

# Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$

© С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский\*, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов\*, А.В. Фокин, М. Tovar\*\*, М. Glazman\*\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\*\* Hahn-Meitner-Institute, BENSC, D-14109 Berlin, Germany

\*\*\* General Innovations & Goods Inc., 43209 Columbus, Ohio, USA

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

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2007 г.)

Приводятся результаты исследования температурной эволюции структуры и диэлектрических свойств твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  ( $x = 0, 0.05$  и  $0.1$ ), внедренных в пористые стекла со средним диаметром пор  $70 \pm 10 \text{ \AA}$ , в температурном интервале  $300\text{--}447 \text{ K}$ , т.е. в сегнето- и параэлектрической фазах. Проводится сравнение структурных свойств массивных и наноструктурированных материалов. Показано, что введение небольших примесей калия приводит к видимому изменению соотношения интенсивностей упругих брэгговских пиков при сохранении пространственной группы, характеризующей структуру данных нанокompозитов. Существенного понижения температуры фазового перехода при увеличении доли калия не наблюдалось. Измерения диэлектрического отклика показали, что с ростом содержания калия в области состояния предплавления происходит заметное „ужесточение“ решетки, приводящее к уменьшению диэлектрических потерь.

Работа проводилась при поддержке Госконтракта № 02.513.11.3313, грантов НШ-5169.2006.2 и РФФИ № 07-02-00263, 06-02-17313, 07-02-00608. Один из авторов (А.А.Н.) благодарит НМИ и BENSC за финансовую поддержку при проведении измерений.

PACS: 61.05.F-, 61.46.-w, 77.22.Ch

## 1. Введение

Хорошо известно, что размерные эффекты приводят к значительным изменениям характеристик не только фазовых переходов (ФП), но и физических свойств ультрадиспергированных материалов. Следует ожидать, что эти эффекты станут наиболее существенными, если характерный размер нанообъектов становится сравнимым с корреляционной длиной критических флуктуаций параметра порядка. Нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) является прекрасным модельным объектом для исследования свойств наноструктурированных материалов. Из-за хорошей смачиваемости он легко вводится в разные искусственные и природные пористые матрицы с различной геометрией, топологией и связностью пор. Причем, используя широкий набор пористых матриц с различными средними диаметрами нанопор, можно последовательно проследить влияние уменьшения размера наночастиц и их пространственной организации на наблюдаемые макроскопические свойства. А возможность получения больших объемов подобных нанокompозитных материалов (НКМ) позволяет использовать дополнительные методы исследований макро- и микроскопических особенностей свойств и структуры НКМ, в том числе рассеяние нейтронов, измерение теплоемкости, ЯМР,

исследование внутреннего трения и модуля сдвига. В последние годы такие исследования, включая и исследование диэлектрического отклика, проводились для НКМ с нитритом натрия на основе опалов [1], пористых стекол [2–9], хризотилловых асбестов [10] и мезопористых структур MCM-41 и SBA-15 [11]. Для данного НКМ были обнаружены не только гигантский рост диэлектрической проницаемости на низких частотах [1,5] и значительное увеличение проводимости в параэлектрической фазе [9,12], но и смена рода ФП от первого ко второму при размерах нанокластера менее  $50 \text{ nm}$  [2,8,13]. Было также показано, что в высокотемпературной фазе возникает состояние объемного предплавления, характеризующееся значительным ростом амплитуд тепловых колебаний ионов [7], увеличением подвижности ионов натрия [6], резким уменьшением модуля сдвига и внутреннего трения [14]. Для НКМ на основе пористых стекол наблюдалось понижение температуры сегнетоэлектрического ФП при уменьшении среднего диаметра пор [13]. Для нитрита натрия, внедренного в мезопористые матрицы MCM-41 и SBA-15, наблюдалась явная зависимость свойств НКМ от температурной предыстории, в частности от многократности циклов охлаждения–нагревания с проходом через точку ФП [3,11]. Объяснить полученные результаты авторы

смогли, предположив, что даже в низкотемпературной фазе сосуществуют два агрегатных состояния: нормальное кристаллическое и расплав. Таким образом, видно, что этот НКМ обладает целым рядом интересных физических свойств, которые делают его привлекательным не только для систематического исследования, но и для возможных практических применений (например, в качестве микроскопического аналога конденсаторов с большой емкостью). К сожалению, температура ФП (437 К) у нитрита натрия значительно выше комнатной, что существенно ограничивает область возможного применения. С другой стороны, хорошо известно, что добавление к нормальному сегнетоэлектрику примеси диэлектрика позволяет понизить температуру ФП. В качестве такой примеси мы выбрали нитрит калия, который достаточно близок по температуре плавления и свойствам к нитриту натрия, хорошо смешивается с последним в расплаве, образуя непрерывный ряд твердых растворов [15,16], а также хорошо смачивает исходную матрицу из пористого стекла. В настоящей работе приводятся результаты исследования структурных и диэлектрических свойств НКМ, полученных при внедрении твердых растворов  $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_2$  (с концентрациями нитрита калия 5 и 10 mol.%) в пористые стекла со средним диаметром пор  $70 \pm 10 \text{ \AA}$ , методами нейтронной дифракции и диэлектрической спектроскопии.

