

06,12

## Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия

© А.А. Набережнов<sup>1,2</sup>, П.Ю. Ванина<sup>2</sup>, А.А. Сысоева<sup>1</sup>, А. Cížman<sup>3</sup>, E. Rysiakiewicz-Pasek<sup>3</sup>, A. Hoser<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Division of Experimental Physics, Faculty of Fundamental Problems of Technology,  
Wrocław University of Science and Technology,  
Wrocław, Poland

<sup>4</sup> Helmholtz Zentrum Berlin,  
Berlin, Germany

E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

С использованием метода дифракции нейтронов и рентгеновского излучения проведены исследования влияния условий ограниченной геометрии и температурной предыстории приготовления образцов на фазовые переходы в нанокompозитных материалах (НКМ) на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 7 и 46 нм, заполненных нитратом калия. Определены размеры наночастиц, получены фазовые диаграммы состояния наночастиц нитрата калия (при охлаждении) в НКМ, приготовленных методами заполнения из расплава и водного раствора. Показано, что существует критический размер наночастиц нитрата калия в интервале от 30 до 20 нм, при котором в условиях ограниченной геометрии в НКМ реализуется только сегнетоэлектрическая фаза независимо от метода приготовления образцов.

А.А. Сысоева благодарит РФФИ (грант № 15-02-01413) за финансовую поддержку. В СПбПУ исследование проводилось в рамках выполнения гос. задания Министерства образования и науки РФ (проект № 3.1150.2017/4.6).

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45541.11D

### 1. Введение

Массивный нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ) имеет при нормальных условиях три кристаллические фазы. Низкотемпературная параэлектрическая орторомбическая  $\alpha$ -фаза при нагреве выше 400 К переходит в параэлектрическую тригональную  $\beta$ -фазу. При охлаждении прямого перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  не происходит, вместо этого в диапазоне 393–378 К возникает метастабильная сегнетоэлектрическая  $\gamma$ -фаза [1], причем стабильность этой фазы зависит от того, до какой температуры был нагрет образец и с какой скоростью происходило его охлаждение [2]. Ранее для тонких пленок  $\text{KNO}_3$  было показано [3], что  $\gamma$ -фаза остается стабильной и при температурах ниже комнатной, но вопрос, вызвано ли это влиянием размерного эффекта или наличием упругих напряжений в пленке, остается открытым. В последние декады экспериментально и теоретически, в частности методами математического моделирования, показано, что макроскопические физические свойства, динамика решетки и кристаллическая структура ультрамалых частиц различных веществ (металлов, диэлектриков, полупроводников и др.) значительно отличаются от таковых для массивных образцов. Эти факты стимулировали рост интереса к исследованию различного типа нанокompозитных материалов (НКМ), содержащих наночастицы внедренных веществ различного типа. В качестве исходных матриц

для создания НКМ можно использовать природные и искусственные пористые материалы, в которых средний диаметр пор может варьироваться от единиц до сотен нанометров [4]. Влияние ограниченной геометрии на свойства нитрата калия, внедренного в пористые матрицы (пористые стекла и МСМ-41), исследовались ранее в работах [5–9] методами дилатометрии [6], диэлектрической спектроскопии [5–7,9], генерации третьей гармоники [7,9], дифференциальной калориметрии [5,8]. В работах [5,7,9] заполнение матриц проводилось из насыщенного водного раствора  $\text{KNO}_3$ , а в работах [6,9] как из водного раствора, так и из расплава. Было показано, что уменьшение среднего диаметра пор приводит при охлаждении к расширению диапазона существования сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы за счет понижения температуры перехода  $\gamma$ -фаза  $\rightarrow$   $\alpha$ -фаза, а температура перехода  $\beta$ -фаза  $\rightarrow$   $\gamma$ -фаза практически не зависит от диаметра пор. В то же время структурных исследований таких НКМ не проводилось, и информация о фазовом состоянии наночастиц нитрата калия в ограниченной геометрии отсутствовала. Впервые данные о том, что реальная ситуация несколько сложнее, были представлены в работах [10–12], в которых было показано, что при малых размерах пор (и соответственно малых размерах наночастиц  $\text{KNO}_3$ ) наблюдается сосуществование фаз при температурах ниже фазового перехода (ФП)  $\beta$ -фаза  $\rightarrow$   $\gamma$ -фаза, а свойства НКМ „ $\text{KNO}_3$  + пористое

