

06,07

Стабилизация полярной фазы нитрата калия, внедренного в нанопористую матрицу титаната бария

© С.В. Барышников, А.Ю. Милинский

Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2024 г.

Принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Получены температурные зависимости линейных и нелинейных диэлектрических свойств нанокompозита на основе пористой керамики титаната бария BaTiO_3 с внедренным нитратом калия KNO_3 . Обнаружено, что для нитрата калия, внедренного в поры, наблюдается стабилизация сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре. Стабилизация полярной фазы KNO_3 объясняется наличием значительных электрических полей в порах керамики.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, нитрат калия, углеродные нанотрубки, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58080.98

1. Введение

Нанопористые материалы, такие как мезопористые силикатные матрицы MCM-41, SBA-15, пористые стекла, искусственные опалы, пленки оксида алюминия широко используются в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным свойствам [1–3]. На основе перечисленных материалов создают композитные структуры, которые представляют интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Это связано с возможностью точной настройки размеров и пространственной конфигурации инкапсулированных частиц путем варьирования геометрии и структуры пор. Такой подход позволяет создавать материалы с желаемыми характеристиками.

Композиты, основанные на матрицах, заполненных различными веществами, включая металлы, полупроводники, суперионные проводники, жидкие кристаллы и другие, активно изучаются в последнее время, открывая новые перспективы для разработки материалов с определенными функциональными свойствами [4]. Особое внимание уделяется исследованию свойства матричных нанокompозитов на основе сегнетоэлектриков и их смесей: NaNO_2 [5], KNO_3 [6–8], DIPAB [9], $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ [10].

В настоящей работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$, представляющего собой нанопористую керамику титаната бария, заполненного сегнетоэлектриком KNO_3 . Уникальность используемой в данной работе нанопористой керамики заключается в том, что она является полярной, в отличие от пористых стекол и опалов. В этой связи внутри пор при температурах ниже точки Кюри формируются значительные электрические поля.

2. Образцы и методика эксперимента

При атмосферном давлении нитрат калия KNO_3 в зависимости от температуры может обладать тремя различными структурами, одна из которых сегнетоэлектрическая. При комнатной температуре структура KNO_3 ромбическая с пространственной группой $R\bar{m}cn$ (фаза II) [11]. При повышении температуры до 128°C кристаллы нитрата калия испытывают фазовый переход в фазу I ($R\bar{3}m$). Далее при охлаждении от 180°C фаза I при температуре 124°C превращается в полярную фазу III ($R3m$) и лишь при более низких температурах около $105\text{--}100^\circ\text{C}$ происходит переход из фазы III в устойчивую при комнатной температуре фазу II. Максимальное значение спонтанной поляризации P_s в фазе III составляет $8\text{--}10\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [11]. Известно, что температурный диапазон существования сегнетоэлектричества в нитрате калия определяется тепловой предысторией и скоростью охлаждения [12,13]. Актуальной задачей является определение условий, при которых сегнетоэлектрическая структура KNO_3 остаётся стабильной при комнатной температуре и даже ниже. Ранее сообщалось о расширении области стабильности полярной фазы путем создания на основе KNO_3 композитов и твердых растворов [14,15].

Титанат бария BaTiO_3 — классический сегнетоэлектрик с несколькими равнозначными направлениями P_s [16]. Выше $T_0 \approx 120^\circ\text{C}$ титанат бария обладает кубической структурой типа перовскита ($Pm\bar{3}m$). Ниже $\approx 120^\circ\text{C}$ структура меняется на тетрагональную ($P4mm$) и возникает спонтанная поляризация P_s , равная $18\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Далее P_s увеличивается до $26\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ при охлаждении до комнатной температуры. При дальнейшем понижении температуры кристаллы BaTiO_3 около 5°C переходят в ромбическую фазу.

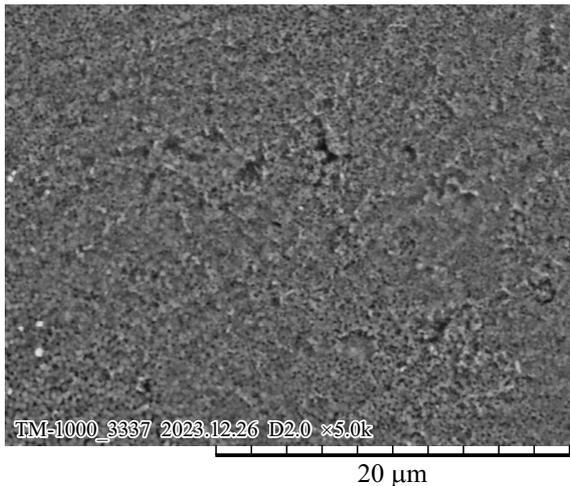


Рис. 1. Электронная фотография поверхности керамики BaTiO₃.

