

12,13,11

Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41

© С.В. Барышников¹, Е.В. Чарная², А.Ю. Милинский¹, Ю.А. Шацкая¹, D. Michel³

¹ Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Leipzig, Germany

E-mail: svbar2003@list.ru, charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2011 г.)

Изучены температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости, амплитуды третьей гармоники и теплоемкости для заполненных KNO_3 нанопористых матриц МСМ-41 с размером каналов-пор 3.7 и 2.6 nm в сравнении с объемным нитратом калия. Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения в интервале от комнатной температуры до 463 К. Наблюдались аномалии, соответствующие структурным фазовым переходам. Обнаружено значительное расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы III нитрата калия при охлаждении, которое возрастало с уменьшением размера пор. Показано, что для наноконструктов с нитратом калия сегнетоэлектрическая фаза может возникать и при нагреве. Продемонстрирована эффективность наблюдения генерации третьей гармоники для исследования наноконструктов с сегнетоэлектрической фазой.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению наноконструктивных материалов, представляющих собой нанопористые матрицы, заполненные различными веществами. Свойства и структура малых частиц в порах могут значительно изменяться по сравнению со свойствами объемных веществ за счет размерных эффектов, взаимодействия со стенками пор и межчастичного взаимодействия. Это существенно сказывается на характеристиках таких наноконструктов. Полярные свойства наноконструктивных структур на основе пористых матриц изучены сравнительно мало. Наибольшее число публикаций посвящено исследованиям малых частиц нитрита натрия в порах синтетических опалов, пористых стекол и молекулярных сит МСМ-41 и SBA-15 (см. [1–7] и ссылки в них). Имеется несколько работ [8–12], посвященных исследованию сегнетовой соли и триглицинсульфата в пористых пленках Al_2O_3 и молекулярных ситах.

Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы в наноконструктах с частицами KNO_3 наблюдалось в тонких пленках [13], пористых стеклах [14,15] и матрицах МСМ-41 [16]. Размерные эффекты в наноконструктах с $\text{K}_{1-x}\text{Ag}_x\text{NO}_3$ и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$ исследовались в [17,18]. Во всех случаях для наноструктурированного чистого нитрата калия и смесей на его основе сообщалось о расширении температурного интервала существования сегнетофазы. Согласно работе [15], где проводились исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии KNO_3 в пористых стеклах при охлаждении было обнаружено

расширение сегнетофазы III от 15 К в объемном образце до ~ 20 и 37 К для образцов с размером пор 160 и 23 nm соответственно.

В настоящей работе приводятся результаты исследования методами нелинейной и линейной диэлектрической спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии наноконструктов на основе KNO_3 , введенного в матрицы МСМ-41 с размером пор 3.7 и 2.6 nm, в сравнении с объемным нитратом калия. Целью работы является получение данных о расширении области существования сегнетофазы в наноконструктивных материалах и изменении условий ее возникновения, а также демонстрация эффективности наблюдения генерации третьей гармоники при приложении переменного электрического поля для изучения полярных свойств наноконструктов.

2. Образцы и методика эксперимента

Объемный нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pmcn$) [19]. Эту фазу часто обозначают как фаза II. При нагреве образца около 401 К происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении при атмосферном давлении фаза I может перейти в промежуточную фазу III с пространственной симметрией $R3m$, и только при более низких температурах происходит переход из фазы III в стабильную при комнатной температуре фазу II. Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т.е. их симметрии не

подчиняются соотношению группа-подгруппа. Фаза III является сегнетоэлектрической со спонтанной поляризацией вдоль оси c . Спонтанная поляризация составляет около $8-10 \mu C/cm^2$ при температуре 393 К [19]. Было обнаружено, что температурный диапазон существования сегнетоэлектрического состояния в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [20,21] и при предварительном прогреве образца до 473 К для первого цикла нагрев-охлаждение составляет около 24 К.

В качестве пористых матриц использовались силикатные мезопористые матрицы МСМ-41 с размером каналов-пор 3.7 и 2.6 nm. Размер пор определялся технологией приготовления МСМ-41 и контролировался методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота. Эти материалы имеют регулярную гексагональную упаковку каналов типа пчелиных сот с толщиной стенок порядка 0.6–0.8 nm. Стенки пор МСМ-41 имеют аморфную структуру, но на больших масштабах МСМ-41 обладает дальним порядком, проявляющимся в наличии в спектрах порошковой дифракции рентгеновских лучей узких пиков в области малых брэгговских углов. Матрица МСМ-41 стабильна при нагревании, по крайней мере до 870 К.

