

Диэлектрические и ЯМР-исследования суперионного проводника AgI, внедренного в мезопористые силикатные матрицы

© С.В. Барышников, Cheng Tien^{*,**}, Е.В. Чарная^{***}, М.К. Lee^{*},
D. Michel^{****}, W. Böhlmann^{****}, Н.П. Андриянова

Благовещенский государственный педагогический университет,
675002 Благовещенск, Россия

* Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan
70101 Taiwan, ROC

** Center for Micro/Nano Science of Technology, National Cheng Kung University, Tainan
70101 Taiwan, ROC

*** Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

**** Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig,
D-04103 Leipzig, Germany

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2007 г.)

Представлены результаты исследований малых частиц суперионного проводника AgI, введенных в поры молекулярных решеток МСМ-41 и SBA-15 с различным размером каналов-пор. Исследования проводились диэлектрическими методами и методом ЯМР. Показано, что температура суперионного фазового перехода монотонно возрастает по мере уменьшения размеров пор. Определена энтальпия активации ионного движения для β -AgI в условии ограниченной геометрии. Показано, что структура AgI не претерпевает существенных изменений при введении в поры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, правительства Тайваня (грант OUA 95-21T-2-017) и Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

PACS: 64.70.Nd, 66.10.Ed, 68.65.-k

1. Введение

В последнее время в физике конденсированного состояния уделяется большое внимание изучению влияния размерных эффектов на свойства материалов. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные для малых частиц, выявили существенные изменения их физических характеристик при уменьшении размеров. Особенно сильно размерные эффекты влияют на фазовые переходы различной природы. Одним из способов получения малых частиц является внедрение исследуемого вещества в пористые матрицы, характерный размер пор которых лежит в нанометровом диапазоне. При этом, однако, следует принимать во внимание, что поведение частиц в условиях ограниченной геометрии может отличаться от поведения изолированных малых частиц из-за взаимодействия между частицами и пористой матрицей, а также между самими частицами.

Благодаря возможности регулировать размеры и взаимное расположение частиц в порах заполненные пористые матрицы рассматриваются в настоящее время как перспективные нанокompозитные структуры для промышленного применения. В связи с этим активно исследовались композиты на основе нанопористых матриц, заполненных жидкими кристаллами, простыми и органическими жидкостями, металлами, полимерами и сегнетоэлектриками (см. работы [1–8] и ссылки в них).

Обнаружено, что ограниченная геометрия существенно сказывается на процессах плавления и кристаллизации, формировании стеклообразного состояния, атомной и молекулярной диффузии, сверхпроводимости, сегнетоэлектрических свойствах и фазовых переходах в жидких кристаллах.

Было также выдвинуто предположение (см. работу [9] и ссылки в ней), что композитные структуры, состоящие из пористых диэлектрических матриц и ионных проводников, должны обладать лучшей удельной электропроводностью по сравнению с чистыми веществами. Свойства супериоников LiI и AgI, введенных в пористые матрицы из Al₂O₃ и SiO₂, изучались в [10–14]. Сильное увеличение удельной электропроводности наблюдалось для пористого оксида алюминия с AgI и LiI [11,13], в то время как значительное уменьшение или небольшое увеличение удельной электропроводности были обнаружены для AgI, внедренного в пористые силикатные стекла [10]. Результаты относительно изменения температуры суперионного фазового перехода для малых частиц AgI в порах также противоречивы. Было обнаружено, что температура фазового перехода увеличивалась для AgI в пористом оксиде алюминия [13], уменьшалась для частиц AgI в порах искусственного опала [15] и несколько увеличивалась и затем уменьшалась по мере уменьшения размеров пор от 50 до 10 nm для AgI, введенного в пористые стекла [16].

В настоящей работе приводятся результаты диэлектрических и ЯМР-исследований частиц AgI, внедренных с молекулярные решетки MCM-41 и SBA-15 с различным размером пор от 2.0 до 5.2 nm. Преимуществом таких матриц по сравнению с другими видами пористых материалов является регулярная геометрия правильных цилиндрических пор в пределах гранул молекулярных решеток. Подчеркнем также, что частицы AgI, внедренные в поры меньше 10 nm, ранее не изучались.

