

Физика и материаловедение

УДК 538.975

О.А. Алексеева, А.А. Набережнов, Е.В. Стукова

НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА «KNO₃ + ПОРИСТЫЙ Al₂O₃».

Температурная эволюция структуры наночастиц нитрата калия, внедренного в нанометровые каналы оксида алюминия, исследована методом дифракции нейтронов. Установлено значительное расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO₃ по сравнению с массивным веществом и показано, что при охлаждении вплоть до температуры 320 К сегнетоэлектрическая и низкотемпературная параэлектрическая фазы нитрата калия сосуществуют.

Ключевые слова: ограниченная геометрия, пористые матрицы, наночастицы, сегнетоэлектрические фазовые переходы, нитрат калия, пористый оксид алюминия.

NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF STRUCTURE TEMPERATURE EVOLUTION OF NANOCOMPOSITE «KNO₃ + POROUS ALUMINA»

Temperature evolution of crystal structure of nanocomposite «KNO₃ + porous alumina» have been studied by neutron diffraction. The essential broadening of temperature interval, where the ferroelectric phase exists, is defined. It is shown, that on cooling down to 320 K the ferroelectric and paraelectric phase of potassium nitrate coexist.

Key words: restricted geometry, porous matrices, nanoparticles, ferroelectric phase transitions, potassium nitrate, porous alumina.

Работа выполнена в ФТИ им. А.Ф. Иоффе при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-02-00760.

DOI: 10/22250/jasu.10

Введение

В ряде работ, опубликованных в последние годы [1-9], было установлено, что условия ограниченной геометрии существенно изменяют фазовую диаграмму состояния наноструктурированного нитрата калия (KNO₃), наблюдаемую при охлаждении из высокотемпературной параэлектрической фазы. Также показано, что на это изменение оказывает влияние и предыстория приготовления самого образца [7-9]. Было установлено существование критического размера [9] для наночастиц KNO₃, внедренного в пористые стекла, меньше которого в данных наночастицах реализуется только сегнетоэлектрическая фаза. Все эти результаты получены для наноконкомпозитов, изготовленных при введении KNO₃ в поры матриц на основе SiO₂. С другой стороны, естественно ожидать, что сама пористая

матрица может влиять на свойства внедренного вещества, в том числе и на параметры фазового перехода, благодаря наличию интерфейса «матрица – внедренный материал» и особенностям взаимодействия на интерфейсе. В данной работе в качестве матрицы мы использовали пористый оксид алюминия Al_2O_3 , представляющий собой пленку с регулярно расположенными порами-каналами, ориентированными перпендикулярно поверхности [10, 11]. Диаметр пор в пленках оксида алюминия колеблется в зависимости от технологии получения и составляет от 20 до 400 нм с плотностью от 10^8 до 10^{12} пор на 1 см^2 , а распределение пор по диаметрам достаточно узкое. Использование пленок с различным средним диаметром дает возможность проследить связь между размером наночастиц и особенностями макроскопических физических свойств в таких нанокompозитах (НКМ), в том числе получить информацию и о модификации фазовых диаграмм состояния. Исследований температурной эволюции структуры НКМ « KNO_3 +пористый Al_2O_3 » ранее не проводилось.

Образцы и эксперимент

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру [12, 13]. Эту фазу называют фазой II, или α -фазой. При нагреве до температуры примерно 401 К происходит ФП первого рода в параэлектрическую фазу (фаза I, или β -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре 397 К реализуется переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III (или γ -фазу), и только при дальнейшем охлаждении при $T \approx 378$ К происходит возврат в низкотемпературную фазу II (α -фазу) [12, 13]. Необходимое условие появления γ -фазы при атмосферном давлении – нагрев нитрата калия до температуры не ниже 453 К, влияет также и скорость охлаждения [14, 15].

В качестве матрицы использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой «Top Membranes Technology», с диаметром пор 60 (3) нм. Длина канала пор составляла около 50 мкм, шаг ячейки матрицы (расстояние между порами) 125 нм. Заполнение пористой пленки нитратом калия проводилось из насыщенного водного раствора. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы KNO_3 . После трехкратного повторения описанной процедуры поры заполнялись и в них образовывались наностержни KNO_3 . Для удаления оставшейся воды использовалась вакуумная сушка. Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 65%.

