

05.3

## Фазовый переход сегнетоэлектрика нитрата калия в нанопористой матрице

© Ю.Ф. Марков<sup>1</sup>, В.М. Егоров<sup>1</sup>, Е.М. Рогинский<sup>1</sup>, Е.В. Стукова<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 28 мая 2020 г.

Принято к публикации 10 июня 2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено прецизионное исследование  $\text{KNO}_3$ , введенного в силикатную нанопористую матрицу. Обнаружены и исследованы пики теплоемкости, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. В рамках теории размытых фазовых переходов изучены характеристики этих переходов. Высказано предположение, что существует минимальный размер пор в нанокompозите, при котором  $\text{KNO}_3$  при комнатной температуре будет находиться полностью в сегнетоэлектрическом состоянии.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, сегнетоэлектрик, нитрат калия, теплоемкость.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.18.49996.18361

Исследованию сегнетоэлектрических свойств как объемного  $\text{KNO}_3$ , так и мелкодисперсных порошков  $\text{KNO}_3$  с размером частиц  $\sim 40\text{--}200\ \mu\text{m}$  посвящено большое число работ [1,2], однако изучение сегнетоэлектрических композитных материалов на основе нитрата калия находится на начальном этапе. Особое место среди таких композитов занимают композиты на основе наноразмерных матриц с введенными в поры сегнетоэлектрическими частицами размером несколько нанометров, поскольку на физические свойства таких структур оказывают влияние главным образом эффекты, связанные с размерами, геометрией и упорядочением пор [3]. Такие гетероструктуры на основе упорядоченных наноразмерных матриц, заполненных сегнетоэлектриком, могут использоваться при изготовлении элементов памяти долговременных носителей информации, для микроскопических источников питания, пироприемников, высокоемкостных конденсаторов и датчиков для определения влажности [4–6].

В настоящей работе приводятся результаты исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) нанокompозитов на основе  $\text{KNO}_3$ , введенного в матрицы MCM-41 (MCM — mobil composition of matter), в сравнении с объемным нитратом калия. Целью работы является получение калориметрических данных о поведении соответствующих максимумов теплоемкости, изменении области существования сегнетофазы в нанокompозиционных материалах и изменении условий ее возникновения.

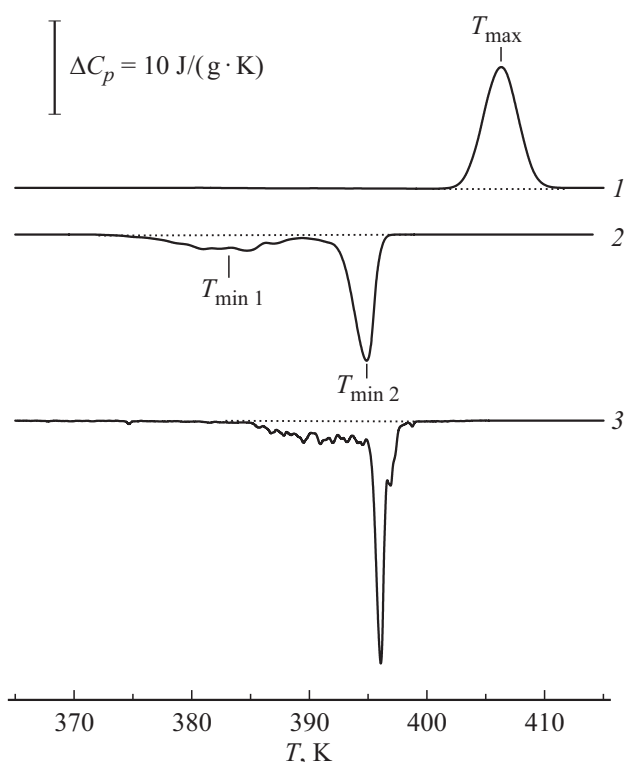
Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“ в атмосфере азота при нагревании и охлаждении. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкала теплового потока — по теплоемкости

лейкосапфира. Измерения проводились в области температур 300–450 К.