2. Эксперимент

Молекулярные решетки MCM-41 синтезировались с порами от 37 до 20 Å, размер которых определялся по данным электронной микроскопии и изотермам адсорбции–десорбции азота. Размер пор в полученном SBA-15 составлял 52 Å по изотермам адсорбции–десорбции азота. Параметры пористых матриц, используемых для получения исследуемых образцов, представлены в табл. 1.

Синтез AgI внутри нанопор осуществлялся методом осаждения солевого осадка при использовании водных растворов AgNO₃ и KI. Порошок MCM-41 или SBA-15 засыпался в колбу и заливался раствором AgNO₃ так, чтобы весь раствор впитался в поры. Затем в колбу доливался раствор KI, при этом проходила реакция AgNO₃ + KI = ↓ AgI + KNO₃. Для удаления KNO₃, непрореагировавшего KI и образовавшегося вне пор AgI проводилось многократное промывание порошка дистиллированной водой на мелком сите. Для большего заполнения пор операция повторялась. Из приготовленного порошка при давлении 5000–6000 kg/cm² прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 mm.

Известно, что повышение давления при комнатной температуре может приводить к образованию γ -модификации AgI, однако γ -AgI снова превращается в β -фазу при нагревании выше α – β -перехода и последующем охлаждении (см. работу [13] и ссылки в ней). Поэтому образцы перед измерениями прогревались до 170°C. Порошковые рентгенограммы полученных композитов показали при комнатной температуре только очень слабые узкие линии, соответствующие объемному β -AgI. Интенсивность этих линий была по крайней мере на два порядка ниже той, которую можно было бы ожидать исходя из общего количества синтезированного AgI, а также приведенных далее данных измерений ЯМР и электропроводности, если бы AgI не вошел в поры. Таким образом, незначительное количество AgI на

поверхности гранул молекулярных решеток не могло сказаться на экспериментальных данных.

Таблетки чистого AgI получались из тех же реактивов по аналогичной методике и нагревались перед измерениями выше температуры α – β -перехода, чтобы предотвратить образование γ -AgI при более низких температурах.

Измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились на частоте 1 MHz с использованием измерителя RLC–E7-12 в температурном интервале, перекрывающем область фазовых переходов (20–170°C). В качестве электродов использовались серебряные электроды, полученные вакуумным напылением и In–Ga-эвтектические электроды. Существенных различий результатов, полученных на частоте 1 MHz с использованием серебряных и In–Ga-электродов, обнаружено не было. Для исследования частотной зависимости диэлектрических свойств использовался измеритель импеданса LCR-819 фирмы Good Will Instrument, который позволяет производить измерения на частоте 10–10⁵ Hz.

ЯМР-измерения ¹²⁷I при вращении под магическим углом проводились на импульсном спектрометре Avance-400 фирмы Bruker при комнатной температуре. Ларморовская частота прецессии составляла 80 MHz (в магнитном поле 9.4 T). Скорость вращения равнялась 12 kHz. Изотропный сдвиг линии ЯМР определялся относительно положения линии ¹²⁷I в 1 M-водном растворе KI.

3. Результаты

Температурные зависимости удельной электропроводности σ , измеренной при нагревании и охлаждении образцов на частоте 1 MHz, показаны на рис. 1. Резкие скачки удельной электропроводности вызваны суперионным фазовым переходом из низкотемпературной β -фазы в высокотемпературную α -модификацию. Поскольку α – β -фазовый переход в AgI является фазовым переходом первого рода, для него наблюдается температурный гистерезис. Ширина петель гистерезиса почти одинакова для всех композитных образцов и слабо отличается от ширины гистерезиса для объемного AgI. Это показывает, что уменьшение размеров частиц AgI не оказывает значительного влияния на род фазового перехода. Скачки удельной электропроводности при фазовом переходе в композитных образцах несколько более размыты по сравнению с объемным AgI и смещены в область высоких температур.

Вещественная часть диэлектрической проницаемости композитных образцов при комнатной температуре для низких частот имеет порядок 10⁶ и существенно понижается с ростом частоты (рис. 2). Обратную частотную зависимость имеет удельная проводимость (рис. 3). Увеличение проводимости при возрастании частоты, по видимому, связано с тем, что проводимость на высоких

Таблица 1. Размеры пор молекулярных решеток d и энтропии активации H_a ниже температуры фазового перехода, определенные из рис. 5

Параметр	SBA-15		MCM-41			
	d , Å	H_a , eV	d , Å	H_a , eV	d , Å	H_a , eV
d , Å	52	37	26.1	24.3	23.8	20.3
H_a , eV	0.23	0.33	0.25	0.25	0.30	0.26

частотах отражает подвижность ионов серебра в пределах одной частицы.

