11,12

Фазовые переходы в KNO_3, введенном в поры регулярной наноразмерной пленки MCM-41

© С.В. Барышников[1], Е.В. Чарная[2], А.Ю. Милинский[1], Ю.В. Патрушев[3]

[1] Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
[3] Институт катализа СО РАН,
Новосибирск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 22 мая 2013 г.)

Проведены сравнительные исследования фазовых переходов в нанокомпозитах, представляющих собой KNO_3, внедренный в пленки MCM-41 толщиной 10 μm на алюминиевой подложке с однонаправленными порами размером 4.0 nm, и нанокомпозитах, полученных в виде заполненных нитратом калия прессованных порошков MCM-41 с порами размером 3.7 nm. Измерялись температурные зависимости линейной диэлектрической проницаемости и амплитуды генерации третьей гармоники в режиме нагрева и охлаждения. Структурный переход из фазы II в фазу I при нагреве смещался относительно перехода в объемном KNO_3 в сторону низких температур для нитрата калия в пленке и в сторону высоких температур для нанокомпозита на основе прессованного MCM-41. Существенная разница наблюдалась также для области существования сегнетоэлектрической фазы III. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии на смещение температур фазовых переходов в условиях наноконфайнмента не только размеров и геометрии пор, но и других факторов.

Работа частично поддержана грантами Минобрнауки (№ 2.401.2011) и РФФИ.

Введение

Изучение свойств сегнетоэлектрических материалов, введенных в нанопористые матрицы, является актуальной задачей современной физики. Интерес к сегнетоэлектрическим нанокомпозитам на основе пористых матриц обусловлен прежде всего перспективами их практического применения. В заполненных матрицах формируется ансамбль наночастиц, размер и взаимное расположение которых определяются геометрией сетки пор. В качестве матриц могут, например, использоваться пористые стекла, фотонные кристаллы, молекулярные сита, цеолиты, пористый оксид алюминия. Сегнетоэлектрические свойства частиц в порах могут отличаться от свойств соответствующих объемных материалов за счет размерных эффектов, обусловленных малым размером пор. Кроме того, следует предположить, что существенное значение должны иметь взаимодействие частиц со стенками пор и между собой, а также геометрия пор. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные относятся в основном к влиянию наноконфайнмента на сегнетоэлектрические фазовые переходы (см. работы [1–11] и ссылки в них). Наблюдалось смещение температур переходов, а также в отдельных случаях появление переходов, не характерных для объемных материалов, и исчезновение переходов, имевшихся в объемном случае [4,11]. Аналогичные эффекты отмечались и в случае несегнетоэлектрических структурных фазовых переходов [9,12,13]. Однако роль различных факторов, которые обусловливают особенности фазовых переходов для частиц в порах, остается мало исследованной. Отдельные экспериментальные результаты указывают на то, что размер пор не всегда является определяющим в изменении температур сегнетоэлектрических переходов. Так, для сегнетовой соли и нитрита натрия было получено как понижение, так и повышение температур переходов в зависимости от формы пор и материала матрицы [1,2,4,14,15].

Фазовые переходы для нитрата калия (KNO_3) в ограниченной геометрии исследовались ранее при введении в пористые стекла [6] и матрицы MCM-41 [8,9,11]. Кроме того, в работе [16] изучались тонкие пленки нитрата калия. Для KNO_3 в порах молекулярных сит MCM-41 с размером пор 3.7 и 2.6 nm наблюдалось незначительное повышение температурной области структурного (несегнетоэлектрического) перехода при нагреве от комнатной температуры и значительное расширение области существования сегнетоэлектрической фазы при охлаждении [8,9,11] по сравнению с объемным нитратом калия.

В настоящей работе приводятся результаты линейных и нелинейных диэлектрических исследований нанокомпозитов на основе KNO_3, внедренного в пленки MCM-41 толщиной 10 μm на алюминиевой подложке с однонаправленными порами размером 4.0 nm. Для сравнения аналогичные исследования проведены для объемного нитрата калия и нитрата калия в порошке MCM-41 с порами размером 3.7 nm, сходного с образцом, исследованным в [8,9]. Полученные данные свидетельствуют о значительном различии сдвигов тем-

ператур фазовых переходов при нагреве и охлаждении в нитрате калия в пленке и порошке MCM-41, несмотря на почти одинаковые размеры пор.

