

УДК 536.4 537.2

**А. В. Радиевский, А. А. Набережнов,
Н. М. Никулин, А. В. Фокин**

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ КАЛИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В МАССИВНОМ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$**

1

Исследовано влияние примеси калия на критическое поведение $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$.

The article examines the influence of potassium impurity on the critical behavior of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$.

Ключевые слова: фазовый переход, наноструктура, примеси.

Keywords: phase transition, nanostructure, impurities.

Нитрит натрия (NaNO_2) является прекрасным модельным объектом для исследования свойств наноструктурированных материалов. Благодаря хорошей смачиваемости он легко вводится в разные искусственные и природные пористые матрицы с различной геометрией, топологией, размерами и связностью пор. Это дает возможность получать большие объемы подобных нанокомпозитных материалов (НКМ) и использовать мощные и высокоточные методы исследования макро- и микроскопических особенностей свойств и структуры НКМ, такие как рассеяние нейтронов, измерение теплоемкости, ЯМР, исследование внутреннего трения и модуля сдвига [1–7]. В результате можно последовательно изучить влияние размеров и химического состава наночастиц на наблюдаемые макроскопические свойства НКМ, в том числе и на характер фазового перехода (ФП). В настоящей работе мы будем рассматривать влияние примесей калия (К) на характер фазового перехода в сегнетоэлектрике $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$.

В массивных образцах чистого нитрита натрия при $T_c = 438$ К имеет место фазовый переход первого рода (ФП1) типа «порядок — беспорядок» (рис.). Ниже температуры ФП нитрит натрия является сегнетоэлектриком, в котором спонтанная поляризация направлена вдоль одной из осей кристалла (b), а ее возникновение связано с упорядочением групп NO_2 вдоль этой оси, сопровождаемым смещением ионов натрия вдоль направления b . Параметр порядка $\eta = (f_1 - f_2)$, где f_1 и f_2 — заселенности кристаллографически эквивалентных позиций для групп NO_2 и пропорционален поляризации. В парафазе (выше T_c) оба возможных положения нитритных групп заселены равновероятно, и поляризация равна нулю. В узком интервале температур 437–438 К наблюдается несоответствующая антисегнетоэлектрическая фаза, связанная с частичным разу-



порядочением групп NO_2 вдоль оси a . Таким образом, имеется цепочка фазовых переходов: при $T_i = 438 \text{ K}$ — ФП второго рода (ФП2) из парафазы в несоразмерную антисегнетоэлектрическую фазу, при $T_c = 437 \text{ K}$ — ФП1 из антисегнетоэлектрической фазы в соразмерную сегнетоэлектрическую.

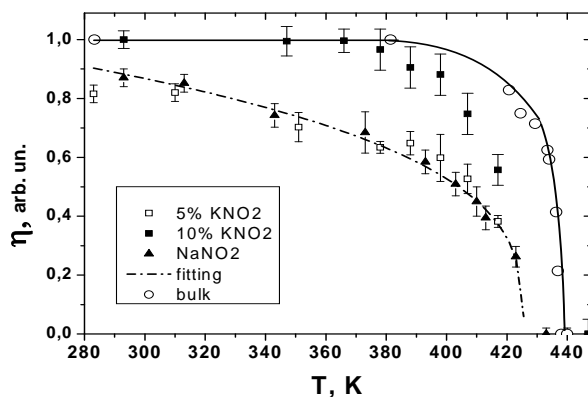


Рис. Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (белые окружности) [8] и для НКМ на основе пористых стекол со средним диаметром пор 7 нм: черные треугольники — NaNO_2 , белые квадраты — 95 % NaNO_2 + 5 % KNO_2 , черные квадраты — 90 % NaNO_2 + 10 % KNO_2 . Штрих-пунктирная кривая — результат подгонки степенной зависимостью $(1-T/T_c)^\beta$

Отметим, что из-за близости T_i и T_c флуктуационная область ФП для чистого и массивного нитрита натрия не мала — $|(T - T_c)/T_c| > G_i \sim 10^{-3}$. Число Гинзбурга G_i определяет температурную ширину флуктуационной области, а применимость теории Ландау ФП определяется критерием Гинзбурга:

$$1 \gg |(T - T_c)/T_c| \gg G_i = (r_0/r_c)^6, \quad (1)$$

где r_0 — характерный радиус взаимодействия, r_c — корреляционный радиус флуктуаций, который в самой точке ФП неограниченно возрастает $r_c \rightarrow \infty$.