Как известно, в кристаллах  $\text{KNO}_3$  существуют три полиморфные фазы [7,8], взаимные переходы между которыми сопровождаются эндотермическими и экзотермическими эффектами при нагревании и охлаждении соответственно. Все эти фазовые переходы прослеживаются для исследуемых нами образцов  $\text{KNO}_3$  на кривых ДСК в виде пиков теплоемкости, полученных при нагревании и охлаждении (рис. 1).

Так,  $\alpha$ -фаза (обычно обозначаемая как фаза II), имеющая при комнатной температуре и атмосферном давлении ромбическую структуру, при нагревании переходит в  $\beta$ -фазу, обычно обозначаемую как фаза I. Этот переход проявляется на кривой ДСК в виде пика с температурой максимума  $T_{\text{max}} = 406.3\ \text{K}$  (рис. 1, кривая 1);  $\beta$ -фаза имеет тригональную кальцитоподобную структуру. При охлаждении наблюдаются следующие фазовые переходы. Сначала  $\beta$ -фаза переходит в сегнетоэлектрическую  $\gamma$ -фазу (фаза III). Этому переходу на кривой ДСК соответствует экзотермический пик с  $T_{\text{min}2} \approx 395\ \text{K}$  (рис. 1, кривая 2). При дальнейшем охлаждении  $\gamma$ -фаза превращается в исходную (перед нагреванием)  $\alpha$ -фазу (экзотермический пик с  $T_{\text{min}1} \approx 382\ \text{K}$ ). Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными, приведенными в литературе для объемного  $\text{KNO}_3$  [1].

Известно, что температурный диапазон существования сегнетоэлектричества в  $\text{KNO}_3$  зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [9] и может охватывать температурный интервал  $\sim 20\ \text{K}$ . В нашем случае при скорости охлаждения  $v = 5\ \text{K/min}$  этот температурный интервал ( $T_{\text{min}2} - T_{\text{min}1}$ ) составляет  $\sim 13\ \text{K}$ . Однако если использовать меньшую скорость охлаждения ( $v = 1\ \text{K/min}$ ), то температурный диапазон существо-



**Рис. 1.** Кривые ДСК, полученные при нагревании (1) и охлаждении (2,3) образца  $\text{KNO}_3$ . Скорость нагревания 1 K/min (кривая 1), скорость охлаждения 5 и 1 K/min (кривые 2 и 3 соответственно).

вания сегнетоэлектрической фазы заметно сократится (кривая 3). Из кривой 3 (рис. 1) видно, что экзотермический пик с температурой  $T_{\min 1}$  сместился к пику с  $T_{\min 2}$  и оба пика частично накладываются друг на друга. Использование более низких скоростей охлаждения, т.е. в случае более равновесных условий, возможно, приведет к слиянию указанных пиков. Следствием этого может быть вывод, что сегнетоэлектрическая фаза в объемном нитрате калия может существовать только в неравновесном состоянии кристалла.

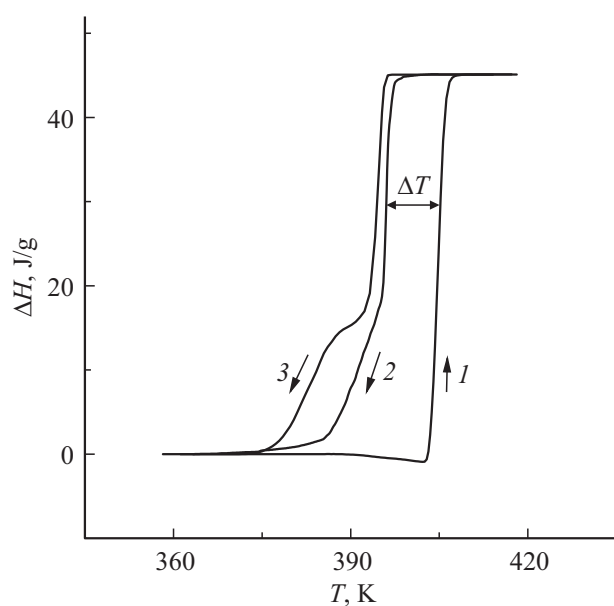
На рис. 2 изображены зависимости энтальпии ( $\Delta H$ ) фазовых переходов от температуры при нагревании и охлаждении. Из рисунка видно, что, во-первых, существует температурный интервал или температурный гистерезис ( $\Delta T$ ) между кривой нагревания и кривыми охлаждения для пиков с температурами  $T_{\max}$  и  $T_{\min 2}$ , а во-вторых, этот гистерезис остается практически постоянным в области температур фазового перехода (его величина составляет  $\sim 9.5$  K). Последнее указывает на симметричную форму пика теплоемкости фазового перехода.