стекло“ сильно зависят от предыстории приготовления образцов. В частности было показано, что полноценное заполнение из расплава возможно только под давлением, в противном случае наночастицы нитрата калия формируются только в тонком приповерхностном слое, а основной объем самой матрицы остается пустым. В данной работе была поставлена задача более детально исследовать температурную эволюцию структуры НКМ на основе пористых стекол, содержащих внедренные в поры наночастицы  $\text{KNO}_3$  с разным характерным размером, а также роль предыстории приготовления образцов на стабильность сегнетоэлектрической фазы. Кроме того, мы планировали уточнить фазовые диаграммы состояния  $\text{KNO}_3$ , находящегося в условиях ограниченной геометрии, прояснить ситуацию с влиянием предыстории приготовления образцов на стабильность сегнетоэлектрической фазы. Так как, в целом, вопрос о фазовых диаграммах состояния наночастиц нитрата калия, полученных при заполнении пористых стекол из расплава под давлением, решен в работах [11,12], то основное внимание мы собирались уделить образцам НКМ, полученным при заполнении из водного раствора.

## 2. Образцы и методика эксперимента

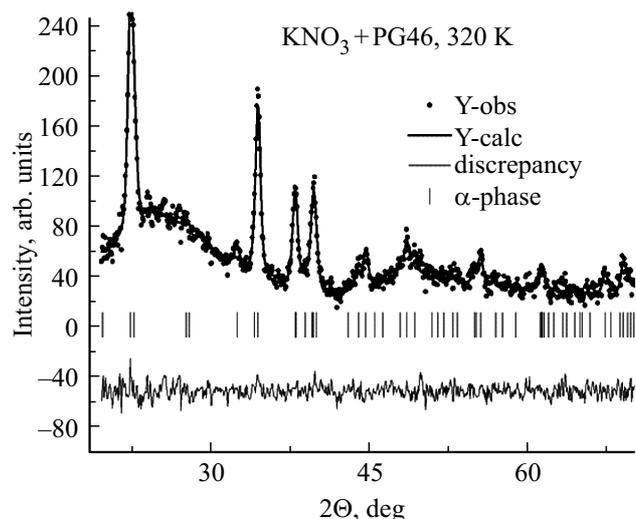
В качестве матриц мы использовали пористые боросиликатные стекла со средним диаметром пор  $46 \pm 4$  (PG46) и  $7 \pm 2$  (PG7) nm. Стекла PG46 были изготовлены в Институте физики (Вроцлав, Польша), там же было проведено и их заполнение. Образцы НКМ, как и пустые матрицы, на основе стекол PG7 были получены в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. В этих стеклах поры образуют сквозную многосвязную дендритную систему каналов. Заполнение проводилось из насыщенного водного раствора, при этом температура последнего не превышала 370 К. Далее образцы высушивались и снова проводилось их заполнение раствором нитрата калия. Контроль степени заполнения проводился с помощью взвешивания образцов до и после заполнения. Проводилось не более трех циклов. Чтобы избежать возможного перехода  $\text{KNO}_3$  в  $\beta$ -фазу или  $\gamma$ -фазу, образцы каждый раз после заполнения высушивались при температуре не выше 370 К в течение 6–8 h в вакууме для удаления остаточной воды. После этого поверхность тщательно очищалась от возможного массивного материала. Степень заполнения общего порового пространства из водного раствора составляла около 40% для PG7 и 75–80% для PG46. Пористость стекол (объем порового пространства) была около 40% для PG46 и 20–23% для PG7 от общего объема образца. В дальнейшем для удобства для образцов, приготовленных из водного раствора, будем использовать аббревиатуры  $(\text{KNO}_3 + \text{PG7})_{\text{sol}}$  и  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{sol}}$ , а для образцов из расплава  $(\text{KNO}_3 + \text{PG7})_{\text{melt}}$  и  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{melt}}$ .

Эволюция структуры исследовалась в диапазоне температур от комнатной до 460 К в режиме нагрева и

охлаждения методами дифракции нейтронов (дифрактометр E9 HZB, Берлин,  $\lambda = 1.7982 \text{ \AA}$ ) и рентгеновского излучения (дифрактометр Supernova СПбПУ, Санкт-Петербург,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Стабильность температуры во время измерений была не хуже  $\pm 2 \text{ K}$ . Были также проведены дополнительные исследования НКМ на основе PG46 и PG7, изготовленных из расплава для уточнения полученных ранее для них фазовых диаграмм [12], повторяемости результатов и более точного определения размеров наночастиц  $\text{KNO}_3$ , и массивного нитрата калия для корректного учета функции разрешения дифрактометра.