Заполнение пор проводилось из насыщенного водного раствора KNO_3 . Частицы МСМ-41 засыпались в раствор так, чтобы весь раствор проник в поры. После этого смесь высушивалась при температуре около 420 К, и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Из полученных порошков при давлении $6000-7000 \text{ kg/cm}^2$ прессовались образцы в виде таблеток диаметром около 1 см и толщиной 1.2 mm. Для сравнения использовались поликристаллические образцы KNO_3 тех же размеров.

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся цифровой измеритель импеданса E7-12 на частоте 1 MHz. В качестве электродов использовалась In-Ga-паста. Измерения проводились при скорости нагрева и охлаждения около 2 K/min в температурном интервале, охватывающем фазовые переходы в KNO_3 . Температура фиксировалась электронным термометром Center 340 с хромель-алюмелевой термопарой. Температурная стабилизация была не хуже 0.1 К. Перед измерениями для удаления адсорбированной воды образцы в течение 30 min прогревались при температуре 420 К.

Установка для температурных исследований амплитуды высших гармоник включала в себя синусоидальный генератор с рабочей частотой 2 kHz. Сигнал с резистора, включенного последовательно с образцом, подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab.

В сегнетоэлектриках при приложении электрического поля E , много меньшего, чем коэрцитивное, переключение поляризации не имеет места, и электрическое

смещение D разлагается как степенной ряд по E

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n \\ = P_s + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 \dots, \quad (1)$$

где P_s — спонтанная поляризация, коэффициент ε_1 обозначает линейную диэлектрическую проницаемость, а ε_2 и ε_3 — диэлектрические проницаемости второго и третьего порядков соответственно. В сегнетоэлектрических материалах нелинейными членами нельзя пренебречь даже в относительно низком электрическом поле.

В результате нелинейной зависимости D от E при приложении к образцу электрического поля, меняющегося по закону $E = E_0 \cos(\omega t)$, в токе через резистор будут присутствовать высшие гармоники на частотах $2\omega, 3\omega \dots$, амплитуды которых будут определяться $\varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ соответственно. В настоящей работе исследовалась генерация третьей гармоники. В качестве величины, характеризующей интенсивность генерации гармоники, использовалось отношение амплитуды напряжения на резисторе к амплитуде подаваемого на образец напряжения — коэффициент генерации третьей гармоники γ . Напряженность поля на образце составляла 40–60 V/cm.

Измерение теплоемкости проводилось методом сканирующей калориметрии с разрешением порядка $5 \mu W$. Скорость нагрева-охлаждения составляла 2 K/min. Измерения осуществлялись в автоматическом режиме с записью на компьютер с интервалом в 1 s. Температура образца фиксировалась с точностью 0.1 К.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Измерения линейной диэлектрической проницаемости. Температурный ход линейной диэлектрической проницаемости для поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в порах МСМ-41 показан на рис. 1. Образцы нагревались от комнатной температуры до 463 К и затем охлаждались. Как известно, после прогрева до этой температуры сегнетоэлектрическая фаза формируется в объемном нитрите калия [20,21]. Из рис. 1 видно, что у нанокomпозитов с нитратом калия диэлектрическая проницаемость значительно превышает проницаемость поликристаллических образцов KNO_3 и растет с уменьшением размеров пор. Данное поведение, по-видимому, связано с присутствием максвелл-вагнеровских поляризационных процессов. Ступеньки на температурных зависимостях проницаемости при нагреве соответствуют переходу между фазами II и I. Наблюдаемый гистерезис между кривыми, полученными при нагреве и охлаждении, обусловлен первым родом фазового перехода. На зависимостях $\varepsilon_1(T)$, полученных в процессе охлаждения всех трех образцов, видны двойные ступеньки, которые объясняются формированием промежуточной сегнетоэлектрической