## 2. Характеристика образцов и методика эксперимента

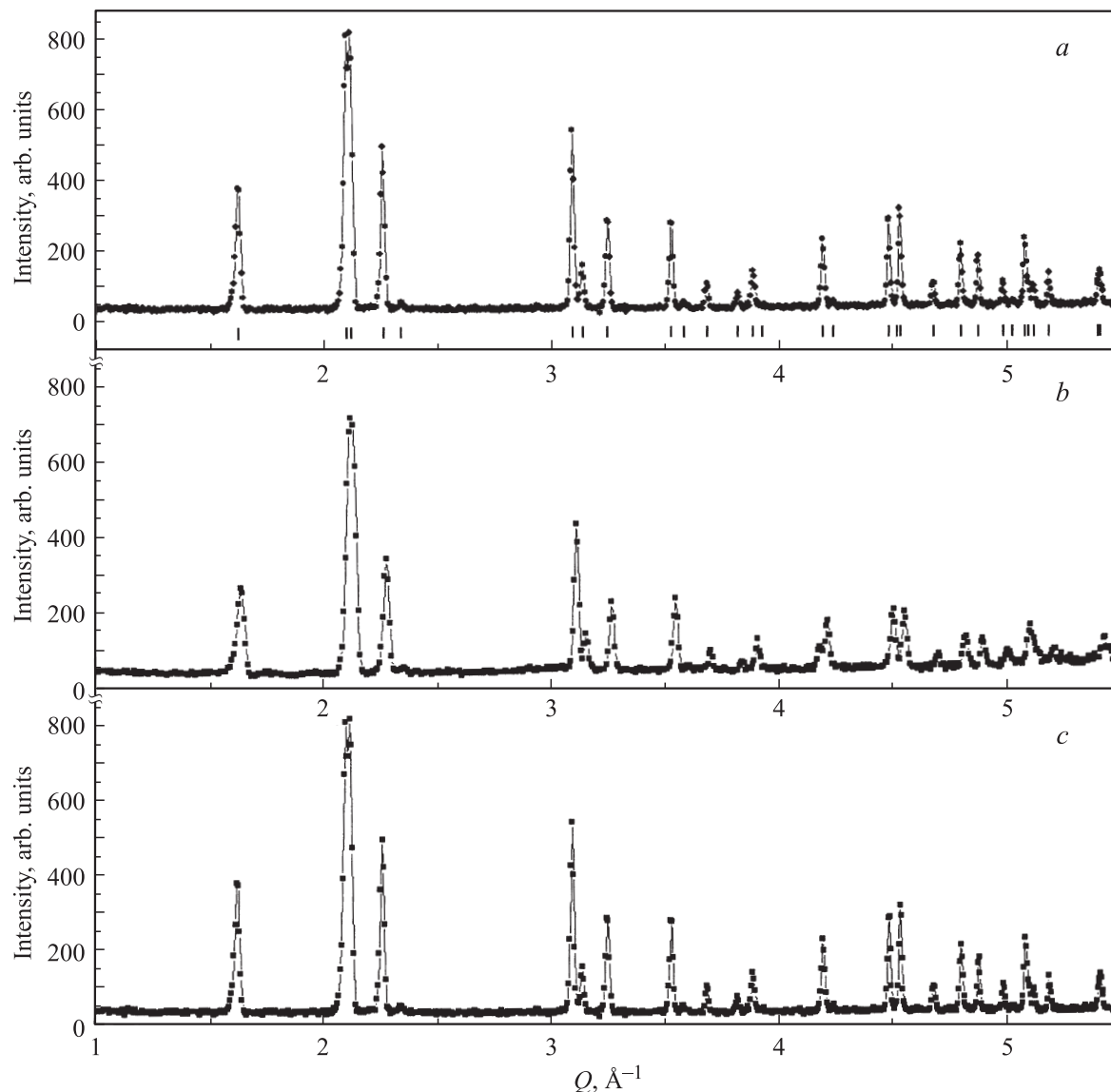
Нитрит натрия имеет при комнатной температуре (в сегнетоэлектрической фазе) орторомбическую структуру (пространственная группа № 44 —  $Im2m$ ) с постоянными элементарной ячейки  $a = 3.57 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.578 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.39 \text{ \AA}$ . Спонтанная поляризация направлена вдоль оси  $b$ , а ее возникновение связано с упорядочением групп  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$ . В высокотемпературной фазе (выше 438 К) появляется зеркальная плоскость, перпендикулярная оси  $b$ , и структура соответствует пространственной группе  $Immm$  (№ 71), а оба возможных положения нитритных групп заселены равновероятно. В узком температурном диапазоне 437–438 К наблюдается несоразмерная фаза, связанная с частичным разупорядочением групп  $\text{NO}_2$  вдоль направления  $a$ . Нитрит калия ( $\text{KNO}_2$ ) при температурах выше 315 К (фаза 1,  $a = 6.66 \text{ \AA}$ ) имеет структуру типа  $\text{NaCl}$ , в которой ориентации групп  $\text{NO}_2$  сферически разупорядочены [17]; в фазе 2 ( $264 < T < 315 \text{ К}$ ) структура является ромбической ( $R\bar{3}m$ ), а ориентация групп  $\text{NO}_2$  остается разупорядоченной относительно оси  $\bar{3}$ . Средний диаметр пор в пористых стеклах определялся из данных по ргунтной порометрии, пористость стекол