## 3. Результаты и обсуждение

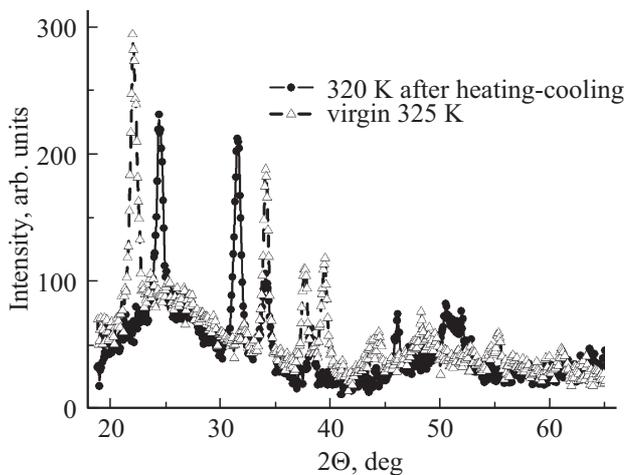
На рис. 1 приведена экспериментальная дифрактограмма, полученная при  $T = 320 \text{ K}$  на нейтронном дифрактометре высокого разрешения E9, для „девственного“ образца НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ , приготовленного из водного раствора. Точки — это экспериментальные данные, сплошная черная линия — результат подгонки методом полнопрофильного анализа, линия внизу рисунка — невязка между подгонкой и экспериментом, а вертикальные штрихи соответствуют положению брэгговских пиков для низкотемпературной параэлектрической  $\alpha$ -фазы.  $R$ -фактор, характеризующий качество описания дифракционных спектров, для всех температур в среднем не превышал 6–8%, что свидетельствует о достаточно хорошем соответствии данных параэлектрической  $\alpha$ -фазы. Ширина упругих пиков существенно больше по сравнению с ожидаемой для массивного материала (с учетом функции разрешения дифрактометра) вслед-



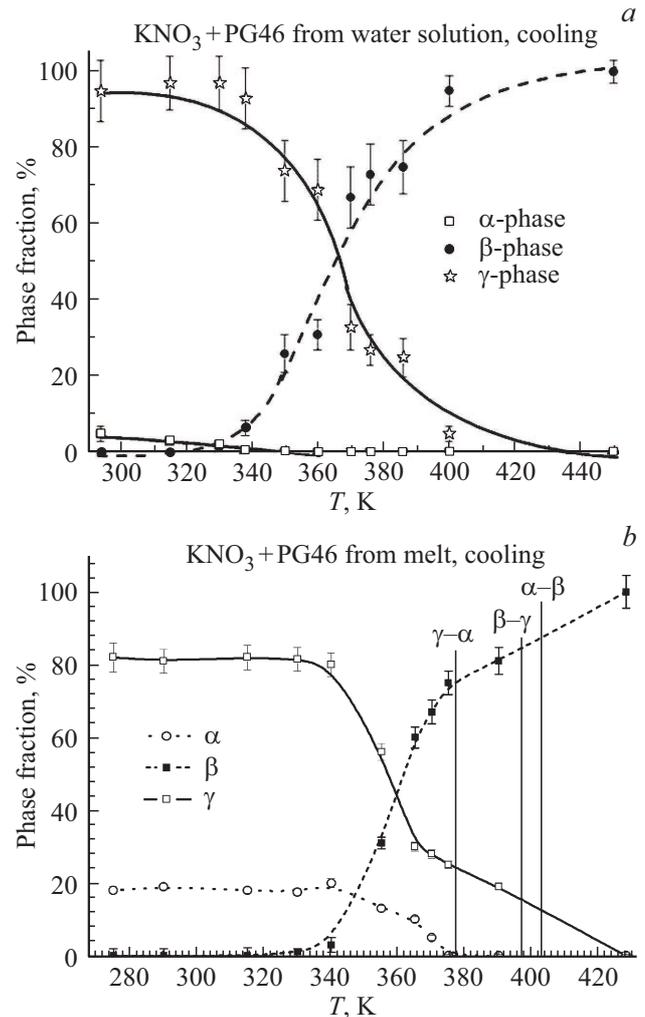
**Рис. 1.** Кристаллическая структура при  $T = 320 \text{ K}$  „девственного“ образца НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ , полученного при заполнении из водного раствора. Точки — эксперимент, черная линия — подгонка, вертикальные штрихи — положения упругих пиков для  $\alpha$ -фазы  $\text{KNO}_3$ , нижняя кривая — невязка между экспериментом и подгонкой.

ствии размерного эффекта. Из этого уширения мы оценили средний дифракционный размер наночастиц нитрата калия, который составил  $31 \pm 4$  nm. Отметим, что для НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ , приготовленным из расплава под давлением, по уточненным результатам обработки размер наночастиц составляет  $47 \pm 4$  nm, что неудивительно, так как в этом случае достигается практически полное заполнение общего порового пространства образца.