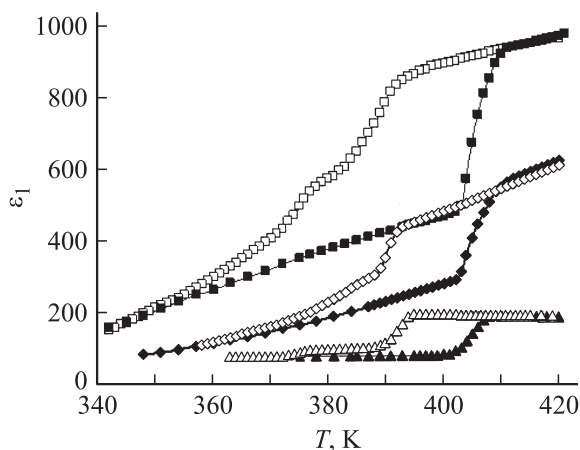


Рис. 1. Температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости для поликристаллического KNO_3 (треугольники) и нанокompозитов с KNO_3 в порах MCM-41 размером 3.7 (ромбы) и 2.6 нм (квадраты), полученные на частоте 1 МГц. Темные и светлые символы — нагрев и охлаждение соответственно. Значения проницаемости для объемного KNO_3 умножены на 10. Сплошные линии проведены для наглядности.

фазы [19]. Температура, при которой сливаются кривые, полученные при нагреве и охлаждении, соответствует окончанию структурного перехода $\text{III} \rightarrow \text{II}$. Для KNO_3 в порах MCM-41 происходит заметное уширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с поликристаллическим KNO_3 , причем тем большее, чем меньше размер пор. Однако форма кривых $\varepsilon_1(T)$ для нанокompозитов сглаживается, что не позволяет точно определить температурный интервал существования сегнетофазы по измерениям линейной диэлектрической проницаемости.

Поскольку, как уже отмечалось, поведение нитрата калия при повторных циклах нагрев-охлаждение зависит от тепловой предистории, на рис. 1 представлены данные для первого цикла.

3.2. Калориметрические измерения. Результаты изучения поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в MCM-41 методом сканирующей калориметрии при охлаждении после первого прогрева образцов до температуры 463 К приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, пики теплоемкости для поликристаллического образца соответствуют температурам фазового перехода, известным по литературным данным и данным диэлектрических измерений на рис. 1. Размер пор слабо влияет на температуру фазового перехода $\text{I} \rightarrow \text{III}$ и в значительно большей степени сказывается на переходе $\text{III} \rightarrow \text{II}$, приводя к понижению температуры перехода и его размытию. Следует отметить, что при каждом последующем прогреве пик теплоемкости, наблюдаемый при переходе $\text{III} \rightarrow \text{II}$ для всех исследованных образцов, дополнительно несколько смещался в область низких температур.

Отметим также, что по данным калориметрии температура фазового перехода $\text{II} \rightarrow \text{I}$ при нагревании составляла 404 К для объемного образца. Для образцов с порами 3.7 и 2.6 нм эта температура незначительно увеличивалась (до 405.6 и 406.1 К соответственно), что коррелирует с данными для $\varepsilon_1(T)$.

3.3. Генерация третьей гармоники. Результаты исследования генерации третьей гармоники при охлаждении образцов от температуры 463 К после первого нагрева приведены на рис. 3. В температурной области, в которой согласно данным по линейной проницаемости возникает сегнетоэлектрическая фаза, наблюдается резкий рост коэффициента генерации третьей гармоники γ . Подчеркнем, что при нагреве во всей исследованной температурной области коэффициент генерации γ изменялся незначительно.

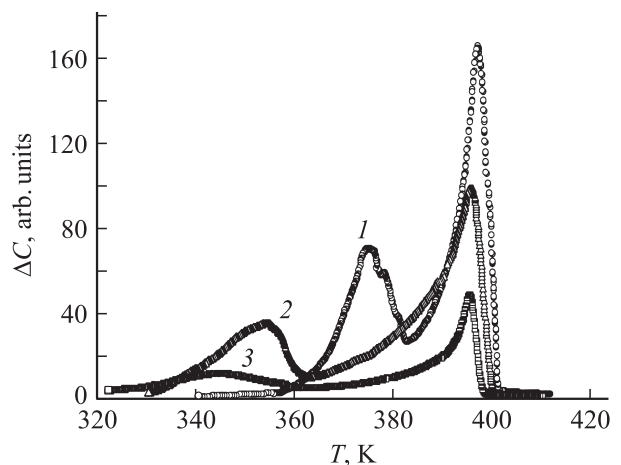


Рис. 2. Относительные изменения теплоемкости ΔC для поликристаллического нитрата калия (1) и нитрата калия в порах MCM-41 размером 3.7 (2) и 2.6 нм (3) при охлаждении от 463 К.