Известно, что при уменьшении частиц BaTiO₃ до наноразмеров за счет увеличения активной поверхности повышается химическая активность, и, как следствие, понижается температура, достаточная для спекания керамики [17]. Для получения пористой керамики нами использовались нанопорошки BaTiO₃ от компании Mann Grain Nano Technology Co., Ltd. (КНР) со средним размером частиц 50 nm. Прессование заготовок производилось при давлении (20 Pa) 500 kg · cm⁻². В качестве добавки использовалась суспензия из полистироловых шариков с диаметром 100 nm производства компании Rigor Science Co., Ltd. (КНР). После прессования заготовки имели диаметр 10 mm и толщину 1.5 mm. При температуре спекания 1000°C керамика имеет пористую структуру. Пористость, определенная из плотности керамики, составляет 15%. Электронная фотография керамики показана на рис. 1. Средний диаметр нанопор составляет около 150 nm.

Для получения нанокомпозитов BaTiO₃/KNO₃ пористая керамика титаната бария помещалась в насыщенный водный раствор нитрата калия, имеющий температуру 100°C. Затем раствор медленно охлаждался до комнатной температуры и выдерживался до полного испарения воды. Для увеличения степени заполнения пор процедура повторялась. Соотношение объема матрицы к объему KNO₃, определенное по изменению массы пористой керамики, составляло ≈ 9/1. Перед измерениями полученный образец выдерживался при температуре 120°C в течение 30 минут для удаления оставшейся в порах воды.

В качестве электродов для всех исследуемых в работе образцов использовалась In–Ga эвтектика. Для исследования температурных зависимостей $\epsilon'(T)$ применялся измеритель иммитанса E7–25. Температура фиксировалась при помощи электронного термометра

АОИР ТС 6621. Исследования проводились в интервале 20–180°C со скоростью 1°C/min.

Для определения области существования полярной фазы использовался метод нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС). В нелинейном кристалле электрическую индукцию D можно разложить в ряд по степеням напряженности поля E [18]:

$$D = P_s + \frac{\partial P}{\partial E} E + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial E^2} E^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 P}{\partial E^3} E^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n P}{\partial E^n} E^n$$

$$= P_s + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 \dots \quad (1)$$

При приложении к сегнетоэлектрику электрического поля $E = E_0 \cos(\omega t)$ ток будет содержать высшие гармоники $I_{2\omega}, I_{3\omega}, I_{4\omega}, \dots$, амплитуды которых определяются нелинейными проницаемостями $\epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4 \dots$ соответственно. Согласно [19], токи соответствующих гармоник будут определяться соотношениями

$$I_{2\omega} = - \left[\omega S \frac{U_0^2}{h^2} \sin(2\omega t) \times \left\{ \chi^3 (3\beta P_s + 10\gamma P_s^3) + 15\gamma P_s \chi^5 \frac{U_0^2}{h^2} \right\} \right], \quad (3)$$

$$I_{3\omega} = 3\chi^4 \omega S \frac{U_0^3}{h^3} \cos(3\omega t) \{ \beta + 10\gamma P_s^2 \} + \frac{15}{2} \omega S \frac{U_0^5}{h^5} \gamma \chi^6 \cos(3\omega t), \quad (4)$$

$$I_{4\omega} = 15\omega S \frac{U_0^4}{h^4} \gamma P_s \chi^5 \sin(4\omega t), \quad (5)$$

где U_0 — амплитуда напряжения на образце, h — толщина образца, χ — диэлектрическая восприимчивость, β и γ — коэффициенты разложения Ландау–Гинзбурга.

