

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НИТРАТ КАЛИЯ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

© 2023 г. А. Ю. Милинский^{1, *}, И. А. Чернечкин^{1, 2}, С. В. Барышников^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Благовещенский государственный педагогический университет”, Благовещенск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Амурский государственный университет”, Благовещенск, Россия

*E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования композитов, полученных путем смешивания нитрата калия и углеродных нанотрубок. Установлено, что эффекты взаимодействия компонентов композита приводят к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия от 22 К для KNO_3 до 38 К в композитах с содержанием углеродных нанотрубок 2.0%.

DOI: 10.31857/S0367676523702356, EDN: OLQTVL

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические материалы, благодаря наличию спонтанной поляризации, стабильной в определенном интервале температур, обладают рядом полезных для практического применения свойств. К ним, прежде всего, следует отнести высокие значения диэлектрической проницаемости, диэлектрической нелинейности, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов.

Различные типы взаимодействий между электрическими, тепловыми и механическими свойствами, демонстрируемые сегнетоэлектрическими материалами, имеют множество функциональных возможностей. Поведение и свойства сегнетоэлектрических материалов меняются в зависимости от температуры, электрического поля, давления, деформации и т.д., что обуславливает разнообразие их практического применения в различных электронных устройствах [1, 2].

Как известно, включения наноразмерных частиц в вещество могут привести к существенному изменению некоторых физических свойств по сравнению с объемным материалом. Это может проявляться даже при относительно низкой концентрации частиц включений из-за высокой площади соприкосновения компонентов. Например, в работе [3] были получены и исследованы композиты на основе сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида с добавлением наночастиц серебра размером 100 нм. Увеличение содержания наночастиц серебра от 0 до 20% привело к росту диэлектрической проницаемости ϵ'

композита на частоте 1000 Гц приблизительно в двенадцать раз по сравнению с чистым поливинилиденфторидом.

Использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок (УНТ) особенно интересно благодаря их малому размеру, большой анизотропии и уникальным механическим, тепловым и электрическим свойствам [4, 5]. Углеродные нанотрубки привлекательны в качестве наполнителей для создания композитов с высокой оптической нелинейностью [6] и диэлектрической проницаемостью [7], что актуально для применения сегнетоэлектрических материалов.

В недавней работе [7] сообщалось об изменении сегнетоэлектрических свойств нанокompозитов, содержащих окисленные многослойные углеродные нанотрубки в сочетании с сегнетоэлектриками с протонной проводимостью – дигидрофосфатом калия и триглицинсульфатом. В настоящей работе исследуются температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. Для сравнения исследовались аналогичные свойства чистого нитрата калия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Калиевая селитра KNO_3 или нитрат калия при комнатных температурах находится в параэлек-

