

06,11

Диэлектрические и тепловые свойства KNO_3 , внедренного в углеродные нанотрубки

© А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников¹, Е.В. Стукова², Е.В. Чарная³,
И.А. Чернечкин¹, Н.И. Ускова⁴

¹ Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

² Амурский государственный университет,
Благовещенск, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в Редакцию 5 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2021 г.

Принята к публикации 11 февраля 2021 г.

Представлены результаты исследований фазовых переходов KNO_3 , внедренного в углеродные нанотрубки. Показано, что для частиц KNO_3 в нанотрубках наблюдается сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы подобно тому, как это происходит в сегнетоэлектриках-полупроводниках. Полученные результаты свидетельствуют о том, что внешнее экранирование со стороны проводящей матрицы действует аналогично экранированию спонтанной поляризации в проводящих сегнетоэлектриках.

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

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50937.018

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется изучению композиционных материалов на основе нанопористых матриц, заполненных сегнетоэлектриками. Свойства малых частиц в порах могут значительно изменяться по сравнению со свойствами объемных веществ за счет размерных эффектов, взаимодействия со стенками пор и межчастичного взаимодействия. Исследования сегнетоэлектрических наноструктур, полученных на основе пористых матриц, были проведены, например в [1–6]. В [1] сообщалось о стабилизации сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли в пористом оксиде алюминия вплоть до температуры разложения (328 К), которая примерно на 30 К выше температуры верхнего фазового перехода объемных образцов. Повышение температуры фазовых переходов наблюдалось также для нитрита натрия, триглицинсульфата и тиомочевины, внедренных в пористый оксид алюминия [2–5]. В то время как для LiCsSO_4 в порах силикатных матриц МСМ-41 ($d \sim 3.7$ нм) фазовый переход смещался в область более низких температур примерно на 6 К по сравнению с объемным LiCsSO_4 [6]. Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы KNO_3 наблюдалось в тонких пленках [7], пористых стеклах [8,9] и матрицах МСМ-41 [10,11]. Во всех случаях для наноструктурированного нитрата калия сообщалось о расширении температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы.

Согласно [8], где проводились исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии KNO_3 в пористых стеклах, при охлаждении было обнаружено расширение температурной области существования сегнетофазы III от 15 К в объемном образце до ~ 20 и 37 К для образцов с размером пор 160 и 23 нм, соответственно. В [11] было показано, что внедрение KNO_3 в поры силикатных матриц МСМ-41 с размерами пор 3.7 и 2.6 нм также приводит к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы до 44 и 50 К, соответственно. Причем, для KNO_3 в порах МСМ-41 сегнетоэлектрическая фаза возникает не только при охлаждении, но и при нагреве.

В настоящей работе приводятся результаты исследований KNO_3 , введенного в углеродные нанотрубки, которые имеют примерно такие же размеры пор как силикатные матрицы МСМ-41, используемые в [11], но в отличие от них обладают значительной электропроводностью. Определение температур фазовых переходов осуществлялось методом дифференциального термического анализа (ДТА).

2. Образцы и методика эксперимента

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Pm\bar{c}n$) [12]. 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 $8\text{--}10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ при температуре 393 К [11]. Было обнаружено, что температурный диапазон существования сегнетоэлектрического состояния в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения [13,14].

В эксперименте были использованы многостенные нанотрубки производства фирмы Beijing Kaifa Special Material Manufacture Co., Ltd, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD — chemical vapor deposition). При этом трубки меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера [15]. Характерное значение расстояния между соседними графеновыми слоями, близкое к величине 0.34 nm, присуще расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. По данным производителя, трубки имели 15–25 слоев с внешним диаметром 8–15 nm и внутренним 3–5 nm, удельная поверхность составляла $233\ \text{m}^2/\text{g}$. Длина нанотрубок колебалась в пределах 3–12 μm . Удельная проводимость нанотрубок составляла $1000\text{--}1500\ \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$.

Внедрение KNO_3 в углеродные нанотрубки производилось из насыщенного водного раствора нитрата калия. Далее порошок высушивался при температуре 420 К. Для увеличения коэффициента заполнения пор процедура повторялась. Степень заполнения нанотрубок нитратом калия, оцененная по изменению массы композита, составляла $\sim 45\%$. Тепловые измерения наноструктурированного нитрата калия проводились на порошках. Для исследования диэлектрических свойств из порошка прессовались таблетки диаметром 10 и толщиной 1 mm.

