в условиях ограниченной геометрии

© О.А. Алексеева, М.О. Еникеева, А.А. Набережных, А.А. Сысоева

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

E-mail: alekseeva.aa@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2024 г.

В окончательной редакции 6 февраля 2024 г.

Принято к публикации 17 февраля 2024 г.

На основе анализа дифрактограмм рассеяния рентгеновского излучения определена кристаллическая структура KN_2PO_4 , введенного из водного раствора в поровое пространство пористого стекла со средним диаметром пор 7 ± 1 нм. Установлено, что при комнатной температуре в данном случае реализуется моноклинная фаза, которая в объемном KN_2PO_4 при нормальных условиях является метастабильной. Определен характерный размер наночастиц дигидрофосфата калия (27 ± 3 нм) в порах данной матрицы.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия, кристаллическая структура, дифракция, нанокompозитные материалы, нанопористое стекло.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.11.57901.19862

Экспериментально установлено, что условия искусственно ограниченной геометрии (или размерный эффект) в ряде случаев приводят не только к значительному изменению макроскопических физических свойств наноструктурированных материалов, но и к модификации самой их структуры, в частности к появлению новых, ранее неизвестных кристаллических фаз [1–5] или к стабилизации структур, которые при нормальных условиях оказывались метастабильными [6–9], причем предыстория изготовления образцов играет важную роль [2,5,8]. Дигидрофосфат калия (KN_2PO_4 , далее KDP) является модельным сегнетоэлектриком с фазовым переходом типа порядок–беспорядок [10,11]. Фазовый переход в объемном материале из параэлектрической тетрагональной фазы (пространственная группа $I42d$) в сегнетоэлектрическую орторомбическую с пространственной группой $Fdd2$ при нормальных условиях происходит при $T_C = 122$ К и связан с упорядочением атомов водорода. Структурные переходы в KDP хорошо исследованы, в том числе и при высоких давлениях. Однако влияние ограниченной геометрии на кристаллическую структуру этого материала практически не изучено. Исключение составляет работа [9], в которой методом дифракции нейтронов исследовалась структура высокодейтерированного KDP (DKDP), внедренного в пористое боросиликатное стекло со средним диаметром пор 7 нм (PG7). Цель настоящей работы состоит в выяснении вопроса, является ли ситуация с DKDP уникальной и связанной с высокой степенью дейтерирования образца или же это характерная черта самого дигидрофосфата калия, находящегося в условиях ограниченной геометрии. В качестве матрицы для изготовления нанокompозитного материала (НКМ), содержащего обычный KDP, было использовано такое же пористое боросиликатное стекло PG7. Поры в таких стеклах образуют 3D связанную

дендритную сеть сквозных каналов [12], в использованных PG7 общая пористость составляла $\sim 25\%$ от объема образца. Средний диаметр пор (7 ± 1 нм) был определен из данных ртутной порометрии. Заполнение порового пространства внедряемым сегнетоэлектриком проводилось методом кристаллизации из насыщенного водного раствора, т.е. тонкие (0.5 мм) пластины PG7 помещали в горячий раствор KDP (для повышения степени заполнения пор) и оставляли в нем до полного высыхания раствора при температурах 343 и 403 К. Далее поверхность образцов тщательно очищалась от остатков объемного материала. Доля заполнения порового пространства определялась гравиметрически и составляла $41.5 \pm 0.5\%$ в случае заполнения при 343 К и $39.5 \pm 0.5\%$ при 403 К, т.е. практически не зависела от температуры раствора. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н на длине волны $\text{CuK}\alpha$ при комнатной температуре на обоих образцах, всего было выполнено два цикла с временным интервалом между ними в четыре месяца. Кроме того, были выполнены и измерения на пустом стекле PG7 для уточнения формы фонового рассеяния от пустой матрицы, а функция разрешения дифрактометра была определена исходя из измерений на стандарте LaB_6 . Общий вид дифрактограмм для обоих образцов, изготовленных при температурах заполнения 343 К (рис. 1) и 403 К, практически совпадает, и никаких изменений в них через четыре месяца не наблюдается. На рис. 1 хорошо видны явно выраженные дифракционные пики от KDP на интенсивном фоне от рассеяния на самой матрице PG7 (темная линия).

