

06,11

Фазовый переход сегнетоэлектрика нитрата калия в нанопористой матрице

© В.М. Егоров¹, Ю.Ф. Марков¹, Е.М. Рогинский¹, Е.В. Стукова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 30 марта 2021 г.

В окончательной редакции 30 марта 2021 г.

Принята к публикации 30 марта 2021 г.

Калориметрическим методом изучены наноконпозиционные материалы, представляющие собой силикатные нанопористые матрицы, заполненные KNO_3 . Обнаруженные аномалии теплоемкости, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами, изучены в рамках теории размытых фазовых переходов. Экстраполяция полученных результатов подтверждает высказанное ранее предположение о том, что существует минимальный размер пор в наноконPOSITE, при котором KNO_3 при комнатной температуре будет находиться полностью в сегнетоэлектрическом состоянии.

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

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51162.069

В последнее время большое внимание уделяется изучению наноконпозиционных материалов, представляющих собой нанопористые матрицы, заполненные различными веществами. Связано это с тем, что характеристики таких композитов могут не аддитивно изменяться в сравнении со свойствами объемных материалов. Происходит это вследствие размерных эффектов, взаимодействия вводимого в поры материала со стенками пор, взаимодействия между наноразмерными частицами вводимого материала. Изучение сегнетоэлектрических композитных материалов на основе нитрата калия находится на начальном этапе, хотя исследованию сегнетоэлектрических свойств объемного KNO_3 посвящено большое количество работ. Особое место среди таких композитов занимают композиты на основе наноразмерных матриц с введенными в поры сегнетоэлектрическими частицами. 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 [1,2].

В настоящей работе приводятся результаты калориметрического исследования аномалий теплоемкости композитных материалов, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Методом исследования являлась дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC „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.

Образцы для исследования готовились из наноконпозиционных материалов на основе KNO_3 , внедренного в матрицы МСМ (МСМ — Mobil Composition of Matter). Исходным являлся образец объемного KNO_3 (образец № 1). Материал типа МСМ является хорошо изученным представителем семейства мезопористых материалов на основе диоксида кремния [3]. Структура материала МСМ представляет собой каркас в форме пчелиных сот, диаметр которых R в нашей работе составлял 3.5–3.7 нм (образец № 2); 2.8–3.0 нм (образец № 3) и 1.9–2.1 нм (образец № 4). Целью работы является получение калориметрических данных о поведении соответствующих максимумов теплоемкости, об изменении области существования сегнетофазы в наноконпозиционных материалах и изменении условий ее возникновения.

Как известно, в кристаллах KNO_3 существует три полиморфные фазы [4,5], взаимные переходы между которыми сопровождаются эндотермическими и экзотермическими эффектами, соответственно при нагревании и охлаждении. Все эти фазовые превращения прослеживаются на наших образцах на кривых ДСК в виде пиков теплоемкости, полученных при нагревании и охлаждении. На рис. 1 представлены для примера исходные кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов № 1 и 3.

Так, α -фаза (обычно обозначаемая как фаза II), имеющая при комнатной температуре и атмосферном давлении ромбическую структуру, при нагревании пере-