Наличие гистерезиса позволяет на основании данных ДСК отнести этот переход к твердофазному переходу первого рода, а конечный температурный интервал и симметричная  $\Lambda$ -образная форма пика теплоемкости позволяют классифицировать его как размытый фазовый

переход [10,11]. Небольшая асимметрия пика указывает на сложную структуру перехода и представляет интерес для подробного анализа, поскольку в работе [12] показано, что для нанокompозитов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может наблюдаться и при нагреве.

На рис. 3 показаны зависимости теплоемкости от температуры, полученные при нагревании образцов исходного поликристаллического  $\text{KNO}_3$  (кривая 1) и нанокompозита на основе  $\text{KNO}_3$ , внедренного в матрицы МСМ-41 (кривая 2). Материал типа МСМ-41 является хорошо изученным представителем семейства мезопористых материалов на основе диоксида кремния. Структура материала МСМ-41 представляет собой каркас в форме пчелиных сот, диаметр которых в нашей работе составлял около 3.5–3.7 nm [13]. Из рисунка видно, что фазовый переход в композите имеет двухстадийный характер с четко выраженными температурами максимумов  $T_{\max 1}$  и  $T_{\max 2}$ . Асимметричный вид и разная интенсивность пиков указывают на сложную структуру перехода и представляют интерес для подробного анализа. Следует заметить, что на образование этой достаточно сложной структуры значительное влияние может оказывать наличие в композите возмущенного приповерхностного слоя толщиной порядка постоянных решеток  $\text{KNO}_3$  (5–10 Å).

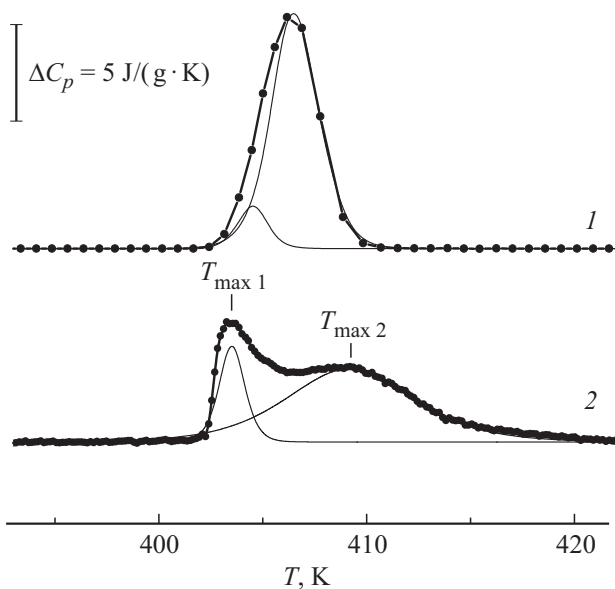
Анализ формы пика теплоемкости проводился на основе теории самосогласованного поля применительно к  $\Lambda$ -образным размытым переходам первого рода. В размытых переходах изменение фазового состояния происходит в пределах определенного температурного интервала. Образование зародышей-доменов новой фазы



**Рис. 2.** Зависимость энтальпии фазового перехода  $\Delta H$  от температуры при нагревании (1) и при охлаждении со скоростью 5 (2) и 1 K/min (3).

Параметры, использованные для расчета пиков теплоемкости

Образец	$T_{0 \max 1}$ , К	$T_{0 \max 2}$ , К	$B_1$	$B_2$	$\Delta C_{\max 1}$ , J/(g·K)	$\Delta C_{\max 2}$ , J/(g·K)
Объемный $\text{KNO}_3$	404.5	406.3	1000	500	2.2	12.0
Композит	403.5	409.2	1000	200	5.0	3.8



**Рис. 3.** Эндотермические пики, отвечающие фазовому переходу при нагревании в образцах исходного  $\text{KNO}_3$  (1) и композита (2). Жирные линии — экспериментальные данные, тонкие линии — результат расчета.

требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой для возникновения таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ( $\sim 10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^3$ ) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [14].

Температурная зависимость теплоемкости при размытом фазовом переходе может иметь следующий вид:

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \exp[B(T - T_0)/T_0] \times \{1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]\}^{-2},$$

где  $T_0$  — температура фазового перехода;  $\Delta C_m$  — максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ ;  $B$  — атермический параметр [15].

Расчет теплоемкости проводился по значениям  $T_0$  и  $\Delta C_{\max}$ , соответствующим температуре и амплитуде максимума пика. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных зависимостей  $\Delta C_p(T)$  достигалось путем вариации значений параметра  $B$ . Необходимым

условием при этом являлось соблюдение равенства суммы энтальпий отдельных расчетных пиков экспериментально определенной  $\Delta H$ . Результат расчета приведен на рис. 3 в виде тонких линий. Параметры расчета по уравнению представлены в таблице.

Как видно из рис. 3, общим для поликристаллического  $\text{KNO}_3$  и нанокомпозита на основе  $\text{KNO}_3$  является наличие дублета — двух пиков с разной интенсивностью с температурами максимумов  $T_{\max 1}$  и  $T_{\max 2}$ , различающимися на 2–5 К. Природа более высокотемпературного пика в дублете в обоих случаях связана с фазовым переходом в конечную  $\beta$ -фазу. Поскольку имеются данные [12], которые указывают на наличие в нанокомпозите при нагревании сегнетоэлектрической фазы, весьма вероятно, что низкотемпературный пик относится к переходу сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы в тригональную кальцитоподобную структуру  $\beta$ -фазы. Таким образом, во всем температурном интервале от комнатной температуры до  $T_{\max 1}$  может существовать двухфазная структура, состоящая из  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз. Эта двухфазная структура при уменьшении размера пор в композите будет, по-видимому, смещаться в сторону увеличения доли сегнетоэлектрической фазы, так как замечено тем большее уширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы (по сравнению с поликристаллическим  $\text{KNO}_3$ ), чем меньше размер пор [4]. На это указывает и наблюдаемое в данной работе существенное увеличение энтальпии в нанокомпозите по сравнению с энтальпией поликристаллического  $\text{KNO}_3$  для низкотемпературного пика. Возможно, существует минимальный размер пор в нанокомпозите, при котором  $\text{KNO}_3$  при комнатной температуре будет находиться полностью в сегнетоэлектрическом состоянии.

Для выяснения этого предположения в настоящее время авторами проводятся исследования нанокомпозитов на основе  $\text{KNO}_3$  с меньшими размерами пор. Это позволит в случае подтверждения высказанного в настоящей работе предположения получить материал с сегнетоэлектрическими свойствами в регулируемом в зависимости от размера нанопор температурном диапазоне.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Westphal M.J., Wood J.W., Redin R.D., Ashworth T.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 7302–7310.
- [2] *Jendoubi H., Hellali D., Zamali H., Jemal M.* // J. Thermal Analys. Calorimetry. 2013. V. 111. P. 877–883.
- [3] *Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 12. С. 2439–2443.
- [4] *Ferroelectrics—Material aspect / Ed. M. Lallart.* InTech, 2011. 518 p.
- [5] *Nikitchenko A.I., Azovtsev A.V., Pertsev N.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 015701 (1–9).
- [6] *Nikitchenko A.I., Azovtsev A.V., Pertsev N.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 435301 (1–13).
- [7] *Иона Ф., Ширани Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
- [8] *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1971. 476 с.
- [9] *Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K.* // J. Thermal Analys. Calorimetry. 1974. V. 6. P. 613–621.
- [10] *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1973. 260 с.
- [11] *Малыгин Г.А.* // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 187–212.
- [12] *Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Шацкая Ю.А., Michel D.* // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 3. С. 594–599.
- [13] *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834–10843.
- [14] *Кенциг В.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: ИИЛ, 1960. 324 с.
- [15] *Малыгин Г.А.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 10. С. 1911–1915.