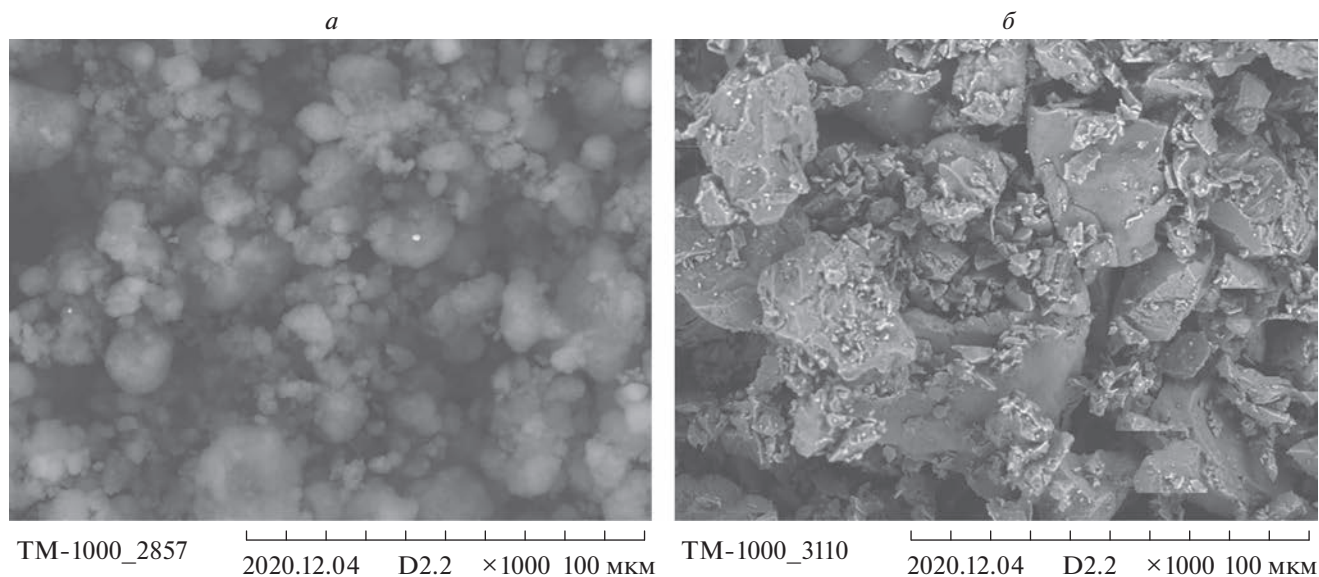


Рис. 1. Электронная фотография УНТ (а) и композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 2.0% (б).

трическом состоянии и имеет пространственную группу $P6m$ [8]. Эту фазу, как правило, обозначают α -фаза. При нагреве нитрата калия до 401 К происходит структурный фазовый переход в другую параэлектрическую β -фазу, имеющую структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении от 397 до 373 К фаза β может перейти в стабильную промежуточную сегнетоэлектрическую γ -фазу с пространственной симметрией $R3m$. При 373 К γ -фаза трансформируется в низкотемпературную параэлектрическую α -фазу. Необходимым и достаточным условием возникновения γ -фазы является нагрев нитрата калия до 453 К. Спонтанная поляризация P_s , по данным исследований пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств нитрата калия, в γ -фазе составляет около 10 мкКл/см² при 393 К [8]. Постоянная Кюри–Вейса нитрата калия составляет приблизительно 6000 К [8].

В работе [9] было показано, что температурный интервал стабильности полярного состояния в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения. При охлаждении KNO_3 от 453 К со скоростью 2 К/мин при первом цикле нагрев–охлаждение температурный интервал полярной фазы составляет 22–24 К.

В нашем эксперименте для создания композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ были использованы многослойные нанотрубки (“трубки” меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера [10]) производства фирмы Beijing Kaifa Special Material Manufacture Co. Ltd. Характерное значение расстояния между соседними графеновыми слоями близко к величине

0.34 нм (см. [11]). По данным производителя трубки имели 15–25 слоев с внешним диаметром 8–15 нм и внутренним 3–5 нм, удельная поверхность составляла 233 м²/г. Длина нанотрубок колебалась в пределах 3–12 мкм. Удельная проводимость нанотрубок составляла 1000–1500 Ом⁻¹ · м⁻¹. Из электронных фотографий УНТ (рис. 1а) видно, что они образуют агломераты от единиц до десятков микрометров. Средний размер частиц KNO_3 в композитах составлял 10 мкм.

Композиты $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ получались механическим перемешиванием порошка KNO_3 и углеродных нанотрубок в агатовой ступке в течение 5 мин с последующим прессованием под давлением 7500 кг/см² в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм. Объемное содержание нанотрубок в композитах составляло 0.5, 1.0 и 2.0%. Электронная фотография композита с содержанием УНТ 2.0% приведена на рис. 1б. Анализируя ее, можно заключить, что УНТ равномерно распределены по объему композита, о чем свидетельствует отсутствие их агломератов.

Для определения температурных зависимостей сигнала дифференциального термического анализа композитов применялся термографический анализатор Linseis STA PT 1600. Для исследования диэлектрических свойств композитов использовался измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 20 Гц–1000 кГц. В качестве электродов на поверхность образцов наносилась In-Ga паста.

Определение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ и сигнала ДТА осу-