Из-за размерного эффекта дифракционные рефлексы существенно уширены по сравнению с ожидаемым от объемного материала. Далее было проведено моделирование дифрактограмм для KDP, находящегося в

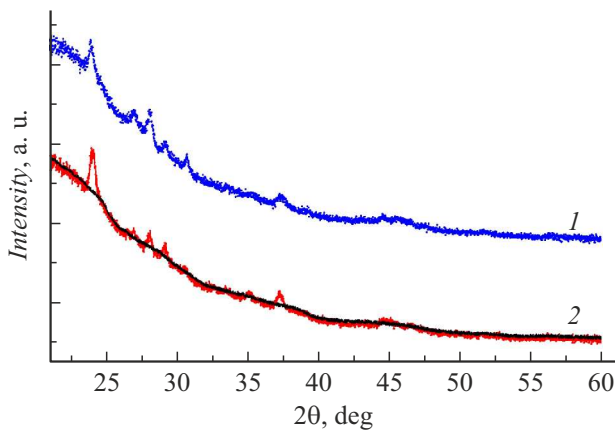


Рис. 1. Дифрактограммы для пустого пористого стекла PG7 (темная линия) и НКМ PG7+KDP, изготовленных при температурах заполнения $T = 343$ К (кружки 1) и 403 К (кружки 2). Для удобства сравнения дифрактограммы сдвинуты по оси ординат.

тетрагональной и орторомбической фазах, и проведено сравнение с полученными для НКМ PG7+KDP после вычитания фона от пористого стекла, процедуры сглаживания и нормировки. Результаты представлены на рис. 2. Из сравнения представленных на рис. 2 данных становится очевидным, что кристаллическая структура KDP, введенного в PG7, при комнатной температуре не соответствует ни ожидаемой параэлектрической тетрагональной, ни сегнетоэлектрической орторомбической фазе. Поскольку статистика недостаточна для проведения полнопрофильного анализа структуры данного НКМ, последующая обработка проводилась в рамках так называемого „matching mode“-подхода, предусмотренного в стандартном пакете FullProf [13], с использованием известных из литературы других кристаллических фаз для дигидрофосфата калия. В частности, переход из тетрагональной в моноклинную ($P2_1$ или $P2_1/m$) фазу был обнаружен в результате нагрева [14] при ~ 460 – 468 К. Используя длительную процедуру, занявшую несколько месяцев, авторы [15] сумели синтезировать стабильную при нормальных условиях моноклинную фазу объемного KDP с пространственной группой $P2_1/c$.

Моноклинная кристаллическая фаза с пространственной группой $P2_1/c$ была получена в работе [16] синтезом из смеси 1.25 г K_2CO_3 и 5 мл H_3PO_4 (2М) в автоклаве под давлением при температуре 453 К с выдержкой в этих условиях около недели, причем после охлаждения эта фаза остается стабильной и при комнатной температуре. При этом авторы подчеркивали, что этап выдержки при 453 К является необходимым условием: в противном случае кристаллизация происходит в тетрагональную фазу. Реализация моноклинной фазы $P2_1$ дигидрофосфата калия была также давно обнаружена для DKDP при уровне дейтерирования порядка 98% [17]

при условии кристаллизации из водного раствора. Следует отметить, что при нормальных условиях эта фаза нестабильна и на воздухе относительно быстро переходит в тетрагональную при комнатной температуре. С другой стороны, стабилизация этой фазы, в том числе и при длительной временной выдержке в нормальных условиях, для DKDP при охлаждении от комнатной температуры вплоть до 90 К была экспериментально доказана для НКМ PG7+DKDP в работе [9].