Для регистрации сигнала ДТА использовался синхронный термоанализатор Linseis STA PT 1600, позволяющий одновременно проводить исследования по гравиметрии и дифференциальному термическому анализу. Точность определения температуры составляла 0.1 К. Исследования проводились в режиме „нагрев–охлаждение“ со скоростью 1 К/min в интервале от комнатной температуры до 440 К.

Для измерений диэлектрических свойств применялся анализатор импеданса НЮКИ ИМ7580 с частотным диапазоном $(1\text{--}300)\cdot 10^6\ \text{Hz}$. Измерения проводились в том же температурном интервале. В качестве эталонных образцов для тепловых и диэлектрических исследований использовались образцы из объемного нитрата калия.

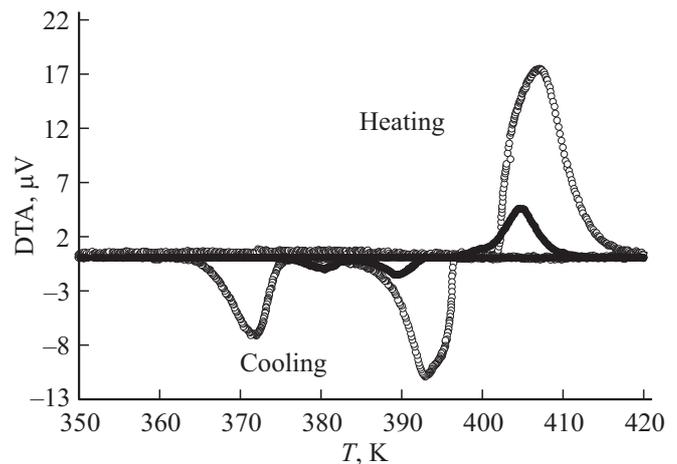


Рис. 1. Температурные зависимости сигнала ДТА для объемного KNO_3 (незаполненные символы) и KNO_3 в углеродных нанотрубках (заполненные символы).

3. Экспериментальные результаты

Согласно экспериментальным результатам, полученных методом ДТА, для образца объемного нитрата калия при нагреве наблюдается один фазовый переход около 407 К из фазы II в фазу I (рис. 1). В ходе охлаждения при $\sim 393\ \text{K}$ происходит переход из фазы I в фазу III, которая является сегнетоэлектрической, далее при $\sim 371\ \text{K}$ — из фазы III в фазу II.

Для нитрата калия в углеродных нанотрубках наблюдается изменение температур всех трех фазовых переходов по сравнению с объемным KNO_3 . Переход из параэлектрической фазы II в параэлектрическую фазу I при нагреве смещен на 2 К к низким температурам. Сегнетоэлектрическая фаза III для нитрата калия в углеродных нанотрубках наблюдается при охлаждении в более узком температурном интервале по сравнению с образцом объемного KNO_3 . Это происходит за счет понижения температуры верхнего перехода на 4.5 К и повышения температуры нижнего перехода на 9.5 К. Таким образом, температурный интервал существования полярной фазы равен 8 К, что на 14 К меньше, чем для объемного нитрата калия.

Из температурных зависимостей электрической емкости C , полученных для нанокомпозита (рис. 2), следует, что максимумы, соответствующие фазовым переходам, не наблюдаются, тогда как на зависимостях $C(T)$, полученных для объемного образца, наблюдаются все три фазовых перехода. Однако, аномалии при фазовых переходах нитрата калия в нанокомпозите хорошо прослеживаются на температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 2). Данные результаты также подтверждают, что для нитрата калия в углеродных трубках температурный интервал существования полярной фазы уменьшается по сравнению с объемным нитратом калия.