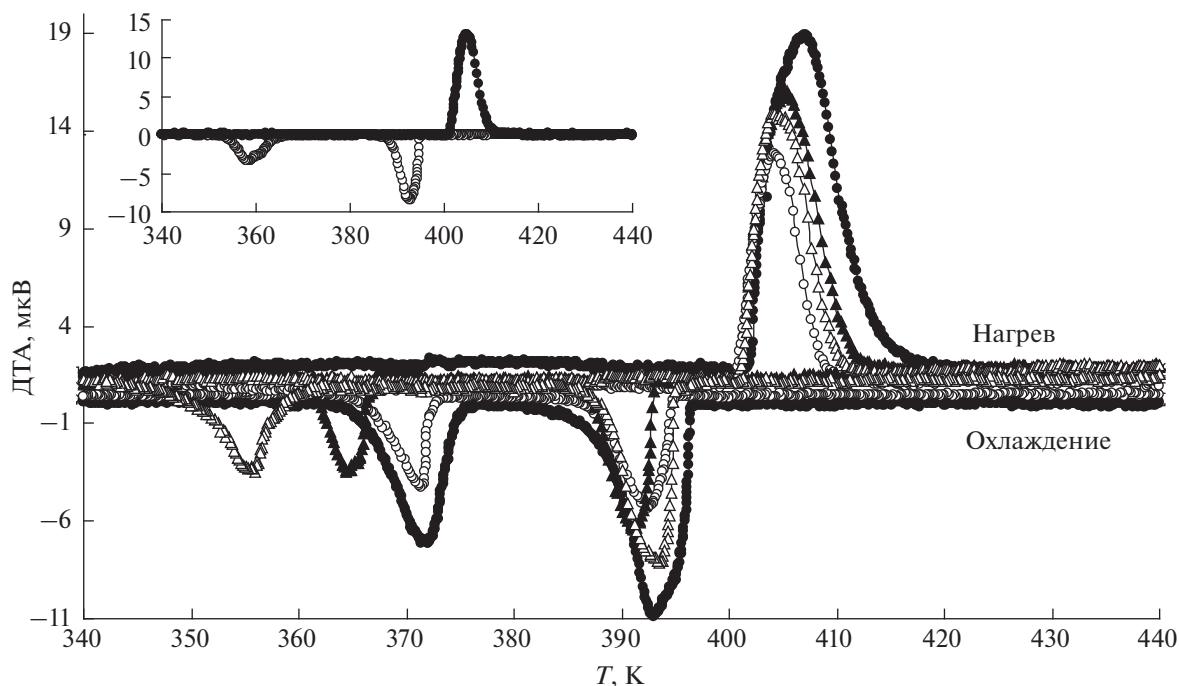


Рис. 2. Температурные зависимости сигнала ДТА для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5% (незаполненные круги), 1.0% (заполненные треугольники) и 2.0% (незаполненные треугольники) в сравнении с чистым KNO_3 (заполненные круги). На вставке в верхнем левом углу приведена температурная зависимость сигнала ДТА для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 5%.

шествялось в режиме последовательного нагрева и охлаждения со скоростью 2 К/мин в интервале температур, охватывающих структурные фазовые переходы в нитрате калия (300–455 К). Для сравнения были исследованы тепловые и диэлектрические свойства чистого нитрата калия. Следует отметить, что все представленные в данной статье экспериментальные результаты для KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ получены при первом цикле нагрев-охлаждение в одинаковом интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5, 1.0, и 2.0%. При нагреве для всех исследованных образцов наблюдается одна аномалия, соответствующая переходу KNO_3 из низкотемпературной параэлектрической α -фазы в высокотемпературную параэлектрическую β -фазу. Температура, при которой сигнал ДТА при нагреве начинает резко увеличиваться (начало структурного фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$), составляет 401 ± 1 К для всех исследованных образцов.

При охлаждении на температурных зависимостях сигнала ДТА исследуемых образцов присутствуют две аномалии, что указывает на форми-

рование промежуточной сегнетоэлектрической фазы γ . Температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ -фазы для KNO_3 составляет 22 К, что согласуется с литературными данными [8]. Для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ ($x = 0.005, 0.010, 0.020$) температурный интервал существования полярной фазы нитрата калия увеличивается в основном за счет более сильного понижения температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической γ в низкотемпературную параэлектрическую фазу α . Фазовый переход из высокотемпературной параэлектрической фазы β в сегнетоэлектрическую γ фазу понижается на 2–3 градуса в сравнении с чистым нитратом калия (рис. 2). По данным ДТА интервал сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ составляет 23, 27 и 38 К при содержании УНТ 0.5, 1.0 и 2.0% соответственно. Отметим, что при содержании в композитах УНТ более 2% интервал существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия остается равным 38 К (в качестве иллюстрации на вставке к рис. 2 показан температурный ход сигнала ДТА для композита с содержанием УНТ 5%). Это позволяет заключить о том, что двух объемных процентов УНТ достаточно для покрытия поверхности большинства частиц нитрата калия в композите.

Результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ'

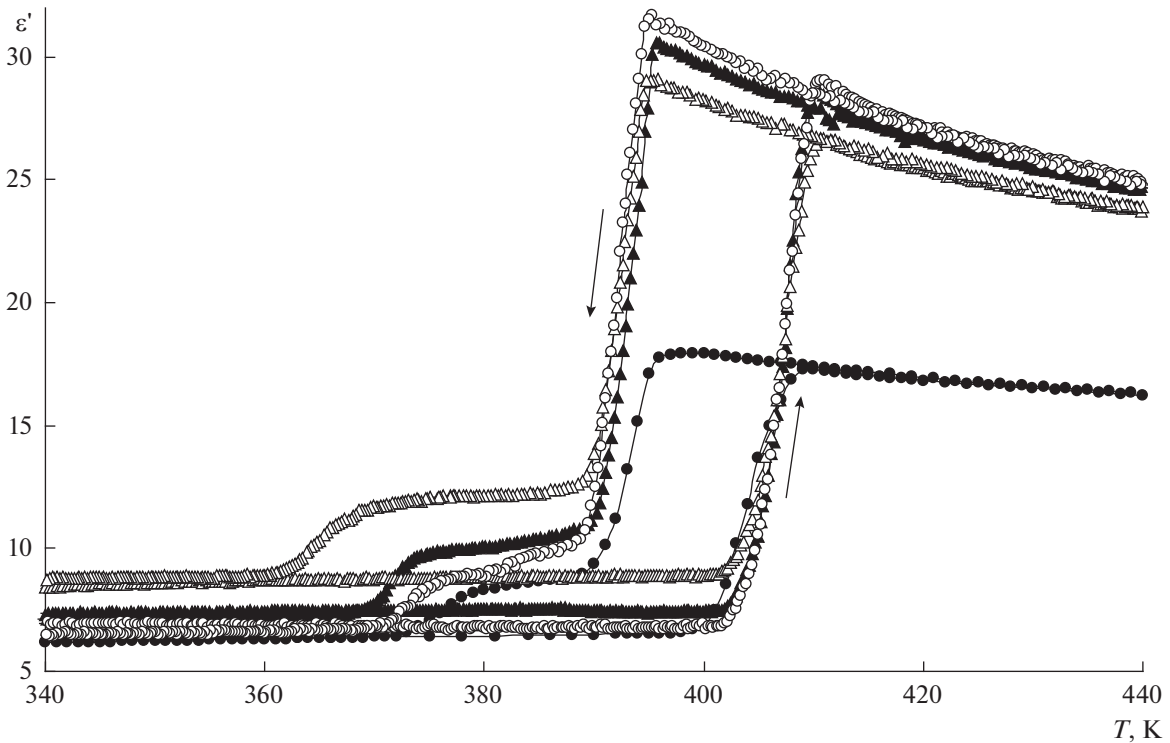


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для KNO_3 (заполненные круги) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5% (незаполненные круги), 1.0% (заполненные треугольники) и 2.0% (незаполненные треугольники).

композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ на частоте 1 МГц представлены на рис. 3. Для всех исследованных образцов температурная зависимость диэлектрической проницаемости не симметрична в связи с появлением дополнительной аномалии при охлаждении. Данная аномалия связана с возникновением сегнетоэлектрической γ -фазы. Диэлектрическая проницаемость ϵ' композитов увеличивается по сравнению с чистым KNO_3 тем

больше, чем выше концентрация углеродных нанотрубок. Величина ϵ' на частоте 1 МГц для композита с содержанием УНТ 2.0% в полярной фазе и низкотемпературной параэлектрической фазе увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия в 1.4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1.6 раза.

Рост содержания углеродных нанотрубок в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ приводит к понижению температуры, при которой смыкаются кривые $\epsilon'(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Значения этих температур согласуются с данными ДТА и подтверждают расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах.

Существенно, что добавление углеродных нанотрубок до 2.0% в нитрат калия приводит лишь к незначительному повышению диэлектрических потерь. На рис. 4 в качестве примера показаны зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для композита $(\text{KNO}_3)_{0.990}/(\text{УНТ})_{0.010}$ в сравнении с чистым KNO_3 . Максимальный рост $\text{tg}\delta$ для композита $(\text{KNO}_3)_{0.990}/(\text{УНТ})_{0.010}$ по сравнению с KNO_3 наблюдается в высокотемпературной параэлектрической фазе β и составляет 15%. Тогда как в сегнетоэлектрической фазе γ и низкотемпературной параэлектрической фазе α значения тангенса угла ди-