Измерения температурной эволюции кристаллической структуры НКМ « KNO_3 +пористый Al_2O_3 » проводились на нейтронном дифрактометре высокого разрешения E9 (реактор BERII, Helmholtz Zentrum Berlin, Германия) при нагреве и охлаждении. Длина волны падающих нейтронов составляла 1.798 Å, температурный интервал измерений: от комнатной температуры (RT) до 450 К при нагреве и 450-325 К – при охлаждении, т.е. выше и ниже температур фазовых переходов. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже ± 0.5 К. Образцы предварительно нагревались до температуры $T \sim 470$ К с тем, чтобы создать условия для возникновения сегнетоэлектрической фазы при последующем охлаждении.

Результаты и обсуждение

На дифракционных спектрах (рис. 1) при всех температурах наблюдались интенсивные рефлексы, соответствующие кубической структуре с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, относящиеся к γ -фазе Al_2O_3 со структурой шпинели, параметр ячейки составляет $a = 4,053 \pm 0.002$ Å. Упругие пики рассеяния, соответствующие структуре KNO_3 , гораздо менее интенсивные по сравнению с пиками от матрицы, но все же набранная статистика позволяет выделить их на уровне фона и определить симметрию кристаллической структуры, параметры ячейки, а также оценить процентное содержание различных фаз.

Вклад в рассеяние от фазы KNO_3 может давать и массивный материал, оставшийся на поверхности образца, однако анализ ширины линий показал, что брэгговские пики, относящиеся к структуре KNO_3 , при малых углах рассеяния 2θ уширены по сравнению с известной инструментальной шириной линии, что свидетельствует о наличии размерного эффекта. Отметим, что ширина пиков от оксида алюминия практически соответствовала инструментальной ширине. Это служило дополнительным репером при анализе температурной эволюции структуры. Таким образом, можно говорить о наличии существенного вклада от наночастиц KNO_3 в интенсивность наблюдаемых дифракционных пиков от KNO_3 . Из величины наблюдаемого уширения после процедуры свертки с функцией разрешения и анализа возможного вклада массивного материала была получена оценка размера наночастиц KNO_3 – 38 (3) нм. Ввиду недостаточной статистики точно определить содержание массивной и наноструктурированной фаз KNO_3 не удалось, однако анализ температурной эволюции дифракционных спектров позволяет полагать, что массивная фракция составляет не более 25% от общей массы нитрата калия.

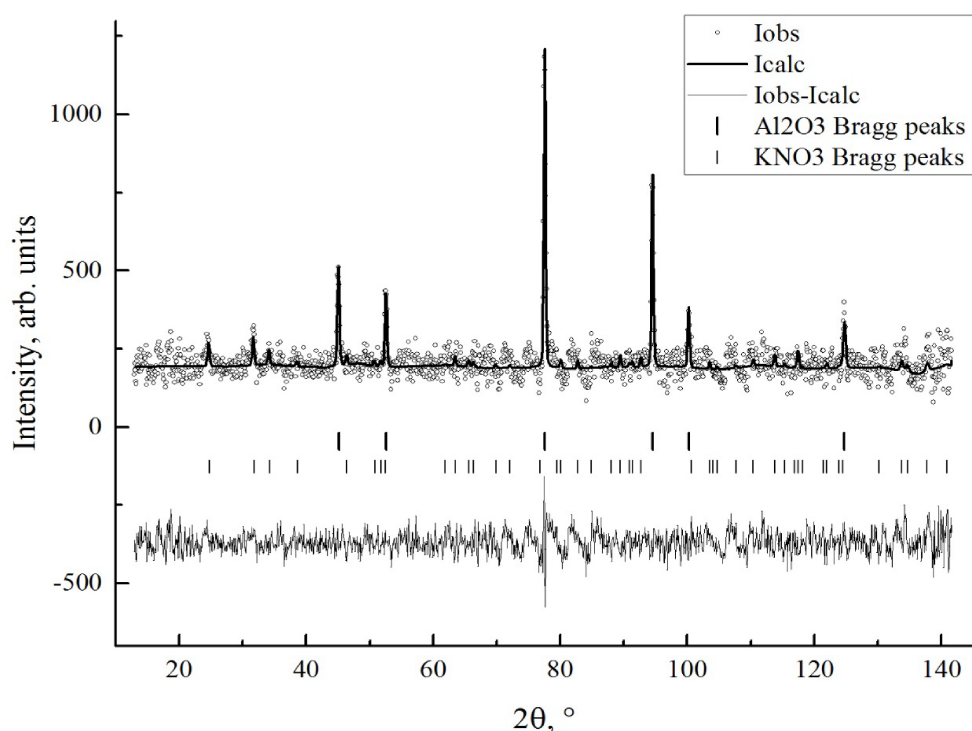


Рис. 1. Дифрактограмма НКМ $\text{KNO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $T = 385$ К при охлаждении.