Все эти типы структур были использованы при попытках описать дифрактограмму, полученную для НКМ PG7+KDP. Адекватное описание экспериментальных данных было получено для структур с пространственными группами $P2_1/m$, $P2_1/c$ и $P2_1$. Известно, что в

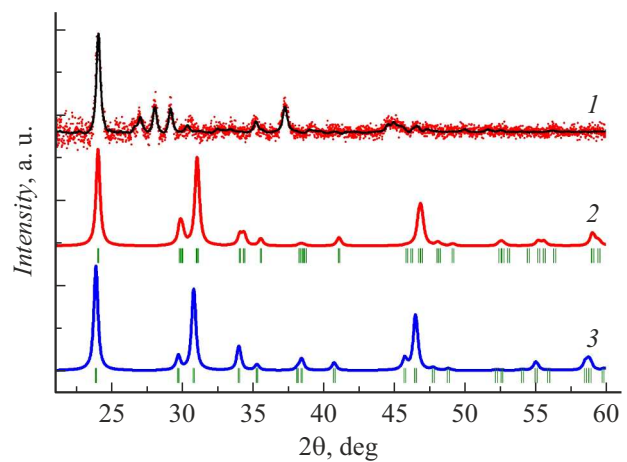


Рис. 2. Экспериментальные данные для НКМ PG7+KDP (кружки) и соответствующая им модельная дифрактограмма (моноклинная структура) (кривая 1) после вычитания фона, а также модельные дифрактограммы для KDP в орторомбической (кривая 2) и тетрагональной (кривая 3) фазах. Для удобства сравнения дифрактограммы сдвинуты по оси ординат. Вертикальными штрихами обозначены положения брэгговских рефлексов для орторомбической и тетрагональной фаз.

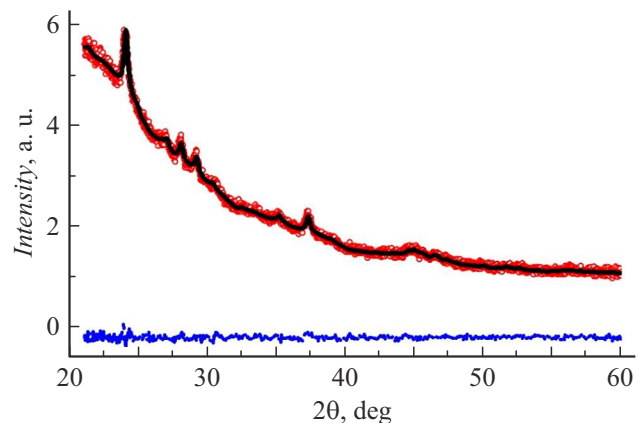


Рис. 3. Экспериментальные данные (кружки), результаты подгонки в рамках пространственной группы $P2_1$ (темная линия) и невязка между данными и подгонкой (линия внизу) для НКМ PG7+KDP.

Параметры элементарных ячеек известных моноклинных структур (с пр. гр. $P2_1$)KDP/DKDP

$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Образец	Лит. ссылка
7.464(3)	14.656(6)	7.068(4)	92.66(3)	DKDP, внедренный в 7 nm пористое стекло	[9]
7.45(1)	14.71(2)	7.14(1)	92.31(1)	Монокристалл высокодейтерированного DKDP	[18]
7.37(1)	14.73(1)	7.17(1)	92	Высокодейтерированный DKDP, кристаллизованный из водного раствора	[17]
7.44(8)	14.518(1)	7.602(5)	103.107(7)	Монокристалл KDP, выращенный путем медленного выпаривания водного раствора, содержащего KN_2PO_4 и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в молярном соотношении 1:1	[19]
7.335(2)	14.551(4)	7.009(2)	92.98(2)		Наст. раб.

случае нанокompозитных материалов предыстория изготовления образцов может приводить к значительной трансформации кристаллической структуры [2,5,8], и так как в нашем случае образцы изготавливались при относительно высокой температуре, можно было ожидать реализации в НКМ PG7+KDP фазы со структурой $P2_1/c$ или высокотемпературной фазы типа $P2_1/m$. С другой стороны, мы не заметили существенной разницы между образцами, изготовленными при 343 и 403 К, а понижение температуры образования структурных фаз от 453 К [16] (для $P2_1/c$) или от 468 К (для $P2_1/m$) [14] до 343 К даже для нанокompозитных материалов весьма велико и маловероятно. Кроме того, для реализации фаз со структурами типа $P2_1/c$ и $P2_1/m$ требовались специальные условия, которые в нашем случае не выполнялись, поэтому мы остановились на фазе со структурой типа $P2_1$, результаты подгонки представлены на рис. 3. Из анализа уширения дифракционных рефлексов с учетом свертки с инструментальным разрешением был определен характерный размер области когерентного рассеяния (размер наночастиц KDP), равный 27 ± 3 nm. Этот размер был использован и при моделировании спектров для тетрагональной и орторомбической фаз, представленных на рис. 2. Для параметров ячейки фазы $P2_1$ получены следующие величины: $a = 7.335(2) \text{ Å}$, $b = 14.551(4) \text{ Å}$, $c = 7.009(2) \text{ Å}$, $\beta = 92.98(2)^\circ$. В таблице для сравнения приведены имеющиеся в литературе данные о параметрах решетки KDP/DKDP в моноклинной фазе $P2_1$.

