

Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{—AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах

© С.В. Барышников, Е.В. Чарная^{*,**}, А.Ю. Милинский,
Е.В. Стукова^{***}, Cheng Tien^{**}, D. Michel^{****}

Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

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

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

*** Амурский государственный университет,
Благовещенск, Россия

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

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2009 г.)

Приведены результаты диэлектрических исследований силикатных матриц МСМ-41 с размером каналов пор 37 и 26.1 Å, заполненных бинарными смесями $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1), в сравнении с объемными солями того же состава в температурной области структурных фазовых переходов. При нагреве в нанокompозитах наблюдались переходы из кристаллической модификации II в фазу I, как и в объемном KNO_3 , тогда как объемные смеси с $x = 0.05$ и 0.1 имели сложную структуру в соответствии с фазовой диаграммой. Показано, что введение бинарных солей и чистого нитрата калия в поры размером 26.1 Å приводит к формированию промежуточной сегнетоэлектрической фазы при охлаждении. Выявлено возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации AgNO_3 в объемных образцах, а также при уменьшении размера пор в нанокompозитах для всех x .

Работа поддержана РФФИ (гранты № 07-02-00189 и 08-02-91950-ННИО).

1. Введение

Нанокompозиционные материалы представляют значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в плане перспектив их практического применения в прикладных целях. К нанокompозитам, в частности, относятся заполненные различными веществами пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. Преимущества таких композиционных структур связано с возможностью регулировать размеры и взаимное расположение внедренных частиц за счет использования разной геометрии сетки пор. Вследствие этого в последнее время активно изучались композиты на основе матриц, заполненных металлами, органическими жидкостями, супериониками и другими веществами. Проведенные исследования выявили значительные изменения фазовых переходов для наноструктурированных веществ в условиях ограниченной геометрии. Так, например, агрегатные переходы смещались от точек переходов в объеме и размывались, а характер переходов в сверхпроводящее состояние зависел от связности частиц в порах (см. [1–3] и ссылки в них). Структурные фазовые переходы в условиях ограниченной геометрии изучены сравнительно мало. Ряд работ был посвящен исследованию сегнетоэлектрических свойств нитрата натрия, внедренного в силикатные нанопористые матрицы, фотонные кристаллы, пористые

стекла, и исследованию сегнетовой соли в молекулярных решетках и в пористой окиси алюминия (см. [4–12] и ссылки в этих работах). Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы наблюдалось для нитрата калия и бинарных смесей $\text{NaNO}_2\text{—KNO}_3$ [13,14]. Изучались также фазовые переходы для твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$, введенных в пористое стекло [15]. О структурных фазовых переходах кислорода, воды и галлия в нанопористых матрицах сообщалось в работах [16–19].

В настоящей работе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств молекулярных решеток МСМ-41, заполненных бинарными смесями $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ ($x = 0, 0.05$ и 0.1), в температурной области структурных фазовых переходов.

2. Эксперимент и образцы

Чистый нитрат калия KNO_3 известен как компонент взрывчатых веществ. Фазовая диаграмма для KNO_3 приведена, например, в [20]. При комнатной температуре и атмосферном давлении KNO_3 имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pmcn$). Эту фазу часто обозначают как фаза II. При нагреве около 401 К происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$.

При охлаждении в зависимости от тепловой предыстории нитрат калия может перейти из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III с симметрией $R\bar{3}m$ и только при дальнейшем охлаждении — в фазу II. Переходы между фазой II и фазами I и III не подчиняются соотношению группа—подгруппа. Промежуточная фаза III является сегнетоэлектрической. Сообщалось о расширении температурного интервала ее существования для тонких пленок KNO_3 [21] и частиц KNO_3 в пористых стеклах [13], а также при слабом легировании натрием (см. [22] и ссылки в ней).

Нитрат серебра $AgNO_3$ при комнатных температурах имеет упорядоченную centrosymmetric ромбическую структуру (фаза II, пространственная группа $Pbca$) [23]. При 433 К происходит структурный переход в тригональную фазу I с симметрией $R\bar{3}m$ [23,24]. Переход между фазами II и I не подчиняется соотношению группа—подгруппа, как и для KNO_3 . Следует отметить, что существуют данные относительно возможности появления метастабильных фаз $AgNO_3$ при охлаждении из высокотемпературной фазы (см. [25] и ссылки в этой работе).