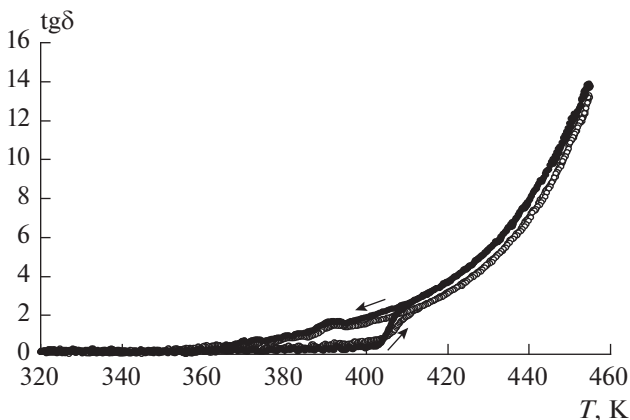


Рис. 4. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для KNO_3 (незаполненные круги) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 1.0% (заполненные круги).

электрических потерь для KNO_3 и композитов в пределах погрешности измерений совпадают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим возможные причины расширения температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, входящего в состав композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. Углеродные нанотрубки, обладающие высокими значениями удельной проводимости, в композитах равномерно распределены по поверхности частиц нитрата калия (рис. 1б). В этой связи следует предположить, что основным механизмом, приводящим к снижению температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы γ в низкотемпературную параэлектрическую фазу α , является экранирование спонтанной поляризации KNO_3 .

Слой УНТ на поверхности частиц KNO_3 подобен поверхностным слоям в сегнетоэлектриках, обладающих особыми диэлектрическими свойствами [12]. Экспериментально методами электронографического и рентгеноструктурного анализа доказано существование таких слоев, например, в титанате бария BaTiO_3 (см. [13] и ссылки в ней).

Рассмотрим композит $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ как массив частиц УНТ, находящихся в матрице KNO_3 . Теория фазового перехода для KNO_3 , была предложена в [8]. Согласно которой изменения параметров решетки при переходе кристалла из высокотемпературной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу были интерпретированы как обусловленные эффектом электрострикции. Сегнетоэлектричество в KNO_3 представляет собой упорядочение постоянных диполей (нитрат-ионов), в котором сильная решеточно-дипольная связь вызывает наблюдаемый сегнетоэлектрический переход первого рода. В разложении Ландау-Гинзбурга присутствуют члены, обусловленные электрострикцией F_1 и поляризацией F_2 [8]. Запишем плотность свободной энергии F сегнетоэлектрической компоненты композита как сумму энергии частиц KNO_3 и поверхностной энергии взаимодействия частиц KNO_3 с УНТ:

$$F = F_1 + F_2 + \Delta F_S, \quad (1)$$

где ΔF_S – поверхностная плотность свободной энергии, определяемая выражением [14]:

$$\Delta F_S = \sum_i \int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i = \sum_i \left(\int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \phi_i \eta_i dS_i \right), \quad (2)$$

где ΔF_{S_i} – энергия, приходящаяся на одну частицу, σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности i -й частицы, ϕ_i – электрический потенциал, η_i – плотность поверхностного заряда (равна поляризации частицы). Суммирование в

соотношение (2) ведется по числу частиц, приходящихся на единицу объема.

Первое слагаемое в (2) учитывает вклад поверхностных механических напряжений. Второе слагаемое учитывает энергию поля экранирования частиц KNO_3 углеродными нанотрубками в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$.

Наличие значительной площади межфазных границ в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ приводит к существенному ее вкладу в энергию композита и к уменьшению эффективного поля в частицах KNO_3 . Это может приводить к изменению температуры Кюри и спонтанной поляризации сегнетоэлектрических частиц. Согласно теории Ландау–Гинзбурга, изменение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при учете поверхностной энергии ΔF_S будет равно

$$\tilde{T}_C = T_C - \frac{1}{\alpha_0} \int \Delta F_{S_i} dS_i. \quad (3)$$

Наибольший вклад в изменение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода могут давать экранирующие поля. Численные оценки вклада экранирующих полей в понижение температуры Кюри из γ -фазы в α -фазу нитрата калия затруднительны. Тем не менее, зная константу α_0 для нитрата калия ($2 \cdot 10^{-3}$ К), можно оценить величину поверхностной энергии (2) композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. При содержании УНТ 2% и более снижение температуры Кюри из γ в α -фазу составляет 16 К. Из соотношения (3) следует, что в этом случае плотность поверхностной свободной энергии составляет 0.18 Дж/м².