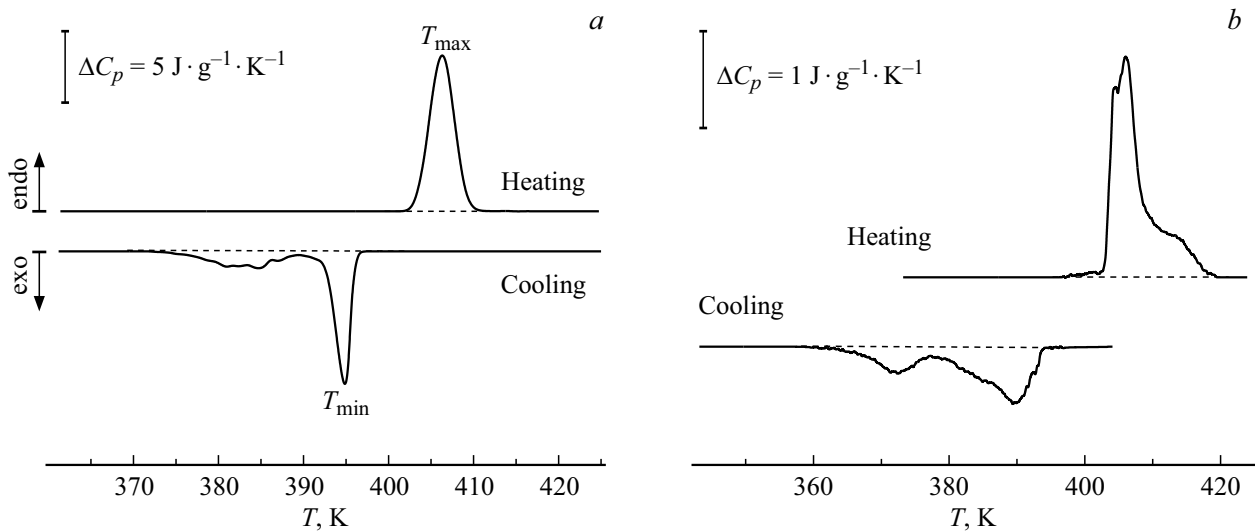


Рис. 1. Исходные кривые ДСК при нагревании и охлаждении образцов № 1 (а) и № 3 (б).

дит в β -фазу, обычно обозначаемую как фаза I. Этот переход проявляется на кривой ДСК образца № 1 в виде симметричного Λ -образного пика с температурой максимума T_{\max} , а для образца № 3 этот переход происходит практически при той же температуре, но форма эндотермического пика обнаруживает более сложную форму.

β -фаза имеет тригональную кальцитоподобную структуру. При охлаждении наблюдаются следующие фазовые превращения: сначала β -фаза переходит в сегнетоэлектрическую γ -фазу (фаза III). При дальнейшем охлаждении γ -фаза превращается в исходную перед нагреванием α -фазу. Этим переходам на кривых ДСК соответствуют экзотермические пики в виде дублета, отдельные составляющие которого соответствуют последовательному фазовому превращению III \rightarrow I \rightarrow II.

Известно, что температурный диапазон существования сегнетофазы в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [6] и может составлять температурный интервал ~ 20 К. В нашем случае при скорости сканирования $v = 5$ К/мин температурный интервал $T_{\max} - T_{\min}$ составляет ~ 10 К. Однако, этот температурный интервал может быть обусловлен как физической причиной, отмеченной выше, так и методическим фактором, поскольку при использовании метода ДСК возникает смещение пиков по температуре. Это смещение связано с наличием термосопротивления испытываемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от скорости сканирования [7]. В работе [8] показано, что эта методическая погрешность может быть устранена следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагревания или охлаждения) строится зависимость $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которая при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должна быть линейной. Экстраполяция этой линейной зависимости

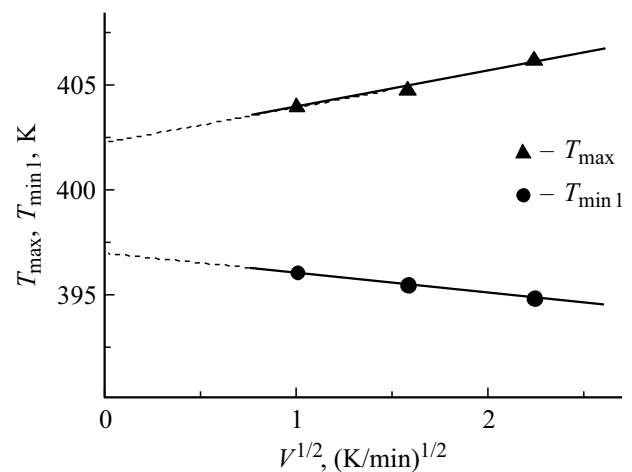


Рис. 2. Зависимость температур T_{\max} и T_{\min} от скорости сканирования для образца № 1.

к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температуры перехода и температурного гистерезиса. В настоящей работе были получены подобные зависимости в циклах нагревание — охлаждение для образца № 1 (рис. 2) и определены экстраполированные (истинные) значения температур фазового перехода. Величина температурного гистерезиса составила $\Delta T = T_{\max} - T_{\min} = 5.3 \pm 0.2$ К.

Полученную зависимость $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$ для образца № 1 использовали как градуировочную зависимость для других образцов, что существенно упрощает проведение трудоемких ДСК экспериментов для всей серии образцов. Отметим, что в отличие от температурных, экспериментальные данные по энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S = \int C_p(T)d(\ln T)$.