Спектр ЯМР ^{127}I , полученный при вращении под магическим углом, для всех исследованных образцов состоял из центральной линии, отвечающей переходам $1/2 \leftrightarrow -1/2$, и значительно более слабых боковых

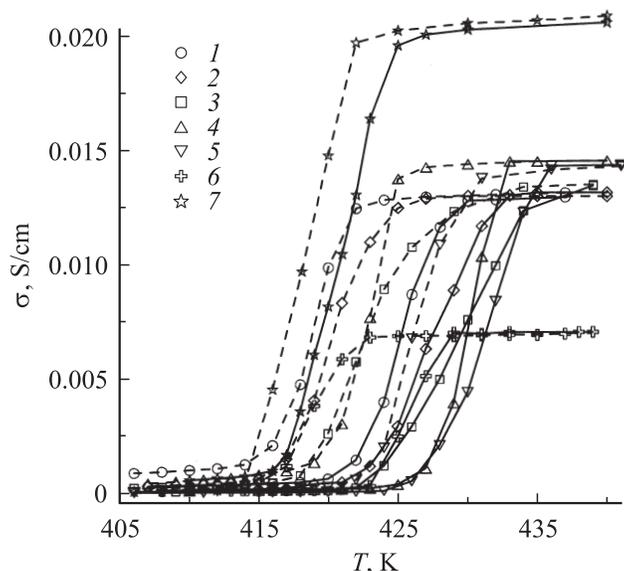


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости, измеренной на частоте 1 MHz в процессе нагрева и охлаждения. Точки 1–5 соответствуют МСМ-41 с размером пор 37 (1), 26.1 (2), 24.3 (3), 23.8 (4) и 20.3 Å (5); 6 — SBA-15 (52 Å); 7 — прессованному AgI. Сплошные и штриховые линии соединяют соответственно экспериментальные точки, полученные при нагреве и охлаждении.

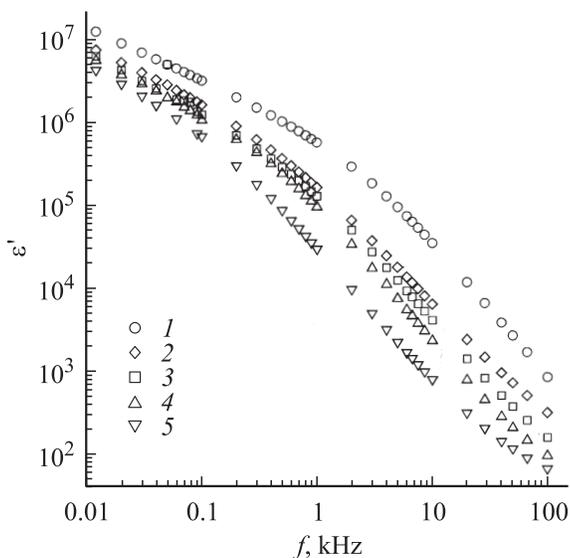


Рис. 2. Частотная зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости для заполненных силикатных матриц МСМ-41. Точки соответствуют размеру пор 37 (1), 26.1 (2), 24.3 (3), 23.8 (4) и 20.3 Å (5).

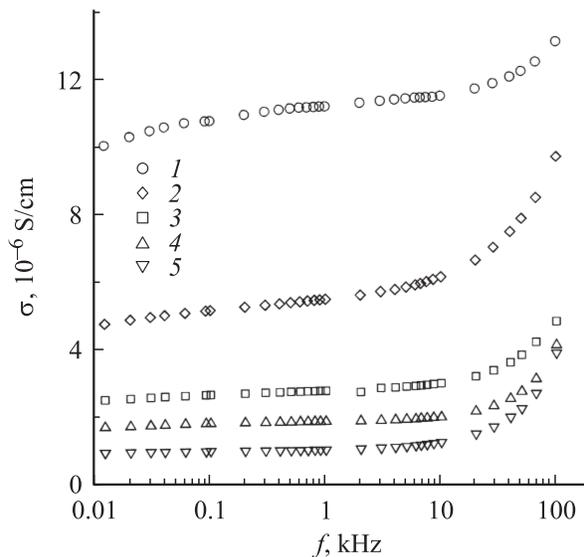


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости для заполненных силикатных матриц МСМ-41. Точки соответствуют размеру пор 37 (1), 26.1 (2), 24.3 (3), 23.8 (4) и 20.3 Å (5).