Фазовая диаграмма смеси нитратов калия и серебра $K_{1-x}Ag_xNO_3$ приведена в [25]. Твердые растворы формируются только при $x > 0.65$ в области температур выше структурных фазовых переходов. Диэлектрические свойства смесей KNO_3 и $AgNO_3$, насколько нам известно, ранее не исследовались.

В качестве пористых матриц использовались силикатные мезопористые решетки MCM-41 с размером каналов 37 и 26.1 Å. Размер пор определялся методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота. Эти материалы имеют гексагональные каналы типа пчелиных сот с толщиной стенок от 0.8 до 2.0 nm. Стенки пор MCM-41 имеют аморфную структуру, но на больших масштабах MCM-41 обладает дальним порядком, проявляющимся в наличии в спектрах дифракции рентгеновских лучей до шести—восьми узких рефлексов в области малых брэгговских углов. Матрица MCM-41 стабильна при нагревании по крайней мере до 870 К.

Объемные кристаллические порошки $K_{1-x}Ag_xNO_3$ с $x = 0.05$ и 0.1 изготавливались по следующей методике. Исходные вещества в соответствующих пропорциях растворялись в дистиллированной воде с последующим перемешиванием в течение 30 min. Полученный раствор выпаривался при температуре 423 К. Внедрение исследуемого состава в поры проводилось из насыщенного водного раствора $K_{1-x}Ag_xNO_3$. Частицы MCM-41 засыпались в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры. После чего смесь высушивалась при температуре около 413 К, и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Из полученных порошков при давлении 6000–7000 kg/cm² прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1–1.2 mm. Такого же размера таблетки были приготовлены из кристаллического порошка KNO_3 , а также из молекулярных сит MCM-41, заполненных KNO_3 .

Для определения электрических параметров образцов использовался цифровой измеритель импеданса E7-12, позволяющий проводить измерения на частоте 10⁶ Hz. В качестве электродов применялась In–Ga-паста. Измерения проводились со скоростью нагрева-охлаждения 2 K/min в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в KNO_3 и бинарных солях. Температурная стабилизация была не хуже 0.1 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы в течение 30 min прогревались при температуре 413 К.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты исследований диэлектрической проницаемости ϵ для прессованных порошков нитратов на частоте 1 MHz представлены на рис. 1. В процессе измерений образцы прогревались до 428 К. Для KNO_3 ступеньки на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении соответствуют переходу между фазами II и I. Наблюдаемый гистерезис обусловлен первым родом фазового перехода. Других структурных переходов в процессе охлаждения не наблюдалось, как и должно быть в соответствии с известными данными [20], в случае нагрева нитрата калия не выше 450 К. Для сравнения на вставке к

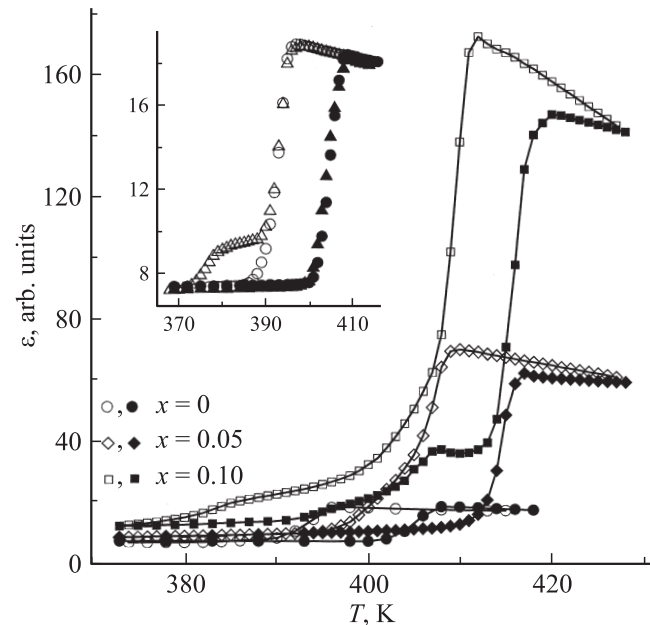


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 MHz для объемных образцов $K_{1-x}Ag_xNO_3$. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение. Сплошные линии соединяют экспериментальные точки. На вставке показана зависимость $\epsilon(T)$ для объемного KNO_3 при прогреве до 463 К (треугольники) в сравнении с $\epsilon(T)$ при прогреве до 423 К (кружки).

рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для прессованного KNO_3 при прогреве до 463 К. В этом случае петля температурного гистерезиса становится асимметричной с дополнительным изгибом при охлаждении, который указывает на появление сегнетоэлектрической структуры $R3m$ в соответствии с результатами [20]. Электропроводность нитрата калия слабо зависит от температуры и имела величину порядка 10^{-7} S/cm.

Для бинарных смесей $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ ($x = 0.05$ и 0.1) температурные зависимости диэлектрической проницаемости существенно изменяются (рис. 1). Комплексные петли гистерезиса и наличие изгибов на ступеньках $\epsilon(T)$, ярко выраженных для $x = 0.1$, по-видимому, связаны с формированием сложной структуры в смесях, не образующих твердых растворов. Значительное повышение температуры окончания структурных перестроек для бинарных смесей согласуется с фазовой диаграммой, приведенной в [25]. Зависимость $\epsilon(T)$ в области сильного размытия фазовых переходов ниже 395 К в составе с $x = 0.1$ сходна по характеру с соответствующими зависимостями, которые наблюдаются при охлаждении чистого KNO_3 после нагревания выше 450 К (см. вставку на рис. 1). Поскольку для чистого KNO_3 такое поведение диэлектрической проницаемости связано с образованием сегнетоэлектрической структурной модификации, можно предположить, что сегнетоэлектрическая промежуточная фаза формируется также в бинарной смеси $\text{K}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{NO}_3$. Следует отметить, что если смеси KNO_3 и AgNO_3 в процессе изготовления подвергались вакуумной сушке при комнатной температуре и не нагревались, то при первом измерительном цикле нагрев-охлаждение наблюдалось образование метастабильных фаз ниже 395 К. Метастабильные фазы не наблюдались после прогрева до 420 К.

Абсолютные значения диэлектрической проницаемости объемных смесей росли при увеличении концентрации серебра. Проводимость смесей также существенно возрастает по сравнению с проводимостью нитрата калия и приобретает термоактивационный характер. Рост диэлектрической проницаемости и проводимости в смесях, вероятно, связан с увеличением дефектности кристаллов, и как следствие — возрастанием вклада ионно-миграционной поляризации.

Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для наноконпозитов с чистым нитратом калия и бинарными смесями $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ приведены на рис. 2, *a* и *b*. Эти зависимости получены при первом цикле нагрев-охлаждение и не изменяются для последующих циклов. Как видно из рис. 2, ступеньки диэлектрической проницаемости при нагревании не размываются и слабо смещаются по сравнению со ступенькой, наблюдавшейся в чистом объемном нитрате калия (рис. 1). Таким образом, в ограниченной геометрии в отличие от объемных бинарных смесей для всех составов при нагреве реализуется переход из фазы II в фазу I. Можно предположить, что в нанопорах создаются условия для