Из результатов эксперимента следует, что для нитрата калия, внедренного в углеродные нанотрубки с

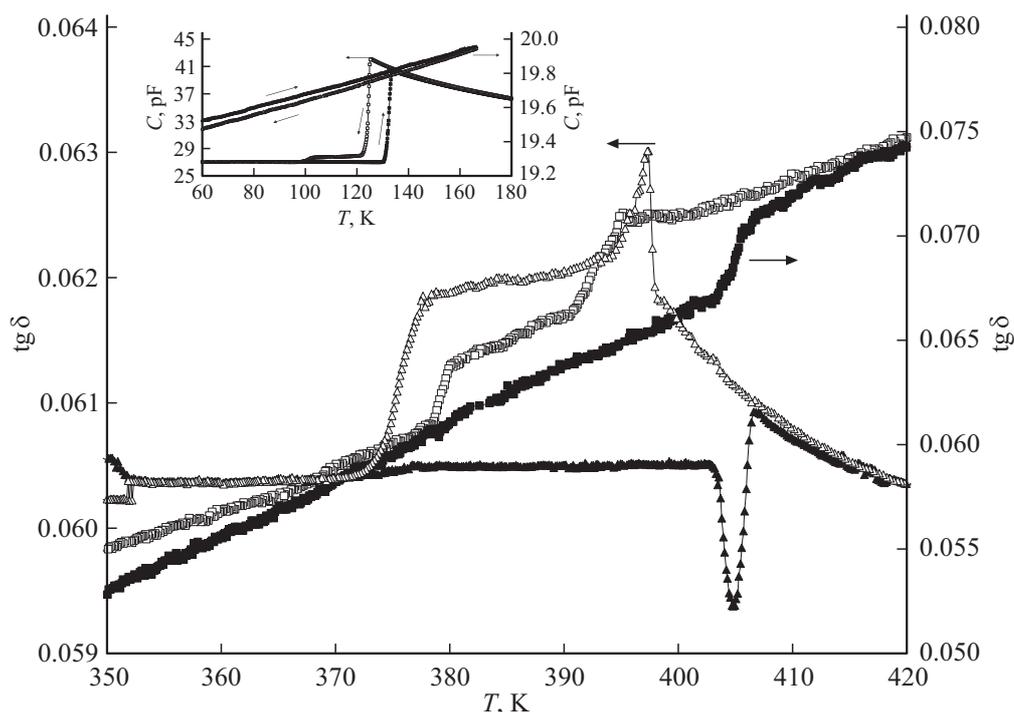


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для объемного KNO_3 (треугольники) и KNO_3 в углеродных нанотрубках (квадраты) при нагреве (заполненные маркеры) и охлаждении (незаполненные маркеры), полученные на частоте 0.3 GHz. На вкладке представлены температурные зависимости электрической емкости C для объемного образца и для нанокомпозита, полученные на частоте 0.3 GHz.

внутренним диаметров 3–5 nm, происходит понижение температуры фазового перехода при нагреве между параэлектрическими фазами II и I на 2K. Температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы III, возникающей при охлаждении, на 14 K меньше по сравнению с объемным KNO_3 .

4. Обсуждение результатов

Для понимания полученных результатов рассмотрим разницу между композитами на основе диэлектрических и проводящих матриц. При описании фазового перехода в малой изолированной частице обычно используется тот же подход, что и для монокристаллов, основанный на разложении Ландау–Гинзбурга, где поляризация играет роль параметра порядка [16,17]. Для малых частиц в диэлектрической матрице необходимо учитывать взаимодействия частиц с матрицей и между собой (см. [18] и ссылки в ней). Свободная энергия системы частиц, находящихся в нанопористой матрице, может быть записана как сумма энергий отдельных частиц и энергии их взаимодействия ΔF :

$$F = \sum_i \left[F_o + \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{6} \gamma P_i^6 + \delta(\text{grad } P_i)^2 + \dots \right] + \Delta F, \quad (1)$$

где F_0 — вклад в свободную энергию, не зависящий от поляризации, α, β, γ — коэффициенты разложения Ландау, P_i — поляризация частиц, слагаемое $\delta(\text{grad } P)^2$ описывает флуктуации поляризации, которые должны играть наиболее существенную роль в области температуры Кюри, ΔF — энергия взаимодействия частиц между собой и с матрицей.