В рассматриваемых в настоящей работе НКМ ситуация значительно сложнее. Здесь единственным характерным размером является диаметр пор ($d = 7 \text{ нм}$), и поэтому число Гинзбурга $G_i \sim 1$.

Таким образом, роль флуктуаций параметра порядка в НКМ, на фоне понижения общего числа степеней свободы, по сравнению с массивными образцами, становится определяющей для очень большого интервала температур. Косвенным подтверждением данного вывода является экспериментально обнаруженное изменение температурной зависимости параметра порядка в НКМ по сравнению с массивным материалом (штрих-пунктирная кривая на рис.), имеющей вид $\eta(T) \sim (1-T/T_c)^\beta$ с $\beta = 0,33$. Дело в том, что данная зависимость характерна для массивных образцов систем изинговского типа лишь в очень узкой окрестности температуры ФП2, которую и называют критической, или флуктуационной, показатель β называют критическим индексом. Вне этой области верна теория Ландау со среднеполевым значением $\beta \approx 0,5$. Исследуемый NaNO_2



принадлежит к изинговскому классу универсальности [12]. Уменьшение размеров пор в НКМ приводит к очень существенному расширению флуктуационной области ($G_i \sim 1$), поэтому «критическая» зависимость $\eta(T) \sim (1-T/T_c)^\beta$ становится лидирующей практически на всем интервале температур. Этим, вероятно, и объясняется успех аппроксимации [2].

Корректное описание ФП в таком случае возможно только в рамках флуктуационной теории ФП, в частности методами ренормализационной группы (РГ).

Примеси принято разделять на два сорта по тому, как они распределены в матрице [9]. Если способ приготовления образца таков, что примеси находятся в равновесии с матрицей основного вещества, то их принято называть расплавленными. Термодинамическое поведение таких примесей определяется поведением переменных основной системы (поляризации в нашем случае). Обозначим эти переменные $\eta(r)$, а переменные, описывающие примесную конфигурацию, — $\tau(r)$. Тогда полная функция распределения, описывающая реализации обеих конфигураций, будет иметь вид

$$P[\eta, \tau] = \exp(-\beta H[\eta, \tau]) / Z, \quad (2)$$

где $\beta=1/kT$, а статистическая сумма полной системы определяется континуальным интегралом $Z = \int D\eta D\tau \exp(-\beta H[\eta, \tau])$, $H[\eta, \tau]$ — ее гамильтониан. Для того чтобы получить распределения для каждой из конфигураций в отдельности, достаточно проинтегрировать (2) по одной из переменных $\eta(r)$ или $\tau(r)$:

$$P[\eta] = (\int D\tau \exp(-\beta H[\eta, \tau])) / Z, \quad P[\tau] = (\int D\eta \exp(-\beta H[\eta, \tau])) / Z. \quad (3)$$

Как правило, при приготовлении образца примеси не успевают прийти в термодинамическое равновесие с матрицей и как бы «вмораживаются» в нее в виде некоторой конфигурации $P[\tau]$, несущей память о способе приготовления системы. Такие примеси называют замороженными.