После первого цикла „нагрев–охлаждение“ (рис. 2) вид дифракционного спектра для образца  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ , приготовленного из водного раствора  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{sol}}$ , существенно изменялся: даже при низких температурах вклад в спектр от сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазы оставался преобладающим. На основании анализа данных, полученных для этого НКМ при охлаждении, мы построили фазовую диаграмму состояния нитрата калия в PG46, представленную на рис. 3, *a*, для сравнения на рис. 3, *b* приведена аналогичная диаграмма для НКМ, полученного из расплава —  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{melt}}$ . Легко видеть, что они значительно отличаются: во-первых, для НКМ, приготовленного из раствора, практически отсутствует область сосуществования всех трех фаз, известных для нитрата калия; во-вторых,  $\alpha$ -фаза появляется для  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{sol}}$  при температурах примерно на 20 K ниже, чем для  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{melt}}$ ; в-третьих, даже вблизи комнатной температуры содержание  $\alpha$ -фазы в НКМ  $(\text{KNO}_3 + \text{PG46})_{\text{sol}}$  не превышает  $5 \pm 2\%$ . К сожалению, для более точного определения вклада  $\alpha$ -фазы имеющаяся в нашем распоряжении статистика недостаточна. При повторном цикле „нагрев–охлаждение“ фазовая диаграмма, наблюдаемая при охлаждении, практически полностью воспроизводится, хотя во втором цикле мы стартуем уже из другого начального состояния образца, так как оно существенно изменяется после первого цикла „нагрев–охлаждение“.

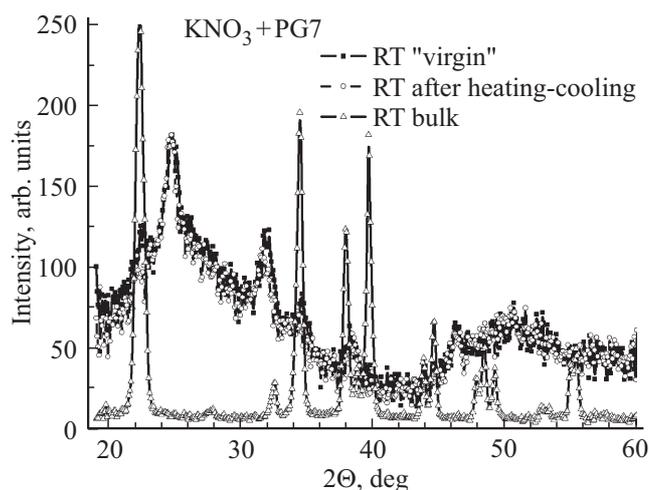


**Рис. 2.** Изменение кристаллической структуры образца НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ , полученного при заполнении из водного раствора, после первого цикла „нагрев–охлаждение“. Белые треугольники — исходный образец, черные точки — дифракционный спектр после первого цикла „нагрев–охлаждение“.



**Рис. 3.** Фазовые диаграммы для образцов НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$  при охлаждении после первого цикла нагрева: *a* — для НКМ, полученного при заполнении из водного раствора, *b* — для НКМ, полученного при заполнении из расплава под давлением (из работы [12]). Вертикальные линии на рисунке (*b*) указывают температуры переходов в массивном  $\text{KNO}_3$  при нагреве и охлаждении. Линии проведены для наглядности.

На следующем этапе был исследован образец на основе PG7, приготовленный из водного раствора  $(\text{KNO}_3 + \text{PG7})_{\text{sol}}$ , дифракционный спектр, полученный для „девственного“ образца и после первого цикла „нагрев–охлаждение“ при комнатной температуре представлены на рис. 4. На этом же рисунке для сравнения приведены данные для массивного  $\text{KNO}_3$  при этой же температуре. Легко заметить, что структура даже исходного образца (черные квадраты) существенно отличается от массива — она соответствует сегнетоэлектрической  $\gamma$ -фазе с незначительной примесью низкотемпературной параэлектрической  $\alpha$ -фазы (на рис. 4 виден слабый пик при угле рассеяния  $2\theta \approx 22.5^\circ$ ). Вклад последней не превышает, по нашим оценкам,  $7 \pm 2.5\%$ . После первого цикла „нагрев–охлаждение“ этот вклад



**Рис. 4.** Дифракционные спектры при комнатной температуре для „девственного“ образца НКМ ( $\text{KNO}_3 + \text{PG7}$ )<sub>sol</sub> (черные квадраты), для этого же образца после первого цикла „нагрев—охлаждение“ (белые точки) и для массивного нитрата калия (белые треугольники).