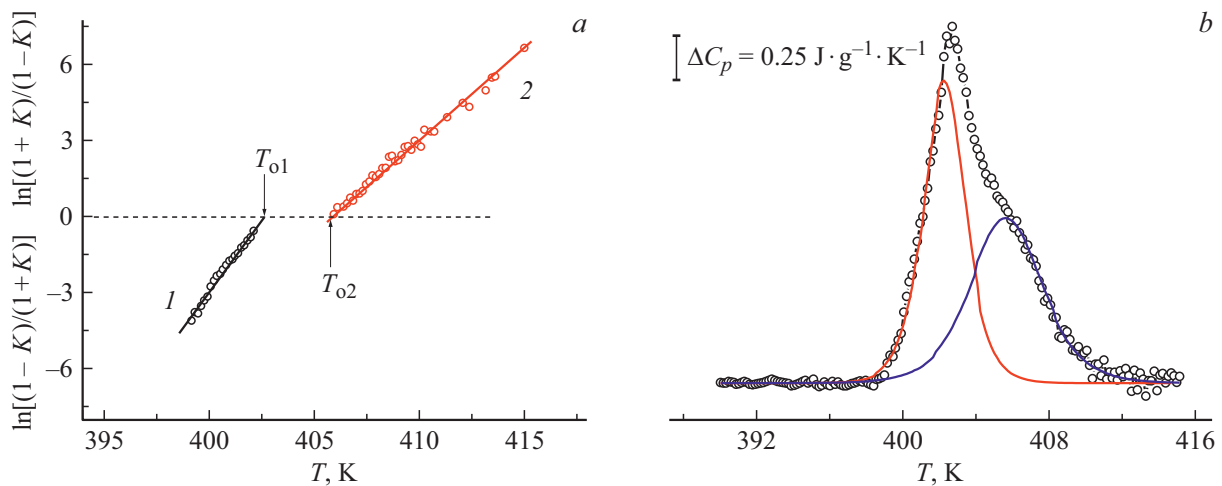


Рис. 3. Разложение несимметричного пика теплоемкости твердофазного перехода на два симметричных пика Λ-образной формы для образца № 4. (а) — зависимости, рассчитанные по соотношениям (2) и (3), кружки — экспериментальные данные, линии — результат расчета. (б) — эндотермические пики теплоемкости, кружки — экспериментальные данные, тонкие линии — результат расчета по зависимости (1).

Суммарные значения энтальпии (ΔH_{Σ}) для всех исследованных образцов представлены в таблице.

Наличие гистерезиса позволяет на основании данных ДСК отнести этот переход к твердофазному переходу первого рода, а конечный температурный интервал и симметричная Λ-образная форма пика теплоемкости для образца № 1 позволяют классифицировать его как размытый фазовый переход первого рода [9,10]. Форма эндотермического пика для образца № 3 указывает на сложную структуру перехода и представляет интерес для подробного анализа.

Анализ формы пиков теплоемкости проводился на основе теории самосогласованного поля применительно к Λ-образным размытым переходам первого рода. В размытых переходах изменение фазового состояния происходит в пределах определенного температурного интервала. Образование зародышей-доменов новой фазы 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 [11].

Температурная зависимость теплоемкости при размытом фазовом переходе имеет следующий вид:

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

где T_0 — температура фазового перехода; ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$; B — атермический параметр [12]. Вводя обозначения $P(T) = \Delta C_p(T)/\Delta C_m$ и $K = [1 - P(T)]^{1/2}$, уравнение (1)

можно представить в виде линейных зависимостей от температуры

$$\ln[(1 - K)/(1 + K)] = B(T - T_0)/T_0 \quad (2)$$

для высокотемпературного плеча пика, и

$$\ln[(1 + K)/(1 - K)] = B(T - T_0)/T_0 \quad (3)$$

для низкотемпературного плеча. Согласно соотношениям (2) и (3) наклон этих линейных зависимостей определяется параметром B . В случае, если форма пика теплоемкости несимметрична или не описывается соотношением (1), это сразу же проявится на линейных зависимостях $\ln[f(K)] = f(T)$. Наличие асимметрии пика, обусловленное наложением двух симметричных пиков, приведет к смещению друг относительно друга по температурной шкале прямолинейных зависимостей на величину, равную разнице между температурами максимумов этих двух пиков. В этом случае есть все основания провести разложение сложного пика на два составляющих симметричных пика.