Условную плотность распределения конфигурации параметра порядка при фиксированном $P[\tau]$ можно представить в виде $P[\eta | \tau] = (\int D\eta \exp(-\beta H[\eta | \tau])) / Z[\tau]$, где статистическая сумма при заданной примесной конфигурации $P[\tau]$. $Z[\tau] = \int D\eta \exp(-\beta H[\eta | \tau])$, $H[\eta | \tau]$ — гамильтониан системы. Полная функция распределения задается произведением $P[\tau]P[\eta | \tau]$. Представляется естественным определить свободную энергию как среднее с распределением $P[\tau]$ от $\ln(Z[\tau])$, т.е.

$$F = -\int D\tau P[\tau] \ln(Z[\tau]) = -\int D\tau P[\tau] \ln(\int D\eta \exp(-\beta H[\eta | \tau])), \quad (4)$$

которая явным образом зависит от конфигурации примесей $P[\tau]$.

Задача (4) в общем виде практически неразрешима. Некоторое продвижение допускает случай примесей, не нарушающих исходную симметрию системы. Как показал эксперимент [2], в сегнетоэлектрической фазе орторомбическая симметрия нитрита натрия при малых добавках калия не меняется, следовательно, наша задача сводится именно к этому случаю.

Случайное поле примесей, не нарушающих симметрию, можно проинтерпретировать как случайные вариации параметров (вершин) $\tau_i(r)$ функционала свободной энергии. Тогда модельный функционал



Гинзбурга – Ландау в d -мерном пространстве для нитрита натрия в присутствии примесей представим в виде

$$\begin{aligned} H[\eta | \tau] = & \frac{1}{2} \int d^d r \{ (c + \tau_c) [(\nabla \eta_1)^2 + (\nabla \eta_2)^2] + (\delta + \tau_\delta) [\eta_1 \nabla \eta_2 - \eta_2 \nabla \eta_1] + \\ & + (t + \tau_t) [(\eta_1)^2 + (\eta_2)^2] + \sum_{p=1}^N \frac{(u_p + \tau_u)}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} B_{\alpha\beta\gamma\delta}^p \eta_\alpha \eta_\beta \eta_\gamma \eta_\delta + \\ & + \sum_{m=1}^M \frac{(w_m + \tau_w)}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma\rho} Q_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma\rho}^m \eta_\alpha \eta_\beta \eta_\gamma \eta_\delta \eta_\sigma \eta_\rho \} + H_{external}[\eta | \tau] + H_{surface}[\eta | \tau]. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $H_{external}[\eta | \tau]$ описывает взаимодействие с внешним полем, $H_{surface}[\eta | \tau]$ – вклад поверхности. В локальной части учтены (при соответствующем выборе коэффициентов $B_{\alpha\beta\gamma\delta}^p$ и $Q_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma\rho}^m$) все допустимые симметрией системы инварианты до шестой степени включительно.

Заметим, что градиентная часть включает инвариант Лифшица. Инвариант такого типа необходим для возникновения несоразмерной фазы. Обычно его связывают с наличием внутри зоны Бриллюэна особых (симметричных) точек – точек Лифшица. Это ведет к необходимости учитывать в теоретическом описании многокомпонентность параметра порядка и включать соответствующие этим точкам инварианты Лифшица в функционал свободной энергии исследуемой системы. В некоторых системах такой инвариант не допускается симметрией кристалла, тогда для описания несоразмерной фазы вместо $[\eta_1 \nabla \eta_2 - \eta_2 \nabla \eta_1]$ включают инвариант вида $[\eta_1 \nabla \xi - \xi \nabla \eta_1]$, где ξ описывает некоторое дополнительное флуктуирующее поле (например, компоненты тензора деформаций), взаимодействующее с параметром порядка η . В любом случае вид модельного функционала (5) (при соответствующем выборе коэффициентов $B_{\alpha\beta\gamma\delta}^p$ и $Q_{\alpha\beta\gamma\delta\sigma\rho}^m$ и флуктуирующих переменных) остается неизменным.