1. Образцы и эксперимент

Объемный нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру с пространственной группой $Pmcn$ [17]. Эту фазу обычно обозначают как фаза II. При нагреве около 401 K происходит переход в фазу I, имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении 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 и II являются реконструктивными, т.е. их симметрии не подчиняются соотношению группа–подгруппа. Фаза III является сегнетоэлектрической со спонтанной поляризацией вдоль оси c. Известно, что температурный диапазон существования сегнетоэлектричества в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [18,19] и при предварительном прогреве образца выше 453 K для первого цикла нагрев–охлаждение составляет около 24 K.

Пленки MCM-41 с одинаковой ориентацией пор перпендикулярно поверхности были получены с использованием золь-гель-технологии и сочетания поликонденсации со структурированием твердой фазы сорбента [20]. В реакционную смесь, содержащую предшественник твердой фазы (ПТФ) в растворенной форме, добавляетсят поверхностно-активное вещество (ПАВ), и раствор тщательно перемешивается. При определенных условиях молекулы ПАВ самоорганизуются в устойчивые идентичные структуры (мицеллы), форма и размеры которых зависят от природы ПАВ и состава реакционной смеси. В приготовленный золь погружается подложка. Золь-гель-реакции с участием ПТФ приводят к образованию периодической жесткой наноструктуры. После этого ПАВ удаляется термообработкой, в результате чего остается твердый мезопористый каркас. В качестве подложки использовалась алюминиевая пластина толщиной 0.2 mm.

Размер пор пленки MCM-41 контролировался методами электронной микроскопии и адсорбции-десорбции азота и равнялся 4.0 nm. Толщина пленки составляла 10 μm. Молекулярные сита MCM-41 имеют гексагональную структуру, образованную цилиндрическими каналами с толщиной стенок порядка 0.6−0.8 nm. Стенки пор MCM-41 имеют аморфную структуру, но порядок в расположении пор приводит к появлению в спектрах дифракции рентгеновских лучей узких пиков в области малых брэгговских углов.

Заполнение пор пленки производилось из насыщенного водного раствора KNO_3. После этого пленки высушивались при температуре около 450 K, и процедура повторялась еще раз для увеличения коэффициента заполнения пор. Не вошедший в поры пленки нитрат калия удалялся влажным тампоном. В качестве нижнего электрода при диэлектрических измерениях использовалась алюминиевая подложка. Верхний электрод получался путем напыления серебра.

Метод приготовления образца заполненного нитратом калия порошка MCM-41 с размером пор 3.7 nm, который использовался наряду с объемным нитратом калия для сравнения с заполненной пленкой MCM-41, описан в [8,9]. Для диэлектрических исследований порошок нитрата калия и заполненный порошок MCM-41 прессовались в таблетки диаметром около 1 cm и толщиной около 1 mm. Электроды из серебра напылялись на поверхности таблеток.

Для измерения линейных диэлектрических свойств применялся цифровой измеритель импеданса E7-25 с частотным диапазоном от 20 Hz до 1 MHz. Измерения проводились в режиме непрерывного охлаждения и нагрева в интервале от 300 до 463 K со скоростью 1 K/min. Амплитуда напряжения для пленок составляла 0.04 V, для образцов объемного KNO_3 и заполненного прессованного порошка MCM-41 — 0.7 V. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 5%. Точность определения температуры была около 0.2 K.

Установка для исследований температурных зависимостей нелинейных диэлектрических свойств образцов включала в себя генератор синусоидальных колебаний с рабочей частотой 2 kHz. При исследовании пленок амплитуда напряжения не превышала 0.2 V. При измерении объемного нитрата калия и заполненного порошка MCM-41 амплитуда напряжения составляла около 5 V. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра, в качестве которого служил компьютер с 24-разрядным аналого-цифровым преобразователем ZET 230 и программным обеспечением ZetLab. В процессе эксперимента записывались амплитуды и фазы третьей и первой гармоник. Более подробно методика нелинейных измерений описана в [9].

2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости приведенной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' = (\varepsilon - \varepsilon_{\min})/\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})$ для KNO_3 в порах пленки MCM-41, объемного KNO_3 и KNO_3 в порах порошка MCM-41 показаны на рис. 1. В ходе измерений образцы нагревались от комнатной температуры до 463 K и затем охлаждались. Как известно, после прогрева до этой температуры сегнетоэлектрическая фаза формируется в объемном нитрате калия [18,19].

Как видно из рис. 1, при нагреве для всех исследованных образцов на кривых диэлектрической проницаемости наблюдается размытая ступенька, соответствующая области структурного фазового перехода II → I.