Согласно соотношениям (3)–(5), величина $I_{3\omega}$ должна расти при приближении к точке Кюри в сегнетоэлектрической фазе, а затем иметь минимум в точке фазового перехода. Амплитуды гармоник пропорциональны величине спонтанной поляризации, что позволяет определять область существования сегнетоэлектрической фазы. В данной работе для описания нелинейности образцов использовались коэффициенты второй и третьей гармоник — $\gamma_{2\omega} = I_{2\omega}/I_\omega$ и $\gamma_{3\omega} = I_{3\omega}/I_\omega$ соответственно.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены температурный ход диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициента третьей гармоники, $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного нитрата калия. Максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ' составляет ≈ 20, максимальное значение $\gamma_{3\omega} = 0.06$. Полярная фаза, согласно кривой $\gamma_{3\omega}(T)$ возникает только при охлаждении в температурном интервале 122–105°C.

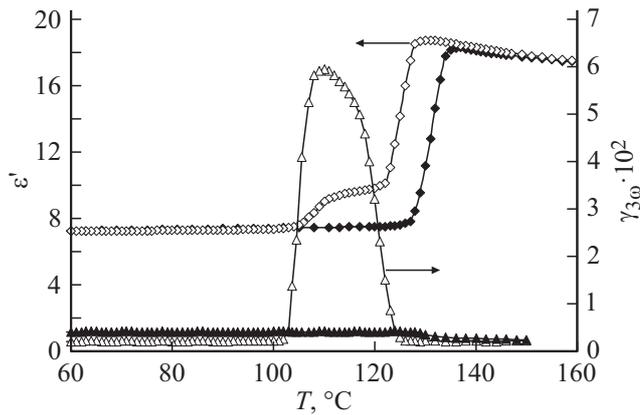


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (ромбы) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) от температуры, полученные для KNO_3 . Заполненные символы — нагрев, незаполненные — охлаждение.

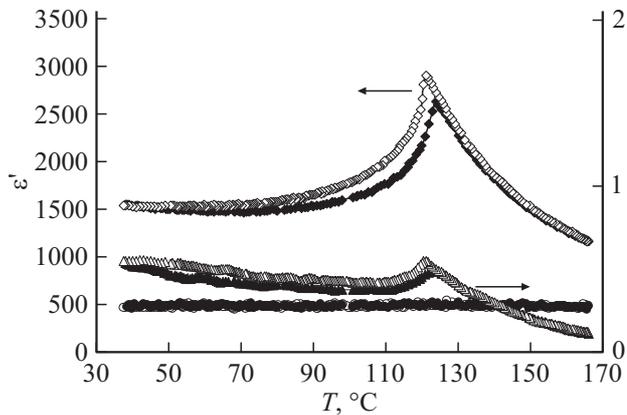


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (ромбы) и коэффициентов второй (круги) и третьей $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) гармоник от температуры, полученные для пористой керамики BaTiO_3 . Заполненные символы — нагрев, незаполненные — охлаждение.

На рис. 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициентов второй $\gamma_{2\omega}(T)$ и третьей $\gamma_{3\omega}(T)$ гармоник для пористой керамики титаната бария. Максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ' составляет около 3000, температура фазового перехода тетрагональная — кубическая фаза составляет 123°C при нагреве и 120°C при охлаждении, константа Кюри–Вейса $C = 0.9 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$. Максимальные значения коэффициентов гармоник не превышают ≈ 0.005 , что, вероятно, обусловлено снижением поляризуемости отдельных зерен керамики BaTiO_3 вследствие их малых объемов [20,21].

На рис. 4 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициентов второй и третьей гармоник для нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$. Как следует из графиков, при заполнении матрицы нитратом калия максимальное значение ее

диэлектрической проницаемости возрастает примерно на 10%. При нагреве на кривой $\epsilon'(T)$ прослеживаются две аномалии. Первая соответствует фазовому переходу керамики титаната бария при 123°C , а вторая небольшая аномалия при 130°C обусловлена фазовым переходом в нитрате калия. Кроме роста диэлектрической проницаемости происходит и увеличение $\text{tg } \delta$, который в районе фазового перехода меняется от 0.03 для пустой матрицы до 0.07 для заполненной матрицы. Согласно зависимостям $\gamma_{2\omega}(T)$ и $\gamma_{3\omega}(T)$, сегнетоэлектрическая фаза KNO_3 наблюдается как при нагреве, так и при охлаждении. Результаты повторяются даже после длительной выдержки образцов при комнатной температуре, в отличие от KNO_3 в неполярных нанопористых матрицах Al_2O_3 [22]. На рис. 5 для сравнения представлены зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного нитрата калия, матрицы титаната бария и нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$, полученные при подаче на образец поля напряженностью $350 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