На рис. 3, а для примера представлены зависимости, рассчитанные по соотношениям (2) и (3), применительно к восходящему (кривая 1) и нисходящему (кривая 2) участкам пика для образца № 4. Видно, что в этих координатах зависимости представляют собой прямые линии. По наклону этих зависимостей, в соответствии с соотношениями (2) и (3), были определены параметры B , а по точке пересечения с осью абсцисс — T_{01} и T_{02} . Это дает возможность воспользоваться соотношением (1) для построения двух симметричных Λ-образных пиков (рис. 3, б). Амплитуды этих пиков, т.е. величины ΔC_{m1} и ΔC_{m2} , определялись из условия равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий двух расчетных симметричных пиков ($\Delta H_{\Sigma} = q_{01} + q_{02}$).

Параметры, использованные для расчета пиков теплоемкости по соотношению (1)

№ образца	T_{o1}	T_{o2}	B	ΔC_m	q_{o1}	q_{o2}	ΔH_Σ
	К			J/gK	J/g	J/g	J/g
1	404.5		1000	2.2	4.1		45.1
		406.3	500	12.0		41.0	
2	403.5		1000	3.0	4.8		21.0
		409.4	200	2.0		16.2	
3	404.2		1200	1.2	1.6		8.8
		406.1	500	2.3		7.2	
4	403.0		500	1.5	4.4		8.5
		406.4	300	0.8		4.1	

Параметры расчета составляющих пиков для всех образцов приведены в таблице.

На рис. 4 показаны экспериментальные и рассчитанные по соотношению (1) зависимости теплоемкости от температуры для образцов исходного поликристаллического KNO_3 (кривая 1) и нанокompозитов на основе KNO_3 (кривые 2–4). Из рисунка видно, что общим для всех образцов является наличие дублета — двух пиков с разной интенсивностью с температурами максимумов T_{o1} и T_{o2} , различающиеся на 2–5 К. Природа более высокотемпературного пика в дублете связана с

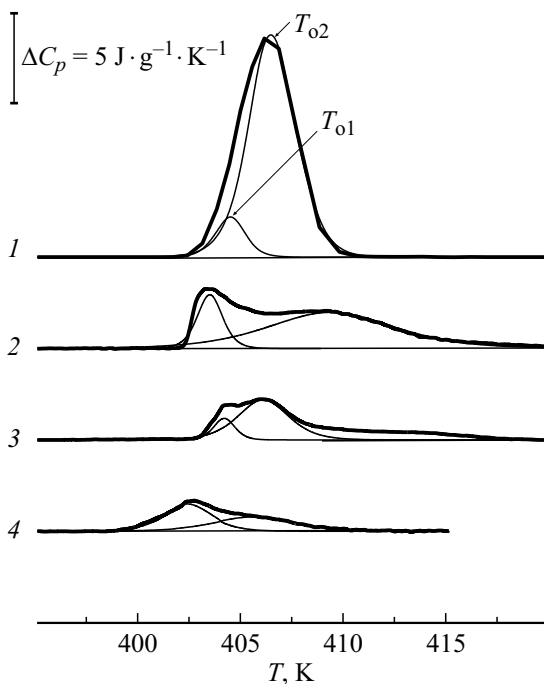


Рис. 4. Кривые ДСК, полученные при нагревании образцов № 1–4 (жирные линии 1–4 соответственно). Тонкие линии — результат расчета теплоемкости по соотношению (1).

фазовым переходом в конечную β -фазу. То есть пик с температурой T_{o2} связан с фазовым переходом в объеме кристаллов KNO_3 . Поскольку имеются данные [13], которые указывают на наличие в нанокompозите при нагревании сегнетоэлектрической фазы, весьма вероятно, что низкотемпературный пик относится к переходу сегнетоэлектрической γ -фазы в тригональную кальцитоподобную структуру β -фазы. Из этого необходимо следует, что во всем температурном интервале от комнатной температуры до T_{max1} существует двухфазная структура, состоящая из γ - и α -фазы. 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 KNO_3 , чем меньше размер пор [2]. На это указывает и наблюдаемое в данной работе существенное увеличение энтальпии в нанокompозите в сравнении с энтальпией поликристаллического KNO_3 для низкотемпературного пика, которое можно представить в виде зависимости относительной доли энтальпии низкотемпературного пика в дублете от размера поры $q_{o1}/(q_{o1} + q_{o2}) = F(R)$. При этом уменьшение R сопровождается ростом $F(R)$.