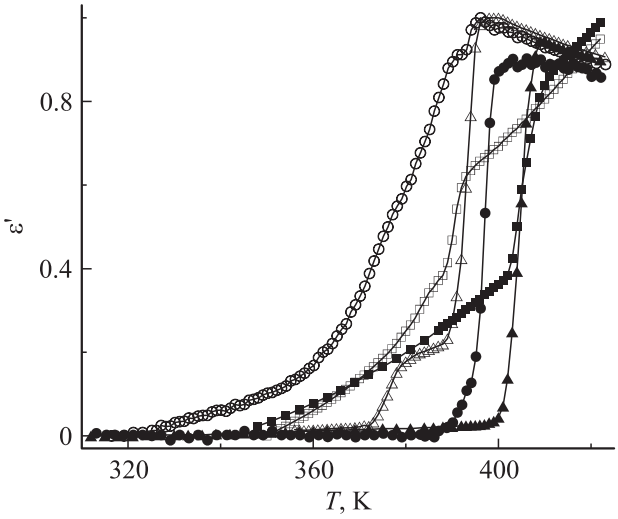

Рис. 1. Температурные зависимости приведенной линейной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ для KNO_3 в порах пленки MCM-41 (кружки), в порах прессованного порошка MCM-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники) на частоте 1 MHz. Темные символы — нагрев, светлые — охлаждение.

Для нитрата калия в пленке MCM-41 область перехода существенно смещена к низким температурам (на 6–7 K) по сравнению с объемным образцом, тогда как для образца MCM-41, заполненного KNO_3, переход незначительно сдвинут к высоким температурам. Таким образом, несмотря на то что размеры пор в пленке мало отличаются от размера пор в порошке MCM-41, сдвиг фазового перехода относительно перехода в объемном нитрате калия для этих образцов имеет противоположный знак. Отметим, что для пленки абсолютная величина сдвига намного больше, чем для заполненного порошка MCM-41, хотя размер пор в пленке несколько превышает размер пор в порошке. Сдвиг температуры структурного перехода из фазы II в фазу I в сторону высоких температур наблюдался также ранее и для нитрата калия в мезопористых ситах с размером пор 2.6 nm [8,9]. Отметим также, что диэлектрическая проницаемость ниже области перехода II → I для объемного нитрата калия и для пленки MCM-41 слабо изменяется с температурой, тогда как для прессованного порошка MCM-41 она возрастает при повышении температуры. Такой рост диэлектрической проницаемости может быть связан с наличием объемной поляризуемости, обусловленной структурными несовершенствами частиц KNO_3 в прессованном порошке MCM-41.

На зависимостях $\varepsilon'(T)$, полученных в процессе охлаждения всех образцов, видны двойные ступеньки, которые объясняются формированием промежуточной сегнетоэлектрической фазы [17]. Температура, при которой сливаются кривые, полученные при нагреве и охлаждении, соответствует окончанию структурного перехода III → II. Для KNO_3 в пленке MCM-41 происходит заметное уширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы по сравнению с объемным KNO_3, а также по сравнению с нитратом калия, введенным в поры порошка MCM-41.

Температура начала фазового перехода I → III по данным для линейной диэлектрической проницаемости для пленки MCM-41 с нитратом калия ниже на 2 K, чем для объемного нитрата калия (рис. 1). Данный результат согласуется со значением, полученным для порошков MCM-41 с размером пор 3.7 nm, заполненных нитратом калия.

Однако по измерениям линейной диэлектрической проницаемости трудно найти нижние границы существования сегнетоэлектрической фазы, т. е. температуры перехода в фазу II, стабильную при комнатной температуре. В этом плане более информативными являются измерения амплитуды генерации третьей гармоники. В ряде работ было показано, что нелинейные свойства материалов сильно возрастают при переходе в сегнетоэлектрическую фазу [9,21]. Поэтому температурный интервал, в котором возникает усиление амплитуды нелинейных гармоник, может служить критерием существования сегнетоэлектричества.

На рис. 2 приведены температурные зависимости отношения g_3 амплитуд третьей и первой гармоник в исследованных образцах (коэффициента генерации третьей гармоники), полученные при охлаждении. В областях температур, в которых, согласно измерениям линейной диэлектрической проницаемости, возникает полярная фаза, наблюдается резкий рост коэффициента третьей гармоники. Отметим, что при нагреве коэффициент генерации третьей гармоники изменялся незначительно с монотонным характером для всех трех образцов. Как