Верхний ряд вертикальных штрихов указывает положения упругих пиков Al_2O_3 ,
нижний – положения упругих пиков от KNO_3 .

На рис. 2 показана температурная эволюция дифракционных спектров, относящихся к фазам KNO_3 (фон и вклад от оксида алюминия вычтены, кроме того проведена процедура сглаживания спектров), при охлаждении. Вертикальными линиями обозначены положения брэгговских пиков, по которым проводилась идентификация α -, β - и γ -фаз нитрата калия. Из анализа температурной эволюции дифракционных данных, приведенных на рис. 2, следует, что при охлаждении температура ФП из β - в γ -фазу лежит в интервале 395 – 405 К, что хорошо соответствует известному значению $T = 397$ К для массивного нитрата калия.

При температурах 395 К, 385 К и 375 К наблюдается только сегнетоэлектрическая γ -фаза наноструктурированного KNO_3 , а при температуре 365 К появляется некоторое количество (примерно 25%) низкотемпературной α -фазы. Этот вклад может относиться к остаткам массивного KNO_3 на поверхности образца, поэтому мы данную величину и приняли за верхний предел возможного содержания массивного материала в данном НКМ. Кроме того, моделирование формы линии упругих пи-

ков KNO_3 показало, что большее содержание массивного материала приводило бы к ненаблюдаемости размерного уширения в эксперименте. При дальнейшем понижении температуры содержание α -фазы растет, а сегнетоэлектрической γ -фазы соответственно уменьшается, и при температуре 325 К вклад от γ -фазы становится незначительным, но все же отличным от нуля.

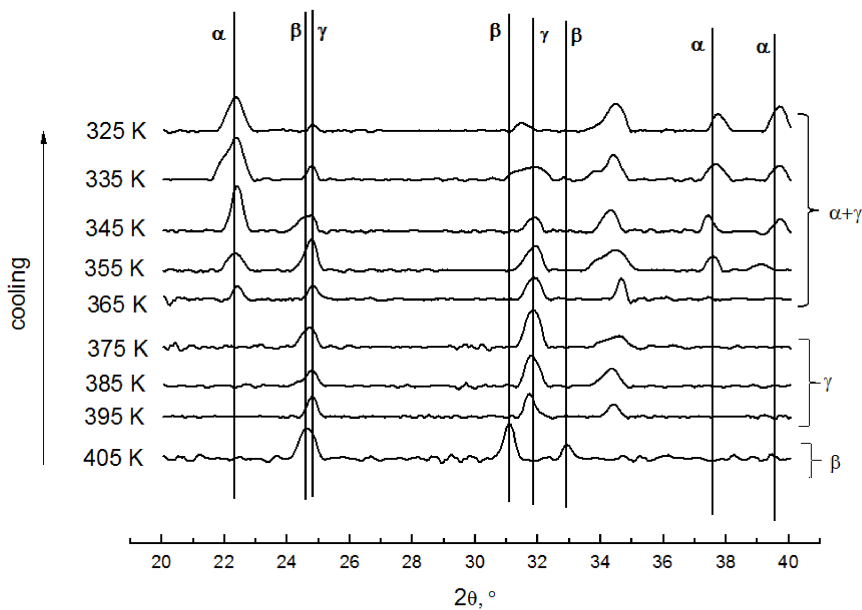


Рис. 2. Температурная эволюция дифракционных спектров KNO_3 , внедренного в нанопористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 , при охлаждении от 405 до 325 К. Вертикальными линиями отмечены положения упругих пиков, по которым проводилась идентификация α -, β - и γ -фаз нитрата калия.

Полученные дифрактограммы были обработаны с помощью метода полного профильного анализа, в результате были сделаны соответствующие количественные оценки процентного содержания различных фаз KNO_3 во всем исследованном температурном интервале (рис. 3).