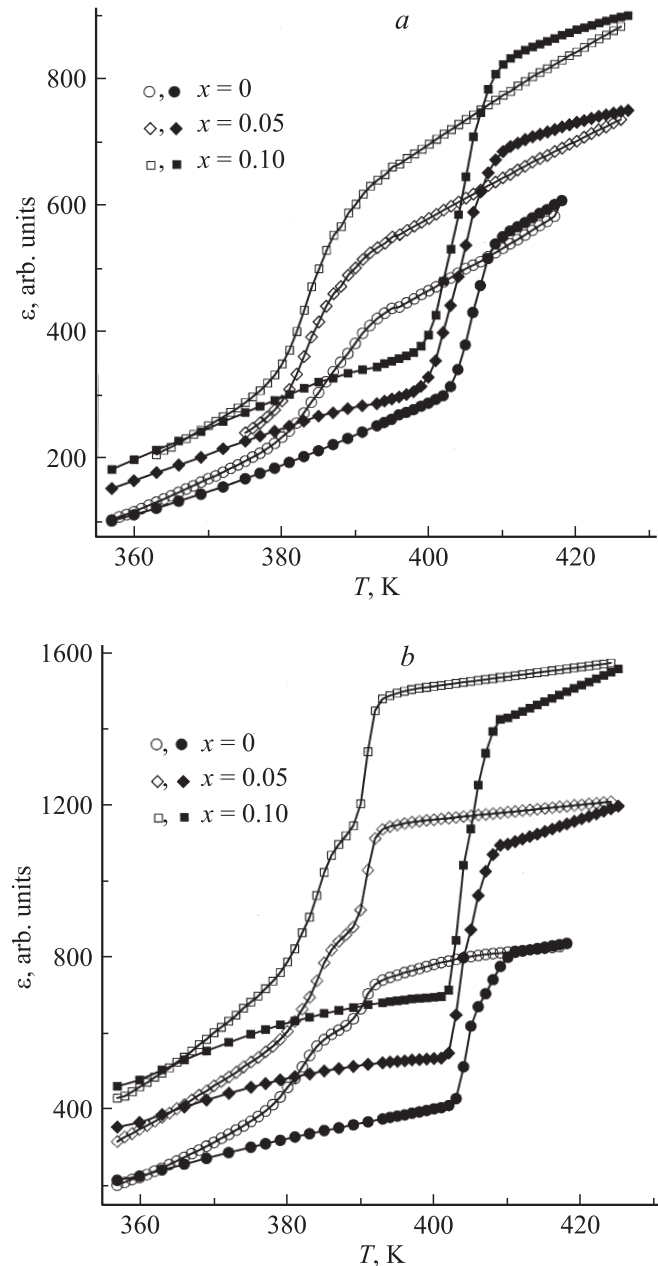


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости наноконпозитов с $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ в порах MCM-41 размером 37 (*a*) и 26.1 Å (*b*) на частоте 1 МГц. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение. Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

формирования более однородной структуры бинарных солей по сравнению с объемными смесями.

Петли гистерезиса для солей, введенных в поры диаметром 37 Å, значительно уширены относительно петли гистерезиса в объемном нитрате калия за счет понижения температуры фазового перехода при охлаждении (рис. 2, *a*). Однако на температурной зависимости диэлектрической проницаемости не появляется дополнительных перегибов. Вследствие этого можно считать,

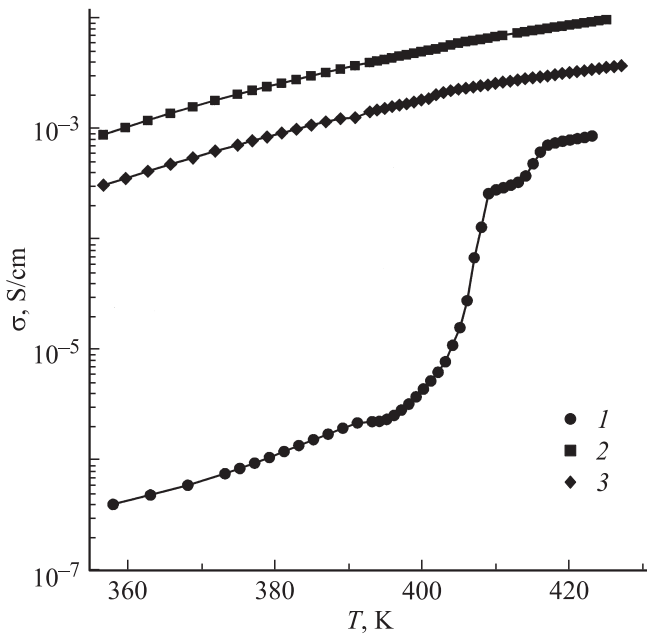


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для объемной смеси $K_{0.9}Ag_{0.1}NO_3$ (1) и $K_{0.9}Ag_{0.1}NO_3$ в порах МСМ-41 размером 37 (2) и 26.1 Å (3) на частоте 1 МГц, полученные при нагреве. Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

что при охлаждении реализуется переход из фазы I непосредственно в фазу II. Уширение петель гистерезиса может возникать из-за замедления кинетики фазового перехода в ограниченной геометрии.