Стабильность несоизмеримой фазы определяется знаком и величиной коэффициента δ перед $[\eta_1 \nabla \eta_2 - \eta_2 \nabla \eta_1]$ и поддерживается за счет развитых критических флуктуаций. Одновременно δ определяет характерный пространственный размер l_i коллективных возбуждений в несоразмерной фазе. Гипотетически уменьшение диаметра наночастиц до размеров $\sim l_i$ может привести к полному подавлению несоразмерной фазы. С другой стороны, внесение «объемных» примесей как в массивный образец, так и в НКМ неизбежно порождает в системе некоторый дополнительный параметр с размерностью длины. При этом можно ожидать, что сравнительно мелкомасштабные примесные возмущения могут несколько стабилизировать несоизмеримую фазу на более широкий интервал температур, а в случае НКМ предотвратить ее подавление при повышении концентрации примеси. Данный вопрос требует дальнейшего исследования и экспериментальных подтверждений.

Во всяком случае, из приведенного анализа следует, что любые примеси в несоразмерной фазе нарушают ее «симметрию» и изложенный выше подход в этой фазе не работает.



Вернемся к анализу соразмерной сегнетоэлектрической фазы. Формально форма четвертого порядка по η при ФП1 в (5) отрицательна. Именно поэтому в (5) удержаны инварианты шестого порядка по η . В методе РГ появление ФП1 связывают либо с отсутствием устойчивых неподвижных точек РГ, либо с уходом фазовых траекторий уравнений РГ для вершин u_p из области положительной определенности формы четвертого порядка. В последнем случае ФП1 интерпретируют как флуктуационно индуцированный фазовый переход. Если же соответствующие затравочные параметры u_p находятся в области притяжения к устойчивой неподвижной точке, то в системе имеется фазовый переход второго рода (ФП2). В нашем случае число компонент параметра порядка $n < 4$, и устойчивая неподвижная точка для функционала (5) заведомо существует [9]. Соответственно, в системе с функционалом (5), наряду с экспериментально обнаруженным ФП1, гипотетически возможно существование и ФП2.

Таким образом, центральным вопросом настоящего исследования является вопрос о том, может ли влияние примесей перенормировать затравочные вершины (5) таким образом, чтобы они попали в область притяжения к устойчивой неподвижной точке РГ. Если да, то будет реализована смена рода ФП1 \rightarrow ФП2.

Заметим, что в НКМ на основе пористых стекол, содержащих нитрит натрия, при уменьшении диаметра пор d (в частности, для пористых стекол с d 3 и 7 нм) процесс ФП1 \rightarrow ФП2 наблюдается экспериментально [10]. Можно было бы связать это с наличием в (5) членов $H_{external}[\eta | \tau]$ или $H_{surface}[\eta | \tau]$. Относительная роль $H_{surface}[\eta | \tau]$ в НКМ стремительно возрастает при уменьшении размеров наночастиц. Частично влияние $H_{surface}[\eta | \tau]$ можно учесть в рамках «примесной модели», рассматривая влияние неоднородностей поверхности пор матрицы НКМ на чистое вещество наночастицы как некоторую поверхностную (на сфере диаметром d) реализацию «вмороженных» примесей $P[\eta | \tau_{surface}]$.

В таком подходе уменьшение размеров чистых наночастиц в НКМ качественно эквивалентно увеличению концентрации «поверхностной примеси» и должно приводить к тем же температурным эффектам, что и допирование в массивных образцах (как будет показано ниже, уменьшению температуры ФП). К сожалению, полный и детальный учет размерных эффектов требует специального исследования и выходит за рамки настоящей работы.