В случае сегнетоэлектрических композитов, представляющих собой полярные частицы в диэлектрической матрице, энергия ΔF будет представлять собой энергию взаимодействия полярных частиц с матрицей ΔF_{dm} (энергия Дебая) и энергию взаимодействия между полярными частицами, находящимися в соседних порах ΔF_{dd} (энергия Кеззома):

$$\Delta F = \Delta F_{dm} + \Delta F_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_{i,j} \left[\iint_{V_i V_j} \left(\frac{\epsilon P_i^2}{\pi R_{ij}^6} \right) dv_i dv_j + \iint_{V_i V_j} \left(\frac{2P_i P_j}{R_{ij}^3} \right) dv_i dv_j \right], \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость матрицы, а под P_i и P_j следует понимать некоторые средние значения поляризации частиц, что обусловлено разбросом дипольных моментов частиц как по величине, так и по направлению.

Температуры фазовых переходов в частицах сегнетоэлектрика будут определяться из условия минимума

свободной энергии частиц с учетом взаимодействия

$$\frac{dF_i}{dP_i} = \frac{d}{dP_i} \left[\sum_i \int_{V_i} \left(\frac{1}{2} \alpha_i P_i^2 + \frac{1}{4} \beta_i P_i^4 + \dots \right) dv_i + \Delta F \right] = 0. \quad (3)$$

Как было показано в [19], учет взаимодействия полярных частиц с матрицей приводит к понижению температуры фазового перехода, равному отношению постоянной Кюри–Вейсса C включений к диэлектрической проницаемости матрицы ε :

$$T_c^* \approx T_c - \frac{C}{\varepsilon}, \quad (4)$$

где T_c^* — температура Кюри с учетом влияния дполяризующих полей, T_c — температура Кюри без учета влияния дполяризующих полей. Учет взаимодействия полярных частиц в соседних порах ΔF_{dd} ведет к тому, что температура фазового перехода системы связанных частиц \tilde{T}_c по сравнению с температурой Кюри изотропных образцов T_c будет определяться соотношением [20]:

$$\tilde{T}_c = T_c + \frac{1}{\alpha_0} \Delta F_{dd}. \quad (5)$$

Учитывая, что энергия диполь-дипольного взаимодействия ΔF_{dd} между полярными частицами в зависимости от ориентации дипольных моментов может иметь как положительный, так и отрицательный знак, это может приводить как к повышению, так и понижению температуры Кюри.

В проводящих матрицах диполь-дипольным взаимодействием между частицами, находящимися в соседних порах, можно пренебречь. Однако, в проводящих матрицах на границах с полярными частицами будут собираться свободные заряды, экранирующие поляризацию частиц сегнетоэлектрика. Влияние собственной проводимости кристалла на сегнетоэлектрические свойства рассматривалось в работах [20–23]. Наличие свободных носителей заряда приводит к изменениям температуры Кюри, спонтанной поляризации, температурного гистерезиса фазового перехода, спонтанной деформации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств. В [20] было показано, что добавочная энергия, связанная с возбуждением неравновесных носителей, равна $nE_g(P)$, где n — концентрация носителей заряда, а E_g — ширина запрещенной зоны, так что свободная энергия кристалла записывается в виде

$$F = \frac{1}{2} \alpha P_i^2 + \frac{1}{4} \beta P_i^4 + \frac{1}{6} \gamma P_i^6 + \dots + nE_g(P). \quad (6)$$

Наличие этой добавочной энергии приводит к повышению энергии кристалла в сегнетоэлектрической фазе, а следовательно, к снижению температуры Кюри на величину [20]:

$$\Delta T_c = \frac{\Delta E_g C}{\pi P_s^2} n, \quad (7)$$

где ΔE_g — изменение ширины запрещенной зоны при фазовом переходе первого рода, C — константа

Кюри–Вейсса. В сегнетоэлектриках, где область существования сегнетоэлектрической фазы ограничена двумя фазовыми переходами, наличие свободных носителей должно приводить к сужению этой области.

Однако, как для диэлектрических, так и для проводящих наноразмерных матриц могут сказываться и другие взаимодействия. Микро- и особенно нанокомпозиты обладают развитой сетью внутренних границ раздела, градиентов напряжений и химических потенциалов между частицами и стенками матрицы, которые приводят к процессам межфазного взаимодействия в системе. Это обусловлено тем, что на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных сил. Для учета поверхностных явлений в свободную энергию необходимо добавить слагаемое ΔF_s , учитывающее поверхностный вклад [24]:

$$\Delta F_s = \sum_{S_i} \int \sigma_i dS_i + \sum_{S_i} \int \varphi_i \delta_i dS_i, \quad (8)$$

где σ_i — поверхностное натяжение, S_i — площадь поверхности частицы, φ_i — электрический потенциал, δ_i — плотность поверхностного заряда.