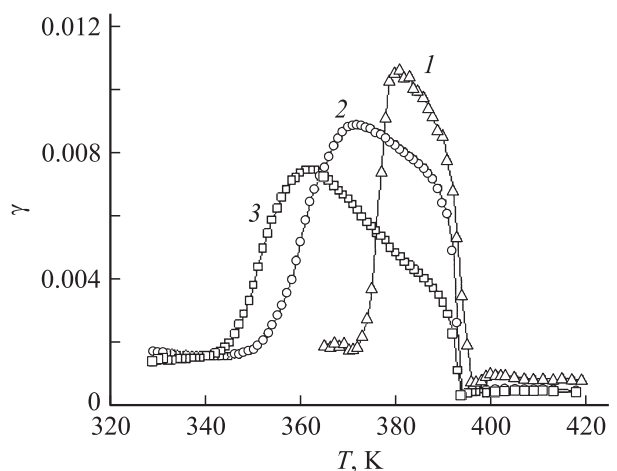


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента генерации третьей гармоники γ , полученные в режиме охлаждения от 463 К, для поликристаллического KNO_3 (1) и KNO_3 в порах MCM-41 размером 3.7 (2) и 2.6 нм (3). Сплошные линии проведены для наглядности.

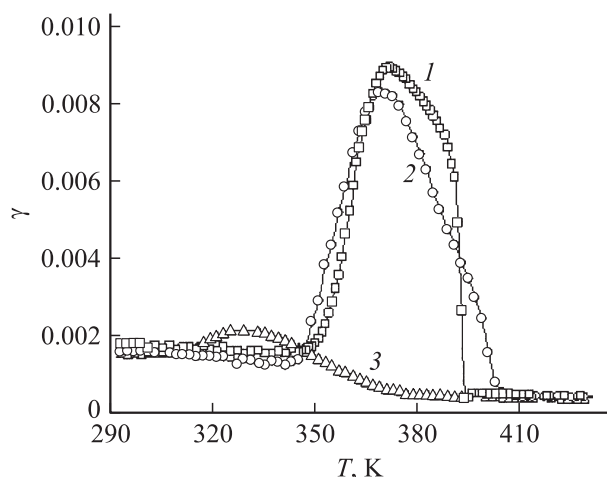


Рис. 4. Зависимость коэффициента генерации третьей гармоники γ от температуры для KNO_3 в порах размером 3.7 nm. 1 — охлаждение от 463 K, 2 — нагрев до 415 K через час после охлаждения, 3 — нагрев через неделю. Сплошные линии проведены для наглядности.

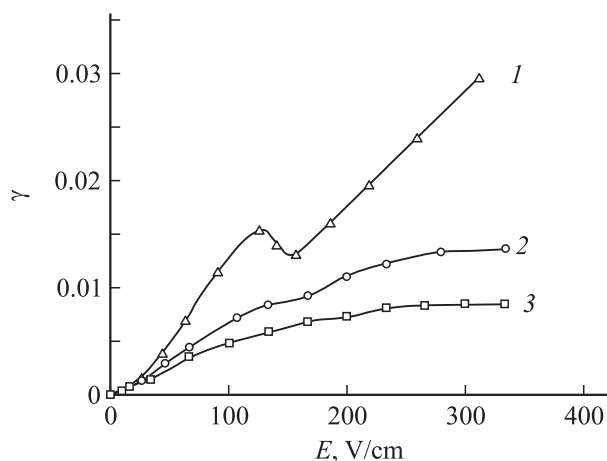


Рис. 5. Полевая зависимость коэффициента генерации третьей гармоники γ при $T = 388$ K для поликристаллического KNO_3 (1) и нанокompозита с KNO_3 в MCM-41 с размером пор 3.7 (2) и 2.6 nm (3). Сплошные линии приведены для наглядности.

Из рис. 3 видно, что для образцов MCM-41 с внедренным нитратом калия происходит существенное уширение температурного интервала роста амплитуды третьей гармоники, наблюдаемого при охлаждении. Эта область тем больше, чем меньше размер пор.