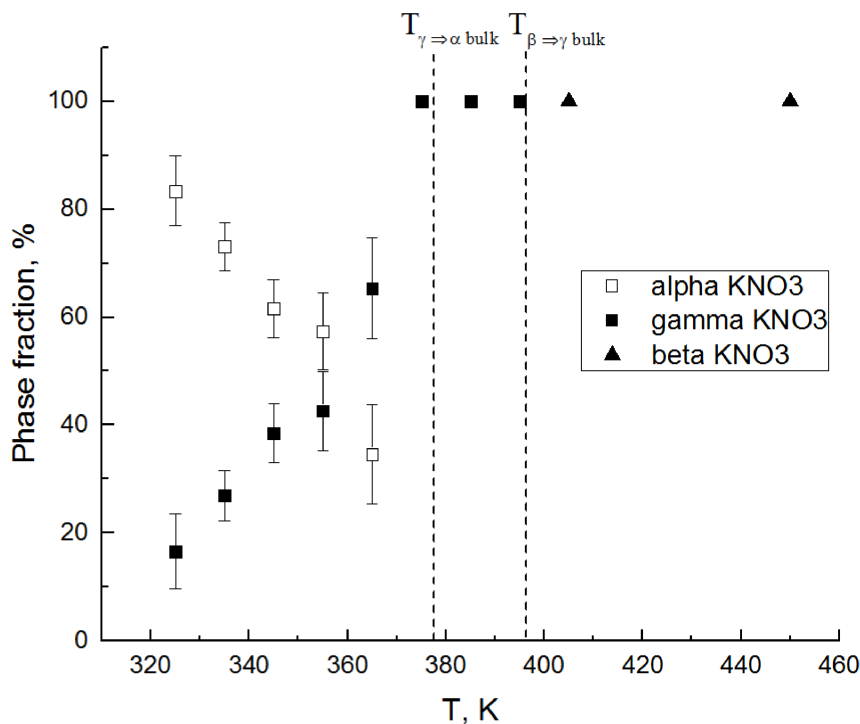


Рис. 3. Температурная зависимость изменения процентного содержания различных фаз KNO_3 в НКМ « KNO_3 +пористый Al_2O_3 » при охлаждении.

Из рис. 3 хорошо видно, что температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 значительно увеличивается за счет снижения температуры нижнего перехода из γ -фазы в α -фазу, при этом в широком интервале температур наблюдается сосуществование этих фаз. Такой результат согласуется с данными диэлектрических исследований, аналогичных НКМ KNO_3 + нанопористые пленки Al_2O_3 , приведенных в работе [16], при диаметрах пор пленок 240 и 45 нм. Согласно данным работы [16], значительного сдвига температуры перехода $\beta \rightarrow \gamma$ не наблюдается, а температура перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ существенно понижается по сравнению с массивным KNO_3 , причем величины сдвига зависят от диаметра пор и, соответственно, диаметра наночастиц KNO_3 : для диаметра пор пленки 240 нм до ~ 340 К, а для размера пор 45 нм – до ~ 305 К.

Теперь сравним результаты, полученные для НКМ на основе пористых стекол и пористого оксида алюминия. Отметим, что размеры наночастиц в случае стекол со средним диаметром пор 46 нм составляли 31(4) и 47(4) нм в зависимости от способа приготовления (из раствора или из расплава под давлением) [9], для НКМ на основе оксида алюминия – 38 (3) нм, т.е. достаточно близко. Тем не менее фазовые диаграммы резко различаются: для пористых стекол γ -фаза при понижении температуры вплоть до комнатной становится преобладающей, в отличие от НКМ на основе оксида алюминия, в которых доминирует низкотемпературная параэлектрическая α -фаза. Общей чертой является протяженный температурный интервал, в котором наблюдается сосуществование фаз. Так как размеры наночастиц KNO_3 в обоих случаях достаточно близки, то можно полагать, что именно отличие во взаимодействии внедренного вещества с матрицей приводит к значительному различию фазовых диаграмм.

Заключение

В работе проанализирована температурная эволюция кристаллической структуры НКМ KNO_3 +нанопористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 с диаметром пор 60 нм. Определен размер наночастиц (38 (3) нм) нитрата калия и построена фазовая диаграмма состояния (при охлаждении) KNO_3 . Показано, что происходит значительное расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в НКМ на величину порядка 50 К по сравнению с массивным материалом за счет снижения температуры нижнего фазового перехода. Установлено, что ниже 380 К и вплоть до 325 К наблюдается сосуществование сегнетоэлектрической и низкотемпературной-параэлектрической фаз.

1. Барышников, С.В. Диэлектрические и calorиметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.А. Шацкая, D. Michel // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 594.

2. Poprawski, R. Ferroelectric phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses / R. Poprawski, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Sieradzki, A. Cizman, J. Polanska // J. Non-Crystalline Solids. – 2007. – V. 353. – P. 4457.