вых линий, соответствующих спутным переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$. Вид полного спектра практически совпадал для объемного и композитных образцов. Изотропный сдвиг центральной линии незначительно изменяется по сравнению с положением центральной линии в объемном образце. Измеренные величины изотропного сдвига приведены в табл. 2.

Таблица 2. Ширина Δ и изотропный сдвиг δ центральной линии ЯМР ^{127}I при вращении под магическим углом

Размер пор, Å	Δ , ppm	δ , ppm
Объемный образец	50	-103 ± 2
37	75	-107 ± 6
24.3	75	-106 ± 6
20.3	54	-105 ± 5

4. Обсуждение результатов

Из рис. 1 следует, что фазовый переход в суперионную α -фазу смещается в сторону высоких температур для наночастиц AgI в порах по сравнению с переходом в объемном образце. На рис. 4 представлены зависимости температур суперионного перехода, определенных отдельно для нагрева и охлаждения образцов, от обратного размера пор d . Объемному AgI соответствует обратный размер пор, равный нулю. В связи с некоторым размытием фазовых переходов температура перехода находилась как максимум производной $\partial\sigma/\partial T$. Как видно из рис. 4, наблюдается монотонное увеличение температуры перехода относительно объемного образца при уменьшении

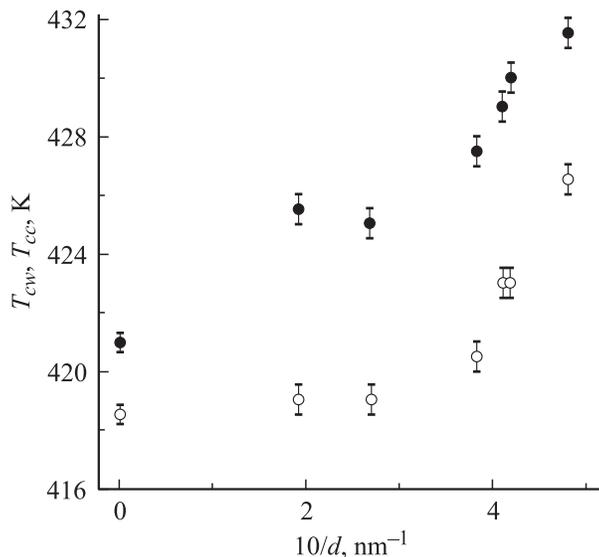


Рис. 4. Зависимость температуры суперionного фазового перехода при нагреве T_{cw} (темные символы) и охлаждении T_{cc} (светлые символы) от обратного размера пор d .

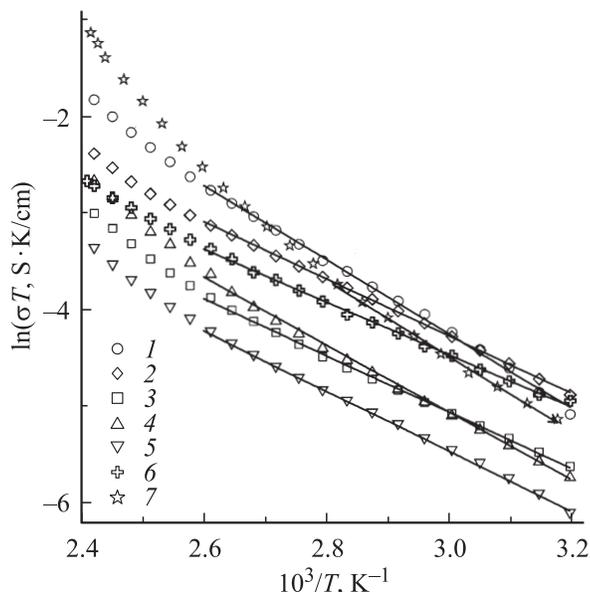


Рис. 5. Аррениусовский график для проводимости ниже α - β -перехода. Точки 1–5 соответствуют МСМ-41 с размером пор 37 (1), 26.1 (2), 24.3 (3), 23.8 (4) и 20.3 Å (5); 6 — SBA-15 (52 Å); 7 — прессованному AgI.