Дополнительные исследования генерации гармоники при последовательных циклах нагрев-охлаждение выявили значительные различия между объемным нитратом калия и нитратом калия в порах молекулярных сит MCM-41. Для объемного нитрата калия при повторном нагреве температурная зависимость амплитуды генерации в целом повторяла ход $\gamma(T)$ для первого нагрева, т.е. практически не изменялась с температурой. Од-

нако для нанокompозитов наблюдался рост амплитуды третьей гармоники не только при охлаждении, но и при повторных нагревах. На рис. 4 в качестве примера показаны зависимости $\gamma(T)$ для нанокompозита с размерами пор 3.7 nm. Кривые соответствуют охлаждению от 463 K, нагреву через час после охлаждения и нагреву через неделю. Видно, что амплитуда третьей гармоники уменьшается при длительной выдержке образца при комнатной температуре.

На рис. 5 приведена полевая зависимость коэффициента γ для исследуемых образцов. Полученные зависимости свидетельствуют о снижении коэффициента генерации гармоники при уменьшении размера пор. Имеющийся максимум коэффициента $\gamma(E)$ для объемного образца соответствует условию, когда приложенное поле равно коэрцитивному.

4. Обсуждение

Применение методов нелинейной диэлектрической спектроскопии, в частности генерации третьей гармоники, для изучения сегнетоэлектрических материалов обусловлено возрастанием нелинейности вследствие сегнетоэлектрического фазового перехода [22]. Из уравнения (1) следует, что проницаемость третьего порядка может быть записана как

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{12} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial P^2} \chi, \quad (2)$$

где χ — линейная восприимчивость. Выражение для ε_3 было впервые получено в [22] для собственных сегнетоэлектриков, имеющих фазовый переход второго или первого рода. Однако KNO_3 является несобственным сегнетоэлектриком и для него соотношения, выведенные в [22], не могут быть применены. В несобственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация появляется в результате нелинейного взаимодействия с первичным параметром порядка и линейная диэлектрическая восприимчивость испытывает только скачкообразное изменение [23]. Для такого случая в работе [16] было предложено следующее выражение для нелинейной проницаемости ε_3 :

$$\varepsilon_3 = -b\chi^4 + 18b^2P_s\chi^5. \quad (3)$$

Здесь коэффициент b не имеет критической зависимости от температуры. Из формулы (3) видно, что проницаемость третьего порядка значительно возрастает в полярной фазе за счет возникновения спонтанной поляризации. Отметим, что в отличие от случая собственных сегнетоэлектриков ε_3 не возрастает в парафазе при приближении к температуре перехода, так как χ не подчиняется закону Кюри. Таким образом, исследование температурной зависимости генерации третьей гармоники является прямым методом регистрации сегнетоэлектрического состояния, что особенно удобно для материалов в ограниченной геометрии.

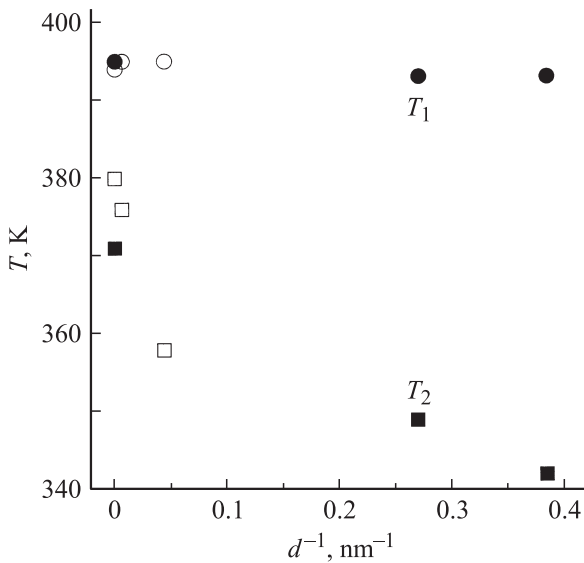


Рис. 6. Зависимость верхней T_1 (темные кружки) и нижней T_2 (темные квадраты) границ существования сегнетоэлектрической фазы от обратного размера пор, полученные при охлаждении исследованных образцов. Светлыми символами показаны аналогичные данные из работы [15].

Согласно результатам исследования генерации третьей гармоники, приведенным на рис. 3 и 4 и описанным в подразделе 3.3, сегнетоэлектрическая фаза в объемном нитрате калия возникает только при охлаждении в полном соответствии с известными литературными данными [20,21]. Температурный интервал ее существования составляет примерно 24 К. Это согласуется с наличием второй ступеньки на температурной зависимости линейной проницаемости (рис. 1) и двух максимумов на температурной зависимости теплоемкости (рис. 2).