Рост диэлектрической проницаемости композитов, по сравнению с чистым нитратом калия, вероятнее всего связан с эффектом Максвелла–Вагнера [14]. Он обусловлен накоплением зарядов на границах раздела материалов с различной электрической проводимостью и диэлектрической проницаемостью, например таких, как металл–диэлектрик. Время релаксации Максвелла–Вагнера τ_{MW} обратно пропорционально проводимости системы, что означает большую выраженность этого эффекта для проводящих материалов [14]:

$$\tau_{\text{MW}} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (4)$$

где ε_1 , ε_2 и σ_1 и σ_2 – диэлектрические проницаемости и проводимости первого и второго материала соответственно.

В нашем случае, ввиду существенной разницы проводимости нитрата калия и углеродных нанотрубок, эффект Максвелла–Вагнера должен быть ответственным за рост диэлектрической проницаемости композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ выявили расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия с ростом содержания многослойных углеродных нанотрубок с внешним диаметром 8–15 нм и внутренним 3–5 нм. Интервал полярной фазы, по результатам исследования температурных зависимостей сигнала ДТА и диэлектрической проницаемости ϵ' , составляет 22, 23, 27 и 38 К для нитрата калия и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5, 1.0, и 2.0% соответственно.

Расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия связывается с экранированием углеродными нанотрубками спонтанной поляризации частиц KNO_3 . Величина диэлектрической проницаемости ϵ' композитов увеличивается с ростом x . Для композита с содержанием $(\text{KNO}_3)_{0.980}/(\text{УНТ})_{0.020}$ в полярной фазе и низкотемпературной параэлектрической фазе ϵ' на частоте 1 МГц увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия в 1.4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1.6 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yanga L., Konga X., Lib F. et al.* // *Progr. Mater. Sci.* 2019. V. 102. P. 72.
2. *Shkuratov S. I., Lynch C. S.* // *J. Materiomics.* 2022. V. 8. P. 739.
3. *Huang X., Jiang P., Xie L.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. No. 24. Art. No. 242901.
4. *Fan B., Zhou M., Zhang C. et al.* // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. Art. No. 075071.
5. *Zhang Q.M., Li H.F., Poh M. et al.* // *Nature.* 2002. V. 419. P. 284.
6. *Верховская К.А., Ларюшкин А.С., Савельев В.В. и др.* // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. № 8. С. 61; *Verkhovskaya K.A., Laryushkin A.S., Savel'ev V.V. et al.* // *Tech. Phys.* 2014. V. 84. No. 8. P. 122.
7. *Nguyen H.T.* // *Appl. Phys. A.* 2022. V. 128. P. 1032.
8. *Chen A., Chernow F.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 154. P. 493.
9. *Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao. U.R.K.* // *J. Therm. Analyt. Calorim.* 1974. V. 6. P. 613.
10. *Елецкий А.В.* // *УФН.* 2002. Т. 172. № 4. С. 401; *Eletskii A.V.* // *Phys. Usp.* 2002. V. 45. P. 369.
11. *Милинский А.Ю., Барышников С.В., Стукова Е.В. и др.* // *ФТТ.* 2021. Т. 63. № 6. С. 767; *Milinskii A.Yu., Baryshnikov S.V., Stukova E.V. et al.* // *Phys. Solid State.* 2021. V. 63. P. 872.
12. *Yanga Q., Caob J., Zhoua Y. et al.* // *Acta Materialia.* 2016. V. 112. P. 216.
13. *Fridkin V.M.* *Ferroelectric semiconductors.* N.Y.: Plenum Publishing Corporation, 1980.
14. *Iwamoto M.* / In: *Encyclopedia of nanotechnology.* Springer, 2012.

Dielectric and thermal properties of potassium nitrate–carbon nanotubes composites

A. Yu. Milinskiy^{a, *}, I. A. Chernechkin^{a, b}, S. V. Baryshnikov^{a, b}

^a*Blagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, 675004 Russia*

^b*Amur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia*

*e-mail: a.milinskiy@mail.ru

The results of a study of composites obtained by mixing potassium nitrate and carbon nanotubes are discussed. It has been shown that the effects of the interaction of the composite components lead to the expansion of the temperature range of the existence of the ferroelectric phase of potassium nitrate from 22 K for KNO_3 to 38 K for a composite with a carbon nanotubes content of 2.0 vol % percent.