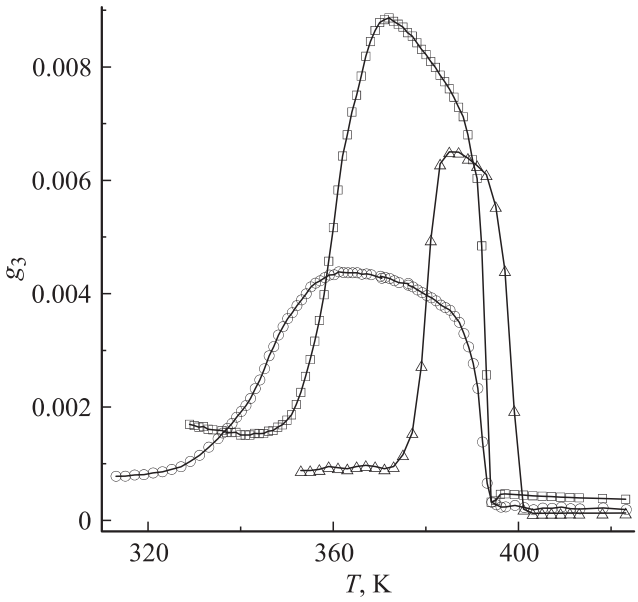

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники g_3 для KNO_3 в порах пленки MCM-41 (кружки), в порах прессованного порошка MCM-41 (квадраты) и для объемного KNO_3 (треугольники), полученные при охлаждении.

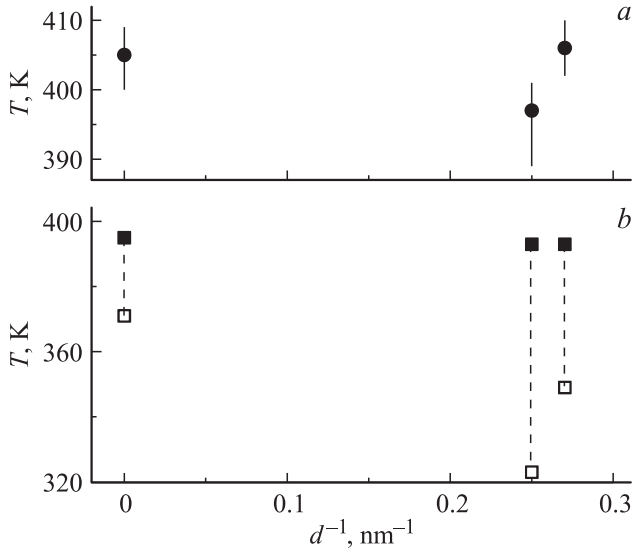

Рис. 3. Температуры фазовых переходов в зависимости от обратного размера пор d^{-1}. Объемному образцу соответствует $d^{-1} = 0$. *a* — средняя температура перехода II→I при нагреве, вертикальные линии показывают температурный интервал перехода; *b* — температуры верхней (темные квадраты) и нижней (светлые квадраты) границ существования сегнетоэлектрической фазы, вертикальные линии показывают область существования сегнетоэлектричества.

и в случае рис. 1, видно одинаковое незначительное снижение температуры перехода $\mathrm{I} \to \mathrm{III}$ для нитрата калия в пленке и порошке MCM-41. Однако интервал существования сегнетоэлектрической фазы значительно шире для случая нитрата калия в пленке, чем для KNO_3 в порошке MCM-41. При этом для обоих образцов сегнетоэлектрическая фаза стабильна до температур, существенно более низких по сравнению с объемным нитратом калия. Температуры фазового перехода при нагреве и границы существования сегнетоэлектрической фазы, наблюдаемой при охлаждении, показаны на рис. 3. Значения температур перехода $\mathrm{II} \to \mathrm{I}$ соответствуют середине ступеньки диэлектрической проницаемости.

Возникает вопрос: с чем связано различие в сдвигах фазовых переходов для нитрата калия в пленке и порошке MCM-41? Отличие температур структурных, в частности сегнетоэлектрических, фазовых переходов для материалов в условиях ограниченной геометрии от температур соответствующих переходов в объемных материалах обычно интерпретируется на основе размерных эффектов. Две наиболее известные модели размерных эффектов — феноменологическая на основе теории Ландау и микроскопическая модель Изинга [22,23], предсказывают смещение перехода в малой частице за счет возрастающей роли поверхности. Знак смещения зависит от граничных условий, а именно от того, увеличивается или уменьшается поляризация или другая характерная величина, играющая роль параметра порядка, при приближении к границе. Величина смещения температуры перехода увеличивается с уменьшением размера частицы. Взаимодействие между частицами в разных порах может ослабить влияние размерных эффектов [24,25]. Форма пор также играет роль [26]. Однако размер и форма пор и их взаимная ориентация не различаются для исследованных нами образцов пленки и порошка MCM-41. Другим возможным фактором является наличие подложки для пленки. Ранее для сегнетовой соли было получено возрастание температуры перехода из сегнетофазы в парафазу при введении в поры пленки оксида алюминия на подложке из алюминия в противоположность понижению температуры этого перехода при введении в порошок MCM-41 [1,4,14]. Для нитрита натрия наблюдались аналогичные повышение и понижение температуры сегнетоэлектрического перехода при введении в такие же пористые матрицы [2,15]. Такие результаты дают основания полагать, что на знак смещения температуры перехода оказывает влияние наличие металлической подложки. Возможно, подложка вызывает перераспределение зарядов на поверхности частиц, образовавшихся в порах. В рамках моделей [22,23] это приводит к изменению граничных условий и, следовательно, к изменению сдвига температуры перехода.