Полярное состояние в нанокompозитах с нитратом калия существует в значительно более широком интервале температур, сохраняясь при охлаждении примерно до 349 и 342 К для образцов с порами 3.7 и 2.6 nm соответственно. Этим данным также соответствуют дополнительные ступеньки на температурной зависимости линейной проницаемости и два пика теплоемкости. Причем температуры фазовых переходов по данным для линейной и нелинейной диэлектрической проницаемости и теплоемкости достаточно хорошо согласуются друг с другом.

Для иллюстрации влияния размера пор d на температурный интервал существования сегнетоэлектричества на рис. 6 представлены зависимости температур верхней T_1 и нижней T_2 границ области аномального роста амплитуды для третьей гармоники при охлаждении от d^{-1} , на которых объемному образцу соответствует $d^{-1} = 0$. Для нанокompозитов с порами 3.7 и 2.6 nm полярная фаза расширяется до 44 и 50 К соответственно. Если сравнить эти результаты с данными, полученными в работе [15] для нитрата натрия в пористых стеклах с большими на порядок порами (также показанными на

рис. 6), то можно видеть, что уширение области сегнетоэлектричества увеличивается с уменьшением размера пор. Ранее сохранение спонтанной поляризации вплоть до комнатной температуры наблюдалось для тонких пленок нитрата калия [13] и для твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_3$ [18].

Следует подчеркнуть, что, согласно рис. 4, для нанокompозитов сегнетоэлектрическая фаза появляется также и при нагревании, если промежуток времени между последовательными циклами нагрев-охлаждение не превышает двух недель.

Отметим, что монотонный характер зависимости эффективности генерации третьей гармоники от амплитуды приложенного переменного поля для нанокompозиционных материалов (рис. 5) может быть связан как с повышением значения коэрцитивного поля, так и с размытием минимума, явно выраженного для поликристаллического образца, из-за разброса значений коэрцитивного поля в отдельных наночастицах нитрата калия.

5. Заключение

Совместный анализ данных линейных и нелинейных диэлектрических измерений и теплоемкости позволил выявить согласованную картину структурных фазовых переходов для нанокompозитов с нитратом калия в сравнении с переходами в объемном поликристаллическом образце. Для первого цикла нагрев-охлаждение последовательность фазовых переходов в нанокompозитах такая же, как и в объемном нитрате калия, но условия ограниченной геометрии приводят к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы. При определенных условиях сегнетофаза в нанокompозитах возникает не только при охлаждении, но и при нагреве. Полученные результаты также свидетельствуют о применимости метода генерации третьей гармоники для контроля полярных свойств нанокompозиционных материалов.

Список литературы

- [1] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. J. Phys.: Cond. Matter **8**, L 203 (1996).
- [2] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabezhnov, S.B. Vakhruhev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. Phys. Rev. Lett. **89**, 175 503 (2002).
- [3] S.B. Vakhruhev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. Phys. Rev. B **70**, 132 102 (2004).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Tien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. ФТТ **48**, 551 (2006).
- [5] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann. Ferroelectrics **363**, 177 (2008).
- [6] 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).
- [7] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, С. Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ **49**, 751 (2007).

- [8] T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161 120 (2007).
- [9] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 215 205 (2008).
- [10] О.В. Рогазинская, С.Д. Миловидова, А.С. Сидоркин, В.В. Чернышев, Н.Г. Бабичева. *ФТТ* **51**, 1430 (2009).
- [11] D. Yadlovker, S. Berger. *Phys. Rev. B* **71**, 184 112 (2005).
- [12] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel, C. Tien. *ФТТ* **53**, 1146 (2011).
- [13] J.F. Scott, C.A. Araujo. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [14] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 4457 (2007).
- [15] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski. *Ferroelectrics* **402**, 60 (2010).
- [16] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. *Physica B* **405**, 3299 (2010).
- [17] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, C. Tien, D. Michel. *ФТТ* **52**, 365 (2010).
- [18] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, Cheng C. Tien, D. Michel. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 325 902 (2009).
- [19] A. Chen, A. Chernow. *Phys. Rev.* **154**, 493 (1967).
- [20] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao. *J. Thermal Analys. Calorimetry* **6**, 613 (1974).
- [21] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. *Acta Cryst. B* **32**, 1968 (1976).
- [22] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).
- [23] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*. Наука, М. (1984). 245 с.