Таким образом, можно утверждать, что в НКМ PG7+KDP при заполнении из насыщенного водного раствора дигидрофосфат калия в каналах матрицы пористого стекла кристаллизуется в моноклинной фазе (наиболее вероятна структура $P2_1$), которая остается стабильной при нормальных условиях в течение дли-

тельного временного промежутка (не менее четырех месяцев).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00260 (<https://rscf.ru/project/23-22-00260/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.K. Lee, C. Tien, E.V. Charnaya, H.-S. Sheu, Yu.A. Kumzerov, Phys. Lett. A, **374**, 1570 (2010). DOI: 10.1016/j.physleta.2010.01.054
- [2] B. Balamurugan, F.E. Kruijs, S.M. Shivaprasad, O. Dmitrieva, H. Zähres, Appl. Phys. Lett., **86**, 083102 (2005). DOI: 10.1063/1.1868879
- [3] M. Tanaka, M. Takeguchi, K. Furuya, Surf. Sci., **433-435**, 491 (1999). DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00483-5
- [4] И.Г. Сорина, С. Тен, Е.В. Чарная, Ю.А. Кумзеров, Л.А. Смирнов, ФТТ, **40** (8), 1552 (1998). [I.G. Sorina, E.V. Charnaya, L.A. Smirnov, Yu.A. Kumzerov, C. Tien, Phys. Solid State, **40** (8), 1407 (1998). DOI: 10.1134/1.1130570].
- [5] P.P. Chattopadhyay, P.M.G. Nambissan, S.K. Pabi, I. Manna, Phys. Rev. B, **63**, 054107 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.63.054107
- [6] J.F. Scott, M.-S. Zhang, G.R. Bruce, C. Araujo, L. McMillan, Phys. Rev. B, **35**, 4044 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.35.4044
- [7] A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Seregin, M. Tovar, Phase Trans., **87**, 1148 (2014). DOI: 10.1080/01411594.2014.953954

- [8] A.A. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser, *ФТТ*, **60** (3), 439 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45541.11D [A.A. Naberezhnov, P.Yu. Vanina, A.A. Sysoeva, A. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser, *Phys. Solid State*, **60** (3), 442 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418030204].
- [9] B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, *Ferroelectrics*, **286**, 213 (2003). DOI: 10.1080/00150190390206392
- [10] G.E. Bacon, R.S. Pease, *Proc. Roy. Soc.*, **359**, 81 (1955). DOI: 10.1098/rspa.1955.0139
- [11] R.J. Nelmes, *Ferroelectrics*, **71**, 87 (1987). DOI: 10.1080/00150198708224832
- [12] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов, *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение* (Наука, Л., 1991).
- [13] J. Rodriguez-Carvajal, *Program FullProf*. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [14] K. Itoh, T. Matsubayashi, E. Nakamura, H. Motegi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **39**, 843 (1975). DOI: 10.1143/JPSJ.39.843
- [15] M. Mathew, W. Wong-Ng, *J. Solid State Chem.*, **114**, 219 (1995). DOI: 10.1006/jssc.1995.1031
- [16] C. Falah, L. Smiri-Dogguy, A. Driss, T. Jouini, *J. Solid State Chem.*, **141**, 486 (1998). DOI: 10.1006/jssc.1998.7999
- [17] A.R. Ubbelohde, I. Woodward, *Nature*, **144**, 632 (1939). DOI: 10.1038/144632a0
- [18] R. Nelmes, *Phys. Status Solidi B*, **52**, K89 (1972). DOI: 10.1002/pssb.2220520252
- [19] T. Fukami, R.-H. Chen, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 074602 (2006). DOI: 10.1143/jpsj.75.074602