размера пор. При этом рост температуры фазового перехода не может быть вызван механическими напряжениями в композитных образцах, так как известно [17], что по мере увеличения давления фазовый переход в AgI смещается в область низких температур.

Для определения энергии активации ионного движения из удельной электропроводности ниже суперionного фазового перехода в β -фазе AgI на рис. 5 представлены зависимости Аррениуса логарифма произведения

σT от обратной температуры. Рис. 5 показывает, что удельная электропроводность вблизи комнатной температуры увеличивается для размеров пор от 26 Å по сравнению с прессованным образцом AgI и затем уменьшается по мере уменьшения размера пор. Для объемного прессованного образца зависимость логарифма σT от обратной температуры имеет линейный вид в ограниченном диапазоне от 310 до 355 К. В пределах этих температур энтальпия активации H_a , определенная из рис. 5 согласно соотношению

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-H_a/k_B T) \quad (1)$$

(k_B — постоянная Больцмана, σ_0 не зависит от температуры), равна 0.34 eV. По порядку величины она соответствует энтальпии проводимости на границе частиц AgI [18]. При повышении температуры энтальпия активации возрастает в связи с увеличением вклада объемной проводимости в частицах AgI [19].

Для композитных образцов линейная зависимость на аррениусовских графиках сохраняется от 310 вплоть до 385 К (рис. 5). Определенные для этого температурного интервала значения энтальпии активации ионного движения приведены в табл. 1. Рассчитанные значения энтальпии активации также соответствуют поверхностной ионной проводимости, наблюдаемой в поликристаллических образцах AgI [18]. При приближении к температуре суперionного фазового перехода энтальпия активации для композитных образцов возрастает, но не так сильно, как в объемном образце. По-видимому, это связано с возрастанием отношения поверхность/объем для частиц в порах.

Измерения температурных зависимостей комплексного иммитанса ниже температуры перехода показали также, что вещественная часть диэлектрической проницаемости композитных образцов возрастает с ростом температуры, как и проводимость. Прямая пропорциональность вещественной части диэлектрической проницаемости и проводимости наблюдается в тех случаях, когда доминирующую роль в диэлектрических свойствах играет поляризация Максвелла–Вагнера [20,21]. Однако для исследованных образцов зависимость вещественной части диэлектрической проницаемости от проводимости не является линейной; следовательно, поляризация Максвелла–Вагнера не полностью определяет диэлектрические параметры, хотя исходя из геометрии исследованных образцов следует предположить, что она должна вносить заметный вклад.

Тот факт, что спектры ЯМР и изотропный сдвиг ^{127}I мало различаются для прессованного AgI и композитных образцов, означает малость структурных изменений для частиц AgI в порах по сравнению с объемным AgI. Таким образом, показанное на рис. 4 регулярное возрастание температур суперionного фазового перехода при уменьшении размера пор скорее всего не может быть обусловлено непосредственно изменением кристаллической структуры частиц AgI в условиях ограниченной

геометрии. Покажем, что смещение температур суперионного перехода допускает интерпретацию в рамках феноменологической модели Ландау размерных эффектов на структурные фазовые переходы, развитой ранее для сегнетоэлектрических малых частиц (см. работы [22–24] и ссылки в них).

Параметр порядка для суперионного перехода может быть определен как относительное количество подвижных ионов. Такой параметр порядка η является скалярной величиной и отличен от нуля выше перехода. В соответствии со скалярной природой параметра порядка разложение Ландау допускает кубический инвариант. Полная свободная энергия малой суперионной частицы записывается в виде суммы объемного и поверхностного интегралов

$$F = \int \left(\frac{1}{2} A(T_0 - T)\eta^2 + \frac{1}{3} G\eta^3 + \frac{1}{4} B\eta^4 + \frac{1}{2} D(\nabla\eta)^2 \right) dV + \int \frac{1}{2} D \frac{\eta^2}{\delta} dS, \quad (2)$$

где A , G , B и D — коэффициенты в разложении Ландау, T_0 — температура, соответствующая верхнему пределу стабильности несуперионной фазы в объемном образце, δ — так называемая длина экстраполяции, соответствующая граничному условию в теории Ландау [25]

$$\frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{\eta}{\delta}, \quad (3)$$

где \mathbf{n} — единичная нормаль к поверхности. Для суперионной частицы в диэлектрическом окружении длина экстраполяции должна быть положительной. Отметим, что множитель $A(T_0 - T)$ положителен ниже перехода в соответствии с определением параметра порядка.