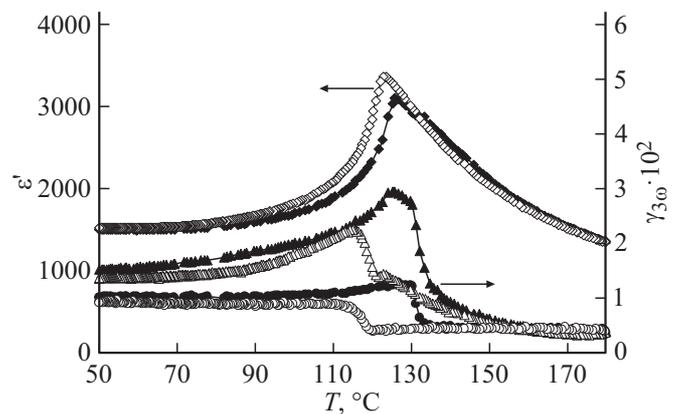


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (ромбы) и коэффициентов второй (круги) и третьей $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) гармоник от температуры, полученные для нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$. Заполненные символы — нагрев, незаполненные — охлаждение.

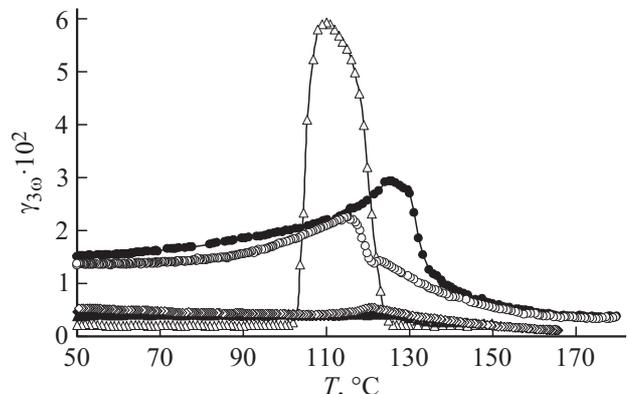


Рис. 5. Зависимости коэффициента третьей $\gamma_{3\omega}$ гармоники от температуры, полученные для KNO_3 (треугольники), керамики BaTiO_3 (ромбы) и нанокompозита $\text{BaTiO}_3/\text{KNO}_3$ (круги). Заполненные символы — нагрев, незаполненные — охлаждение.

Наличие сегнетоэлектрической фазы KNO_3 при нагревании, вероятно, связано с тем, что нанопористая керамика BaTiO_3 полярная. Так как керамика титаната бария ниже 123°C находится в сегнетоэлектрическом состоянии, на наночастицы нитрата калия воздействует электрическое поле. Для описания фазовых переходов в KNO_3 в рамках теории Ландау–Гинзбурга в разложении плотности свободной энергии F необходимо учесть электрические взаимодействия между частицами BaTiO_3 и KNO_3 ΔF_1 . В модели, описывающей последовательность двух фазовых переходов в кристаллах KNO_3 , вводятся два параметра порядка η_1 и η_2 [23,24]:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha'_1 \eta_1^2 + \frac{1}{4} \beta'_1 \eta_1^4 + \frac{1}{6} \gamma'_1 \eta_1^6 + \frac{1}{2} \alpha'_2 \eta_2^2 + \frac{1}{4} \beta'_2 \eta_2^4 + \frac{1}{6} \gamma'_2 \eta_2^6 + a \eta_1 \eta_2 E - a E^2, \quad (6)$$

где E — напряженность электрического поля, T_{c1} и T_{c2} — температуры Кюри верхнего и нижнего фазовых переходов KNO_3 соответственно, $\alpha'_1 = \alpha_1(T - T_{c1})$, $\alpha'_2 = \alpha_1(T - T_{c2})$, остальные коэффициенты считаются постоянными, не зависящими от температуры. Минимизация свободной энергии по отношению к параметру порядка при $E = 0$ приводит к следующим уравнениям:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_1} = \alpha'_1 \eta_1 + \beta'_1 \eta_1^3 + \gamma'_1 \eta_1^5 = 0;$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_2} = \alpha'_2 \eta_2 + \beta'_2 \eta_2^3 + \gamma'_2 \eta_2^5 = 0. \quad (7)$$