Следует, однако, упомянуть и другие факторы, которые могут вызывать различия для фазовых переходов в KNO_3 в пленке и порошке MCM-41. К ним прежде всего относится различие коэффициента заполнения пор, который не превышал 60–65% для порошка MCM-41 и достигал 80% для пленки. При этом в случае пленки при медленном испарении воды в порах могли формироваться монокристаллы, как это наблюдалось для сегнетовой соли [4]. Кроме того, нельзя исключить некоторого нарушения структуры пор молекулярного сита в процессе прессования порошка MCM-41 и соответствующего уменьшения степени упорядочения сетки пор.

3. Заключение

Таким образом, проведенные диэлектрические исследования показали существенное различие температур фазовых переходов для нитрата калия, внедренного в пленки MCM-41 на алюминиевой подложке с однонаправленными порами и в порошок MCM-41, имеющие близкие размеры пор. Сдвиги структурного фазового перехода относительно перехода в объемном KNO_3, наблюдаемого при нагреве, имели противоположный знак для пленки и прессованного порошка MCM-41. Область существования сегнетоэлектрической фазы, формирующейся при охлаждении, была значительно шире для KNO_3 в пленке. Полученные данные показывают, что на смещение температур фазовых переходов для нитрата калия в условиях наноконфайнмента оказывают существенное влияние не только размеры и геометрия пор, но и другие факторы, такие как взаимодействие с подложкой, фактор заполнения пор и степень упорядочения частиц в порах.

Список литературы

[1] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 215 205 (2008).
[2] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovev. J. Phys.: Cond. Matter **8**, L203 (1996).
[3] 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).
[4] D. Yadlovker, S. Berger. Phys. Rev. B **71**, 184 112 (2005).
[5] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Милинский, М.И. Самойлович, D. Michel. C. Tien, ФТТ **53**, 1146 (2011).
[6] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska. J. Non-Cryst. Solids **353**, 4457 (2007).
[7] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski. Ferroelectrics **402**, 60 (2010).
[8] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. Physica B **405**, 3299 (2010).
[9] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. ФТТ **54**, 594 (2012).
[10] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, А.Ю. Гойхман, C. Tien, M.K. Lee, L.J. Chang. ФТТ **55**, 987 (2013).
[11] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, E.V. Stukova, C. Tien, D. Michel. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 325 902 (2009).
[12] E.V. Charnaya, M.K. Lee, C. Tien, V.N. Pak, D.V. Formus, A.L. Pirozerskii, A.I. Nedbai, E.V. Ubyivovk, S.V. Baryshnikov, L.J. Chang. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 2921 (2012).
[13] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, N.P. Andriyanova. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 025 214 (2008).
[14] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, C. Tien. Ferroelectrics **396**, 3 (2010).
[15] C. Tien, E.V. Charnaya, D.Yu. Podorozhkin, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov. Phys. Status Solidi B **246**, 2346 (2009).
[16] J.F. Scott, C.A. Araujo. Science **246**, 1400 (1989).
[17] A. Chen, A. Chernow. Phys. Rev. **154**, 493 (1967).
[18] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao. J. Thermal Analysis Calorimetry **6**, 613 (1974).
[19] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. Acta Cryst. B **32**, 1968 (1976).
[20] N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker. Chem. Mater. **8**, 1682 (1996).
[21] S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, I. Wada. J. Appl. Phys. **62**, 3339 (1987).
[22] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. Phys. Rev. B **50**, 698 (1994).
[23] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. Phys. Rev. B **62**, 11 423 (2000).
[24] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee. Ferroelectrics **350**, 75 (2007).
[25] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная. ФТТ **52**, 572 (2010).
[26] A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk. Phys. Rev. B **73**, 214 106 (2006).