составляла 24–28%. Предварительно просушенные пластины пустой матрицы помещались в расплав, содержащий 5 или 10 mol% нитрита калия, и выдерживались в этом расплаве до 12 h под вакуумом. Далее поверхность образцов шлифовалась и тщательно очищалась от остатков массивного материала. Заполнение внедренным материалом достигало 22–24% от общего объема матрицы. Из остатков расплава изготавливались образцы в виде порошков для проведения сравнительных исследований структур массивных и наноструктурированных твердых растворов. Нейтронографические исследования проводились на порошковом дифрактометре на реакторе ВВР-М (ПИЯФ, Гатчина) при длине волны падающих нейтронов  $\lambda = 1.3823 \text{ \AA}$  и на дифрактометре высокого разрешения Е9 (НМИ, Берлин, Германия) при  $\lambda = 1.7974 \text{ \AA}$  в диапазоне температур 300–447 К.

Диэлектрический отклик (действительная и мнимая части  $\epsilon$ ) исследовался на плоскопараллельных пластинах размером  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  с электродами из золота с использованием программно-управляемого LCR-метра в частотном диапазоне 12 Hz–100 kHz. Измерения проводились в вакууме, все образцы предварительно прогревались для удаления остаточной воды. Стабильность поддержания температуры в измерительном цикле была не хуже чем  $\pm 0.5 \text{ К}$ .

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы, полученные для массивных твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  при  $x = 0, 0.05$  и  $0.1$  при комнатной температуре. Хорошо видно, что структура соответствует ожидаемой орторомбической; никаких дополнительных пиков, которые можно было бы идентифицировать как принадлежащие массивному  $\text{KNO}_2$ , не наблюдалось. Таким образом, можно утверждать, что исходные материалы являются однофазными твердыми растворами со структурой нитрита натрия, что соответствует литературным данным [15,16]. Однако следует отметить, что для раствора с 5 mol% нитрита калия соотношение интенсивностей упругих пиков несколько отличается от наблюдаемых для состава без примеси  $\text{KNO}_2$ . Наиболее вероятными причинами такого перераспределения интегральной интенсивности могут быть появление текстуры (выделенной ориентации кристаллитов) либо изменение позиционных параметров атомов, приводящее к изменению структурного фактора  $F$  (интенсивность упругих отражений пропорциональна  $F^2$ ). Поскольку в качестве образцов использовались достаточно мелкодисперсные порошки твердых растворов, а не керамика, то появление текстуры мало вероятно. Обработка экспериментальных дифрактограмм позволила определить позиционные параметры атомов и показала, что для твердых растворов положения ионов Na (и K, так как амплитуды ядерного рассеяния нейтронов для этих элементов одинаковы) несколько отличаются от при-