3. Baryshnikov, S.V. Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves / S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Y. Milinskiy, Y.A. Shatskaya, C. Tien, D. Michel // Physica B. – 2010. – V. 405. – P. 3299.

4. Sieradzki, A. Calorimetric Investigations of Phase Transitions in KNO_3 Embedded Into Porous Glasses / A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Cizman, R. Poprawski // Ferroelectrics. – 2010. – V. 402. – P. 60.

5. Барышников, С.В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Ю.В. Патрушев // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 2439.

6. Seregin, M. Neutron and X-ray Diffraction Studies of KNO_3 Embedded into Porous Glasses / M. Seregin, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Tovar // Ferroelectric Lett. – 2014. – V. 41. – P. 1.

7. Naberezhnov, A. Phase transitions in nanostructured potassium nitrate / A. Naberezhnov, E. Koroleva, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Fokin, A. Sysoeva, A. Franz, M. Seregin, M. Tovar // Phase Transitions. – 2014. – V. 87. – P. 1148.

8. Koroleva, E. Dielectric response of potassium nitrate in a restricted geometry / E. Koroleva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Vakhrushev, A. Sysoeva, Yu. Kumzerov // Composites Part B. – 2016. – V. 94. – P. 322.

9. Набережнов, А.А. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия / А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, А. Cizman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 439.
10. Martin, Ch.R. Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach // Science. – 1994. – V. 266. – P. 1961.
11. Steinhart, M.M. Direct Synthesis of Mesoporous Carbon Microwires and Nanowires / Steinhart, Ch. Liang, G.W. Lynn, U. Gsele, Sh. Dai // Chem. Mater. – 2007. – V. 19. – P. 2383.
12. Nimmo, J.K. The crystal structures of γ - and β -KNO₃ and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ phase transformations / J.K. Nimmo, B. W. Lucas // Acta Cryst. B. – 1976. – V. 32, № 7. – P. 1968.
13. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс // пер. с англ.; под ред. В.В. Леманова, Г.А. Смоленского. – М.: Мир, 1981. – 736 с.
14. Christensen, A. Phase Transition of KNO₃ Monitored by Synchrotron X-ray Powder Diffraction / A. Christensen, P. Norby, J.C. Hanson, S. Shimada // J. Appl. Cryst. – 1996. – V. 29. – P. 265.
15. Xu, K. Temperature-dependent Raman spectra of mixed crystals of evidence for limited NaNO₃-KNO₃ Solid Solutions / K. Xu, Y. Chen // J. Raman Spectrosc. – 1999. – V. 30, № 3. – P. 173.
16. Milinskiy, A.Y. Phase Transitions in Nanocomposites Obtained by Introducing KNO₃ into the Pores of Nanosized Al₂O₃ Films / A.Y. Milinskiy, S.V. Baryshnikov // Nanoscience & Nanotechnology-Asia. – 2019. – V. 9. – P. 128. – <https://doi.org/10.2174/2210681208666180403112631>

УДК 538.958

И.В. Верхотурова, В.В. Нецименко

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ НА МИКРОПОРОШКИ ОКСИДА ЦИНКА

В данной работе представлены результаты исследования спектров диффузного отражения оксида цинка, облученного последовательно и одновременно одинаковыми по энергии, но разными по типу заряженными частицами. Показано, что в облученных микропорошках оксида цинка с наибольшей концентрацией образуются дефекты в катионной подрешетке цинка по сравнению с дефектами анионной кислородной подрешетки.

Ключевые слова: пигменты терморегулирующих покрытий, облучение, протоны, электроны, центры поглощения.

RESEARCH OF JOINT ACTION OF CHARGED PARTICLES ON ZINC OXIDE MICROPOWDERS

This paper presents the results of a study of diffuse reflectance spectra of zinc oxide irradiated sequentially and simultaneously at the same energy but different type of charged particles. It has been shown that in irradiated zinc oxide micropowders with the highest concentration defects are formed in the cationic zinc sublattice as compared with defects in the anionic oxygen sublattice.

Key words: pigments of temperature-controlled coatings, irradiation, protons, electrons, absorption centers.

DOI: 10/22250/jasu.11

В пигментах терморегулирующих покрытий на основе оксида цинка при длительном воздействии заряженных частиц космического пространства образуются радиационные дефекты, что негативно сказывается на оптических свойствах оксида цинка – уменьшается его отражательная способ-