Слагаемое ΔF_s дает большой вклад в свободную энергию систем с высоко развитой поверхностью межфазных границ. Образование на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или экранирования спонтанной поляризации, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил приводит к появлению электрических поверхностных явлений: поверхностной проводимости, поверхностного электрического потенциала и т.д. Эти причины уменьшают эффективное электрическое поле в частицах, что может приводить к изменению спонтанной поляризации и сдвигу фазовых переходов.

В нашем случае, механические напряжения при частичном заполнении пор значительного вклада в энергию взаимодействия дать не могут. Поэтому основными механизмами влияния на свойства сегнетоэлектрических частиц являются образование двойного слоя на границе раздела и экранирование спонтанной поляризации.

5. Заключение

Как показали исследования тепловых и диэлектрических свойств, для частиц KNO_3 в углеродных нанотрубках наблюдается сужение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы на 14 К по сравнению с объемным нитратом калия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что внешнее экранирование со стороны проводящей матрицы действует аналогично экранированию спонтанной поляризации в проводящих сегнетоэлектриках.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-29-03004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.V. Rogazinskaya, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, V.V. Chernyshev, N.G. Babicheva. *Phys. Solid State* **51**, 3, 1518 (2009).
- [2] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, E.V. Stukova, A.Yu. Milinskiy, T. Cheng. *Ferroelectrics* **396**, 1, 3 (2010).
- [3] S.V. Baryshnikov, C.T. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee. *Ferroelectrics* **363**, 1, 177 (2008).
- [4] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, Yu.A. Shatskaya, A.Yu. Milinskiy. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **75**, 8, 1112 (2011).
- [5] A.Y. Milinskii, S.V. Baryshnikov, A.A. Antonov. *Phys. Solid State* **59**, 9, 1783 (2017).
- [6] B.F. Borisov, E.V. Charnaya, S.V. Baryshnikov, A.L. Pirozerskii. *Phys. Lett. A* **375**, 2, 183 (2010).
- [7] J.F. Scott, H.M. Duiker, P.D. Beale, B. Pouligny, K. Dimmler, M. Parris, D. Butler, S. Eaton. *Physica B* **150**, 1–2, 160 (1988).
- [8] Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski. *Ferroelectrics* **402**, 1, 60 (2010).
- [9] A.A. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, А. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser. *ФТТ* **60**, 3, 439 (2018).
- [10] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel. *Physica B* **405**, 3299 (2010).
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, С. Tien, D. Michel. *ФТТ* **52**, 6, 365 (2009).
- [12] A. Chen, A. Chernow. *Phys. Rev.* **154**, 2, 493 (1967).
- [13] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao. *J. Therm. Anal. Calorim.* **6**, 613 (1974).
- [14] J.K. Nimmo, B.W. Lucas. *Acta Cryst. B* **32**, 1968 (1971).
- [15] А.В. Елецкий. *УФН* **172**, 4, 408 (2002).
- [16] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu. *Phys. Rev. B* **50**, 698 (1994).
- [17] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11423 (2000).
- [18] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная. *ФТТ* **52**, 3, 572 (2010).
- [19] B. Darinskii, A. Sidorkin, A. Sigov, N. Popravko. *Materials* **11**, 1, 85 (2018).
- [20] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики–полупроводники*. Наука, М. (1976). 408 с.
- [21] J.J. Hallers, W.T. Caspers. *Phys. Status Solidi* **36**, 2, 587 (1969).
- [22] N.N. Trunov, E.V. Bursian. *Phys. Status Solidi B* **65**, K129 (1974).
- [23] Th. Natterman. *Phys. Status Solidi B* **51**, 1, 395 (1972).
- [24] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. *Теплопроводность смесей и композиционных материалов*. Энергия, Л. (1974). 263 с.

Редактор Т.Н. Василевская