Высшие моменты от случайной реализации примесных переменных $\tau_i(r)$ имеют вид

$$\begin{aligned} \int d^d r \langle \tau_a(r) \tau_b(r') \rangle &= \Delta_{ab} , \\ \int d^d r d^d r' \langle \tau_a(r) \tau_b(r') \tau_c(r'') \rangle &= \Delta_{abc} , \dots \end{aligned} \quad (6)$$

В (6) угловые скобки $\langle \dots \rangle$ — означают конфигурационное усреднение. Очевидно, что если бы эти корреляторы стремились к нулю при $T \rightarrow T_c$ то влиянием примесей можно было бы пренебречь. В общем случае это не так. Более того, если критический индекс теплоемкости $\alpha > 0$, то фор-



мально при $T \rightarrow T_c$ линейный отклик на возмущение τ_τ локальной температуры $(t + \tau_\tau)$ неограниченно возрастает [9], а примесная вершина $\Delta \sim \int d^d r \langle \tau_\tau(r) \tau_\tau(r') \rangle$ дает наибольший вклад в перенормировку.

При малой концентрации примесей ($\sim \Delta$) высшими корреляторами можно пренебречь, а уравнения РГ для сегнетоэлектрической фазы можно выписать в рамках теории возмущений по вершинам u_p и примесной вершине Δ . В первом порядке теории возмущений они имеют общую структуру следующего вида [11]

$$\begin{aligned} \dot{u}_p &= u_p - \sum_{p', p''} D_{pp'}^p u_{p'} u_{p''} + 6\Delta u_p \equiv u_p (1 + 6\Delta) - R_p(u^2); \\ \dot{\Delta} &= \Delta [1 - 2\sum_p g_p u_p + 4\Delta]. \end{aligned} \quad (7)$$

Перенормированное значение параметра температуры $t \sim (T - T_c)/T_c$ в нижайшем порядке РГ определяет соотношение [9]

$$t^* = -(\sum_p g_p u_p - \Delta). \quad (8)$$

В чистом пределе оно отрицательно, поэтому с учетом положительности Δ (6) и его знака в (8) можно утверждать, что внесение примесей в массивный образец должно приводить к уменьшению истинной температуры фазового перехода на величину порядка

$$(T_c - T_c^*) \sim T_c \Delta. \quad (9)$$

Аналогичный эффект следует ожидать и в чистом НКМ с заменой в (9) объемной Δ на поверхностную $\Delta_{surface} \sim 1/d$. Зависимость $(T_c - T_c^*) \sim 1/d$ предсказывает и более сложная модель Гиббса – Томсона.

В эксперименте действительно наблюдается понижение T_c на 15 градусов для НКМ с порами диаметром 7 нм, содержащих чистый нитрит натрия. В случае НКМ с примесями калия величина понижения T_c такая же, как и без примеси калия. Однако с увеличением доли К температурная зависимость параметра порядка резко изменяется (черные квадраты на рис., с. 82), что может быть следствием стабилизации несоразмерной фазы при появлении дополнительного «примесного» масштаба длины.

Хорошо известно, что при анализе структуры множества затравочных параметров физический смысл имеют не сами коэффициенты при независимых инвариантах четвертого порядка, а их взаимные отношения. Уравнения (7), следовательно, можно переписать, введя относительные переменные $x_p = u_p / u_1$, где $p \neq 1$ и $z = \Delta / u_1$. Вычисляя \dot{x}_p , имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{x}_p}{u_1} &= \frac{1}{u_1^3} [u_p R_1(u^2) - u_1 R_p(u^2)], \\ \frac{\dot{z}}{u_1} &= z [2z - A(x)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Из (10) непосредственно видно, что примесная вершина Δ (или соответственно z) выпадает из системы уравнений для \dot{x}_p , которая в ре-



зультате совпадает с аналогичной системой в отсутствие примесей. Уравнение для \dot{z} имеет общую структуру типа уравнения Бернулли, в котором $A(x)$ полином второго порядка относительно x_p .

Из уравнений (10) очевидно, что при $z > 0$ количество неподвижных точек удваивается, причем все они имеют те же проекции на подпространство $\{x_p\}$, что и точки чистой системы уравнений. Устойчивая неподвижная точка также расщепляется на две. При этом то, какая из этих точек устойчива ($z=0$ или $z \neq 0$), определяется знаком индекса теплоемкости $\alpha = 2(1 - 2\sum_p g_p u_p)$. Данное удвоение, однако, несущественно,

так как проекции этих точек на подпространство $\{x_p\}$ совпадают, сепаратрисы области притяжения образуют в направлении оси z прямой цилиндр, ортогональный к $\{x_p\}$. В результате области физических затравочных параметров функционала (5), для которых имеется ФП, не изменяются под действием примесей.