Для разных значений коэффициентов в уравнении (6) имеют место следующие решения:

$$\eta_1 = \eta_2 = 0; \quad (8)$$

$$\eta_1^2 = \eta_2^2 \neq 0; \quad (9)$$

$$\eta_1^2 = 0; \quad \eta_2^2 \neq 0, \quad (10)$$

где фаза I соответствует уравнению (8), фаза II — уравнению (10), а фаза III — уравнению (9). Спонтанная поляризация в сегнетоэлектрической фазе III определяется как

$$P_S = \frac{\partial F}{\partial E} = -a \eta_1 \eta_2. \quad (11)$$

Для описания свойств наночастиц KNO_3 в пористой, полярной матрице кроме электрических взаимодействий ΔF_1 в разложении Ландау–Гинзбурга необходимо включить дополнительное слагаемое ΔF_2 , учитывающее влияние размерных эффектов [25]. Точное решение уравнения (6) является отдельной задачей и не входит в рамки настоящей работы. Однако, согласно общим представлениям [16], электрическое поле матрицы должно способствовать стабилизации сегнетоэлектрического состояния нитрата калия в матрице.

4. Заключение

Как показали полученные результаты, для частиц KNO_3 , находящихся в нанопористой матрице из титаната бария, происходит стабилизация полярной фазы нитрата калия. Возможной причиной изменения свойств KNO_3 является существующее в порах BaTiO_3 электрическое поле, действующее на частицы внедренного вещества. Дальнейшие исследования в этом направлении могут расширить наше понимание изменения свойств сегнетоэлектриков в полярных матрицах и способствовать созданию новых передовых технологий в области электроники.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках внутреннего гранта ФГБОУ ВО БГПУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Li, Y. Zhou. *Molecules* **28**, 2013 (2023).
- [2] Y. Liu, J. Liao, L. Chang, W. Bao. *Fuel* **311**, 122537 (2022).
- [3] B. Xu, S. Li, R. Shi, H. Liu. *Sig. Transduct. Target Ther.* **8**, 435 (2023).
- [4] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych. *Mater. Res.* **12**, 1, (2009).
- [5] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.Y. Sun, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Solid State* **46**, 2301 (2004).
- [6] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz Pasek, A. Cizman, R. Poprawski. *Ferroelectrics* **402**, 60 (2010).
- [7] П.Ю. Ванина, А. Сизман, Е. Рysiakiewicz-Pasek, А. Hoser, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. *ФТТ* **60**, 439 (2018).
- [8] А.Ю. Милинский, С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, И.А. Чернечкин, Н.И. Ускова. *ФТТ* **63**, 767 (2021).
- [9] С.В. Барышников, А.Ю. Милинский, Е.В. Чарная, И.В. Егорова. *ФТТ* **61**, 273 (2019).
- [10] S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinskiy, E.V. Stukova, E.V. Charnaya, C. Tien, D. Michel. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325902 (2009).
- [11] A. Chen, F. Chernow. *Phys. Rev.* **154**, 493 (1967).
- [12] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao. *J. Thermal Anal. Calorimetry* **6**, 613 (1974).
- [13] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. *Acta Cryst.* **B 32**, 1968 (1976).
- [14] E.V. Stukova, S.V. Baryshnikov. *Inorganic Mater.: Appl. Res.* **2**, 434 (2011).
- [15] S. Shimada, T. Aoki. *Chem. Lett.* **25**, 393 (1996).
- [16] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and application of ferroelectrics and related materials*. OUP Oxford (2001). 680 p.
- [17] H. Guo, A. Baker, J. Guo, A. Clive. *ACS Nano* **10**, 10606 (2016).
- [18] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada. *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).

- [19] С.Г. Юдин, Л.М. Блинов, Н.Н. Петухова, С.П. Палто. Письма в ЖЭТФ **70**, 625 (1999).
- [20] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni. Phys. Rev. B **70**, 024107 (2004).
- [21] L. Curecheriu, S.-B. Balmus, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, A. Ianculescu, L. Mitoseriu. J. Am. Ceram. Soc. **95**, 3912 (2012).
- [22] A.Yu. Milinskii, S.V. Baryshnikov, E.V. Stukova. Nanosci. & Nanotechnology-Asia **12**, 44 (2022).
- [23] В.Л. Гинзбург. УФН **38**, 490 (1949).
- [24] В.А. Strukov, А.Р. Levanyuk. Ferroelectric Phenomena in Crystals. Springer, Germany (1998). 303 p.
- [25] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).

Редактор Т.Н. Василевская