Подобная зависимость наблюдается при сравнении объемных долей приповерхностного слоя с объемом частицы при вариации размеров частиц. Действительно, для таких частиц доля атомов, находящихся в объеме V_1 тонкого поверхностного слоя, в сравнении с объемом микрочастицы $V_\Sigma = V_1 + V_2$, где V_2 — объем сердцевинки микрочастицы, заметно возрастает. Объемную долю поверхностного слоя можно оценить по формуле

$$V_1/(V_1 + V_2) = 1 - [1 - b/R]^3, \quad (4)$$

где b — толщина поверхностного слоя, а R — характерный размер частицы. Если принять, что энтальпии переходов в поверхностном слое и объеме микрочастицы равны, то соотношение (4) приобретает вид

$$F(R) = q_{o1}/(q_{o1} + q_{o2}) = 1 - [1 - b/R]^3. \quad (5)$$

На рис. 5, помимо экспериментальных точек, представлена в виде кривой зависимость (5) со значением параметра $b = 3 \text{ \AA}$. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на эту зависимость. При этом с уменьшением размера зерна объемная доля поверхностного слоя увеличивается. При значениях $R = 80\text{--}90 \text{ \AA}$ зависимость $F(R)$ пересекает уровень, отвечающий значениям R для поликристаллического KNO_3 .

Можно предположить, что в исходном поликристаллическом KNO_3 также существует структура, состоящая из наноразмерных ($R = 80\text{--}90 \text{ \AA}$) кристаллов, разделенных неупорядоченными межкристаллическими областями, либо структура, состоящая из т.н. областей когерентного рассеяния (ОКР), разделенных более неупо-

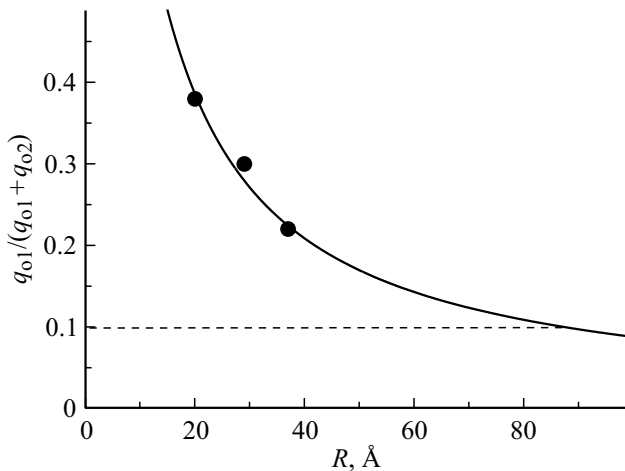


Рис. 5. Зависимость относительной доли энтальпии низкотемпературного пика в дублете от размера поры.

рядоченными поверхностями. Для подтверждения выказанного предположения необходимы дополнительные рентгеновские исследования.

В настоящей работе не выяснен вопрос о типе решетки в поверхностном слое. Известно, что в поверхностном слое малых кристаллических образований возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки. Если предположить, что тип решетки в поверхностном слое соответствует типу решетки III, которая наблюдается при охлаждении, то нитрат калия в ограниченной геометрии в диапазоне размеров кристаллитов менее $5\text{--}10\text{ \AA}$ будет весь обладать свойствами сегнетоэлектрика. В случае подтверждения изложенных в данной работе результатов можно получить материал с сегнетоэлектрическими свойствами в регулируемом в зависимости от размера нанопор диапазоне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев. ФТГ **55**, 2439 (2013).
- [2] Ferroelectrics — Material Aspect. / Ed. M. Lallart.-Pablisher. In Tech (2011). 518 p.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth., J. Am. Chem. Soc. **114**, 10834 (1992).
- [4] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 555 с.
- [5] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, М. (1971). 476 с.
- [6] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao. J. Thermal Anal. Calorimetry **6**, 613 (1974)
- [7] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [8] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 253 p.
- [9] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 260 с.
- [10] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [11] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 324 с.
- [12] Г.А. Малыгин. ФТГ **43**, 1911 (2001).
- [13] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. ФТГ **54**, 594 (2012).

Редактор К.В. Емцев