Учет следующих порядков теории возмущений в уравнениях РГ может исказить фазовый портрет. Но интегралы РГ, в том числе и сепаратрисы, не изменяются. С точки зрения качественных выводов существенно не столько сохранение всего портрета, сколько сохранение именно сепаратрис, разделяющих области притяжения и ухода в направлении границ устойчивости, которым соответствуют различные инварианты упорядочения компонент η_α параметра порядка. Заметим, что преобразования группы симметрии системы переводят границы положительной определенности формы четвертого порядка друг в друга. Так как система (точных) уравнений РГ автономна, то ее интегральные кривые не пересекаются (кроме особых — неподвижных точек), так что вместе с границами устойчивости переходят друг в друга и сектора, из которых траектории пересекают эти границы, а сепаратрисы меняются местами, оставляя соответствующие интегралы РГ инвариантными. Данное свойство является следствием трансформационных свойств системы и сохраняется при введении в нее примесей, не нарушающих симметрию.

Можно сделать вывод о том, что малые концентрации примесей калия в $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ не могут изменить характер фазового перехода в массивном образце. Единственным результатом допирования в этом случае является снижение температуры ФП. Этот вывод остается в силе и для НКМ. Таким образом, экспериментально обнаруженное изменение температурной зависимости параметра порядка в НКМ скорее всего является исключительно размерным эффектом, связанным со значительным увеличением флуктуационной области.

Список литературы

1. Golosovsky I. V., Fokin A. V. et al. // Physical Review Letters. 2002. 89. P. 175503–1.
2. Naberezhnov A., Fokin A. et al. // European Physical Journal. 2003. E12. S. 21.
3. Vakhruшев S. B., Kumzerov Yu. A. et al. // Physical Review. 2004. B70. P. 132102–1.
4. Kutnjak Z., Vodopivec B. et al. // Journal Chem. Physics. 2005. 123. P. 084708.
5. Dvornikov V., Korotkov L. et al. // Ferroelectrics. 2008. 372. P. 162.
6. Cheng Tien, Чарная Е. В., Барышников С. В. и др. // ФТТ. 2004. 46. P. 2224.



7. Барышников С. В., Чарная Е. В. и др. // ФТТ. 2007. 49. С. 751.
8. *A. da Costa Lamas, Chang S.-L. et al.* // *Physica Status Solidi (a)* 68. 1981. P. 173.
9. Иванченко Ю. М., Лисянский А. А., Филиппов А. Э. Флуктуационные эффекты в системах с конкурирующими взаимодействиями. Киев, 1989.
10. *Fokin A., Kumzerov Yu. et al.* Ferroelectric phase transitions in sodium nitrite nanocomposites // *Journal of electroceramics*. 2008. P. 1–7. online.
11. *Radievsky A. V., Filippov A. E.* Phase Transitions. 1992. 45. P. 277.
12. *Bruce A. D., Cowley R. A.* Structural Phase Transitions. London, 1981.

Об авторах

- А. А. Набережнов — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.
Н. М. Никулин — канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канга.
А. В. Радиевский — канд. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канга, ст. науч. сотр. ЗО ИЗМИРАН.
А. В. Фокин — науч. сотр., ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

Authors

- A. Naberezhnev — Dr., Ioffe Physical Technical University.
N. Nukulin — Dr., head of the Department of Applied Physics, IKSUR.
Radiyevsky — Dr., IKSUR, Western Division of the Institute of Terrestrial Magnetism Ionosphere and Radiowave.
A. Fokin — Institute of Terrestrial Magnetism Ionosphere and Radiowave, Saint Petersburg.