практически исчезает (дифрактограмме соответствуют белые точки) и надежно выделить его не удастся: дифракционные спектры хорошо описываются и без учета возможного присутствия  $\alpha$ -фазы. Этот результат хорошо совпадает с ранее полученными данными для этого НКМ из анализа температурной эволюции дифракционных спектров при рассеянии рентгеновского излучения [11,12]. Из уширения упругих рефлексов была получена оценка размера наночастиц  $\text{KNO}_3$  в этом НКМ: он составляет  $8 \pm 2$  nm, что почти в два раза меньше, чем для НКМ ( $\text{KNO}_3 + \text{PG7}$ )<sub>melt</sub> —  $17 \pm 2$  nm. Следует отметить, что результаты для НКМ на основе PG7 воспроизводятся и при втором цикле „нагрев—охлаждение“, т.е. при нагреве выше 400 K (в наших измерениях мы нагревали образец до 450 K) происходит переход в параэлектрическую  $\beta$ -фазу, а при дальнейшем охлаждении ниже 400 K наблюдается сосуществование  $\gamma$ - и  $\beta$ -фаз в интервале температур до 360–370 K. К сожалению малое количество внедренного материала (малая статистика) и большой фон от матрицы не позволил нам провести детальный фазовый анализ в этой области температур. Фазовая диаграмма в этом диапазоне остается под вопросом и требует дополнительных исследований. Ниже 360 K в образце ( $\text{KNO}_3 + \text{PG7}$ )<sub>sol</sub> наблюдается только сегнетоэлектрическая  $\gamma$ -фаза, которая остается стабильной при дальнейшем охлаждении вплоть до 5 K.

#### 4. Заключение

Методом дифракции нейтронов исследована температурная эволюция кристаллической структуры НКМ на основе пористых боросиликатных стекол со средним диаметром пор 46 и 7 nm, содержащих внедренные

наночастицы нитрата калия. Заполнение матриц проводилось из насыщенного водного раствора. Получена фазовая диаграмма состояния нитрата калия, находящегося в условиях ограниченной геометрии для НКМ  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ . Определены средние дифракционные размеры наночастиц  $\text{KNO}_3$  в данных НКМ, которые составляют  $8 \pm 2$  nm для композита  $\text{KNO}_3 + \text{PG7}$  и  $31 \pm 4$  nm для композита  $\text{KNO}_3 + \text{PG46}$ . Уточнены размеры наночастиц  $\text{KNO}_3$ , полученных при заполнении матриц PG46 и PG7 из расплава под давлением:  $47 \pm 4$  nm для PG46 и  $17 \pm 2$  nm для PG7. Экспериментально показано, что существует критический размер наночастиц нитрата калия (от 30 до 20 nm), меньше которого  $\text{KNO}_3$  в условиях ограниченной геометрии кристаллизуется только в сегнетоэлектрической фазе независимо от метода приготовления и температурной предыстории образцов.

Авторы также благодарят Helmholtz Zentrum Berlin (Берлин, Германия) за предоставление времени на дифрактометрах E9 и E2.

#### Список литературы

- [1] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. *Acta Cryst. B* **32**, 7, 1968 (1976).
- [2] A. Christensen, P. Norby, J.C. Hanson, S. Shimada. *J. Appl. Cryst.* **29**, 265 (1996).
- [3] R.B. Godfrey, J.F. Scott, C.A. Araujo, L.D. McMillan. *Ferroelectr. Lett.* **5**, 167 (1986).
- [4] Yu. Kumzerov, S. Vakhrushev. *Nanostructures Within Porous Materials*. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. V. 7, American Scientific Publishers (2003). P. 811–849.
- [5] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel. *ФТТ* **54**, 3, 594 (2012).
- [6] R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cížman, J. Polańska. *J. Non-Crystalline Solids* **353**, 4457 (2007).
- [7] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Y. Milinskiy, Y.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. *Physica B* **405**, 3299 (2010).
- [8] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cížman, R. Poprawski. *Ferroelectrics* **402**, 60 (2010).
- [9] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев. *ФТТ* **55**, 12, 2439 (2013).
- [10] A. Naberezhnov, E. Koroleva, A. Sysoeva, S. Vakhrushev, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Tovar. *Abstracts of 6th Int. Conf. on Broadband Dielectric Spectroscopy and its applications, Madrid 7–10 September (2010)*. P. 126.
- [11] M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Tovar. *Ferroelectric Lett.* **41**, 1 (2014).
- [12] A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Seregin, M. Tovar. *Phase Transitions* **87**, 1148 (2014).