Из (2) следует дифференциальное уравнение Эйлера–Лагранжа

$$D\nabla^2\eta = A(T_0 - T)\eta + G\eta^2 + B\eta^3, \quad (4)$$

которое в совокупности с граничным условием (3) позволяет найти распределение η в частице и температуру перехода. Численный анализ граничной задачи показывает, что фазовый переход смещается в сторону высоких температур [22–24]. Таким образом, феноменологическое рассмотрение объясняет повышение температуры суперионного фазового перехода для малых частиц AgI размерным эффектом.

5. Заключение

Исследования электропроводности молекулярных решеток MCM-41 и SBA-15 с введенными в поры частицами AgI выявили регулярное увеличение температуры суперионного фазового перехода из β - в α -фазу при уменьшении размера пор. При этом, как показали ЯМР-измерения, кристаллическая структура частиц в порах

существенно не изменяется. Сдвиг фазового перехода допускает интерпретацию на основе феноменологической модели Ландау для размерных эффектов в малых частицах. Диэлектрические исследования показали также, что энтальпия активации, найденная из данных по электропроводности, соответствует подвижности ионов серебра на поверхности частиц.

Список литературы

- [1] C. Lopez. *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).
- [2] J. Kärgler, D.M. Ruthven. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. Wiley, N.Y. (1992). 605 p.
- [3] *Liquid crystals in complex geometries* / Eds G.P. Crawford, S. Zumer. Taylor & Francis, London (1996).
- [4] M. Alcoutlabi, G.B. McKenna. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, R 461 (2005).
- [5] H.K. Christenson. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, R 95 (2001).
- [6] E.V. Charnaya, Cheng Tien, M.K. Lee, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **75**, 212 202 (2007).
- [7] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov, C.-S. Wur. *Phys. Rev. B* **58**, 467 (1998).
- [8] 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).
- [9] M. Nagai, T. Nishino. *Solid State Ionics* **70/71**, Pt 1, 96 (1994).
- [10] S. Albert, N. Frolet, P. Yot, A. Pradel, M. Ribes. *Solid State Ionics* **177**, 3009 (2006).
- [11] H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, T. Yamamura. *Solid State Ionics* **175**, 281 (2004).
- [12] H. Maekawa, Y. Fujimaki, H. Shen, J. Kawamura, T. Yamamura. *Solid State Ionics* **177**, 2711 (2006).
- [13] M. Nagai, T. Nishino. *Solid State Ionics* **117**, 317 (1999).
- [14] H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo. *Solid State Ionics* **176**, 945 (2005).
- [15] A.V. Il'inskii, R.A. Aliev, D.A. Kurdyukov, N.V. Sharenkova, E.B. Shadrin, V.G. Golubev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 2073 (2006).
- [16] M. Hanaya, I. Osawa, K. Watanabe, J. Therm. Analysis Calorimetry **76**, 529 (2004).
- [17] K. Shahi, J.B. Wagner, jr. *Phys. Rev. B* **23**, 6417 (1981).
- [18] J. Maier. *Solid State Ionics* **18/19**, Pt 2, 1141 (1986).
- [19] R.J. Cava, E.A. Rietman. *Phys. Rev. B* **30**, 6896 (1984).
- [20] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков*. Высш. шк., М. (1977). 448 с.
- [21] Дж.К. Максвелл. *Трактат об электричестве и магнетизме*. Наука, М. (1989). Т. 1. 416 с.
- [22] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [23] B. Jiang, L.A. Bursill. *Phys. Rev. B* **60**, 9978 (1999).
- [24] E.V. Charnaya, O.S. Pogorelova, C. Tien. *Physica B* **305**, 97 (2001).
- [25] P.G. de Gennes. *Superconductivity of metals and alloys*. Redwood City, Addison-Wesley (1989). 274 p.