Для случая пор диаметром 26.1 Å при охлаждении на графике проявляется двойная ступенька, и фазовые переходы существенно размываются в области низких температур (рис. 2, b). Полученные аномалии диэлектрической проницаемости сходны с наблюдаемыми в объемном нитрате калия при образовании сегнетоэлектрической модификации [20]. Такой результат позволяет предположить, что уменьшение размеров пор до 26.1 Å создает для солей в порах условия, способствующие формированию фазы с симметрией $R3m$.

Как видно из сравнения рис. 1 и 2, диэлектрическая проницаемость для наноконкомпозитов с чистым нитратом калия и бинарными смесями значительно превышает проницаемость прессованных порошков и растет с уменьшением размеров пор. Рост проницаемости коррелирует с увеличением высокочастотной проводимости. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены температурные зависимости электропроводности для наноконкомпозита с бинарной смесью $K_{0.9}Ag_{0.1}NO_3$ в сравнении с объемной солью. Согласованный рост проницаемости и проводимости в нанопористых матрицах указывает на существенную роль максвелл-вагнеровских поляризационных процессов, связанных, вероятно, с существованием разупорядоченных областей на поверхности частиц в порах, имеющих высокую ионную подвижность.

4. Заключение

Проведенные диэлектрические исследования показали, что при нагреве наноконкомпозитов с солями $K_{1-x}Ag_xNO_3$ наблюдаются переходы из кристаллической модификации II в фазу I, как и в объемном KNO_3 , тогда как объемные смеси с $x = 0.05$ и 0.1 имеют сложную структуру в соответствии с фазовой диаграммой. При охлаждении от температур ниже 450 К в нитрате калия, объемном и введенном в поры размером 37 Å, и в бинарных смесях в порах размером 37 Å происходит переход из фазы I в фазу II без образования промежуточной сегнетоэлектрической модификации. В ограниченной геометрии петли температурного гистерезиса уширились за счет понижения температуры перехода I → II, что, возможно, связано с замедлением кинетики фазовых переходов в порах. Однако введение бинарных солей и чистого нитрата калия в поры диаметром 26.1 Å приводит к формированию сегнетоэлектрической фазы $R3m$ при охлаждении. Возрастание диэлектрической проницаемости и проводимости при увеличении концентрации $AgNO_3$ в объемных образцах, а также при уменьшении размера пор для всех x связывается с влиянием максвелл-вагнеровских поляризационных процессов.

Список литературы

- [1] Q. Xu, I.D. Sharp, C.W. Yuan, D.O. Yi, C.Y. Liao, A.M. Glaeser, A.M. Minor, J.W. Beeman, M.C. Ridgway, P. Kluth, J.W. Ager III, D.C. Chrzan, E.E. Haller. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 155 701 (2006).
- [2] E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 144 101 (2007).
- [3] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [4] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovjev. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [5] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabe-rezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503 (2002).
- [6] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabe-rezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 132 102 (2004).
- [7] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [8] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann. *Ferroelectrics* **363**, 177 (2008).
- [9] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [10] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [11] T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 120 (2007).
- [12] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [13] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polańska. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 4457 (2007).

- [14] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, С. Tien, W. Böhlmann, D. Michel. ФТТ **51**, 1172 (2009).
- [15] С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, М. Tovar, M. Glazman. ФТТ **50**, 1489 (2008).
- [16] D.D. Awschalom, J. Warnock. Phys. Rev. B **35**, 6779 (1987).
- [17] D.W. Brown, P.E. Sokol, S.N. Ehrlich. Phys. Rev. Lett. **81**, 1019 (1998).
- [18] R. Mu, V.M. Malhotra. Phys. Rev. B **44**, 4296 (1991).
- [19] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 7273 (1998).
- [20] A. Chen, A. Chernow. Phys. Rev. **154**, 493 (1967).
- [21] J.F. Scott, C.A. Araujo. Science **246**, 1400 (1989).
- [22] S. Shimada, T. Aoki. Chem. Lett. **25**, 393 (1996).
- [23] W.L. Fraser, S.W. Kennedy, G.F. Taylor. Acta Cryst. B **33**, 311 (1977).
- [24] E. Rappoport, C.W.F.T. Pistorius. J. Chem. Phys. **44**, 1514 (1966).
- [25] H. Zamali, M. Jemal. J. Phase Equilibria **16**, 235 (1995).