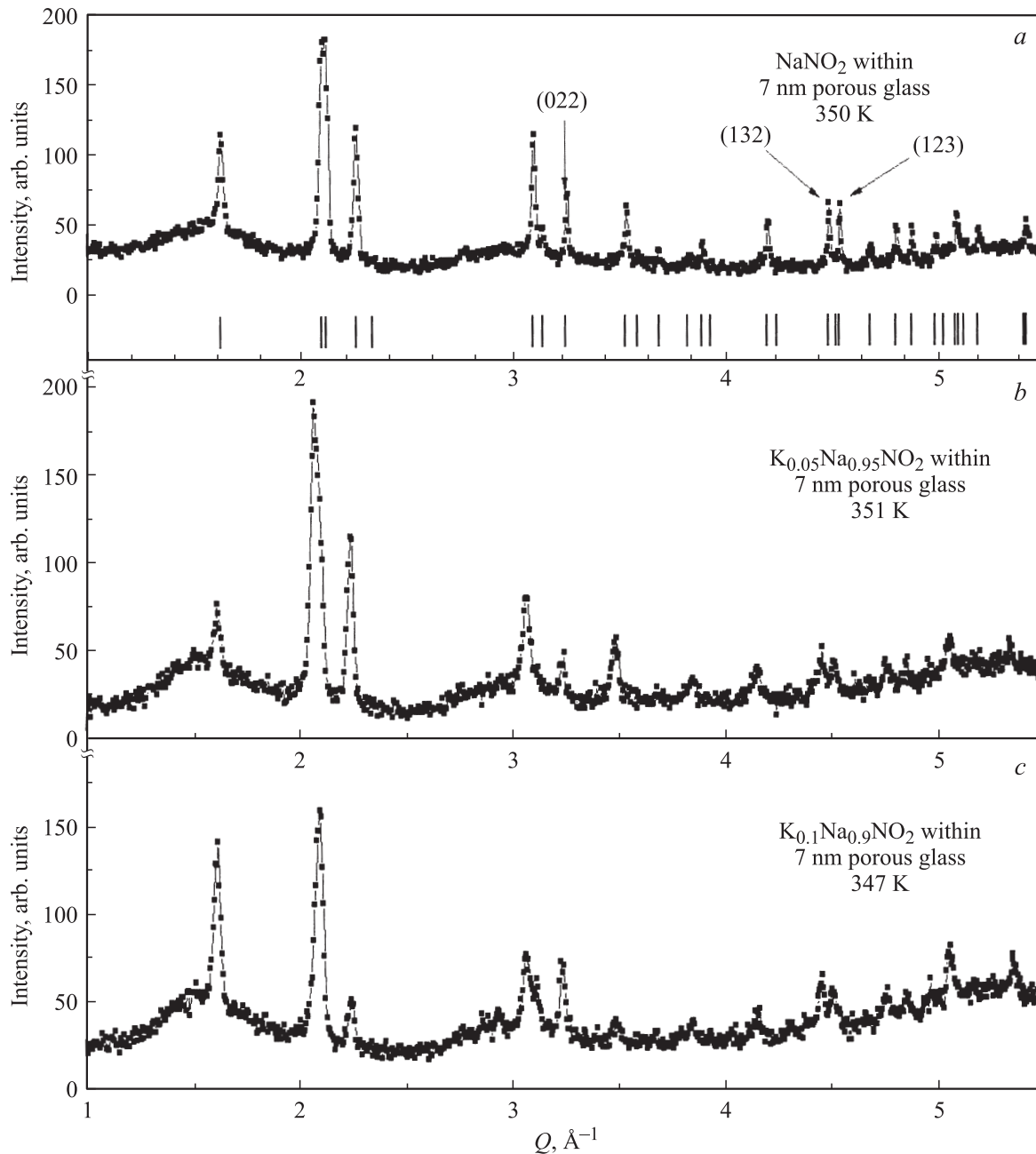
**Рис. 1.** Дифракционные спектры рассеяния нейтронов на массивных твердых растворах  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  при  $x = 0$  (*a*), 0.05 (*b*) и 0.1 (*c*) при комнатной температуре. Вертикальные штрихи на части *a* указывают положения упругих пиков при  $x = 0$ .

сущих массивному материалу. В обоих случаях величина  $R$ -фактора, характеризующего качество подгонки, не превышает 6.2%, что свидетельствует о хорошем согласии экспериментальных результатов и выбранной модели.

В случае НКМ ситуация изменяется кардинально: если для чистого нитрита натрия соотношения интенсивности пиков остаются практически неизменными по сравнению с массивным материалом (рис. 2, *a*), то для обоих НКМ на основе твердых растворов соотношение интенсивностей резко изменяется (рис. 2, *b, c*). Поскольку для материалов, внедренных в матрицы со случайной (по ориентации) дендритной 3D-системой пор, мало вероятно появление текстуры, то, по-видимому, наблюдаемое перераспределение интенсивности связано либо с изменением структурного фактора (т.е. с изменени-

ем позиционных параметров), либо с большой анизотропией тепловых колебаний соответствующих ионов. Косвенным свидетельством в пользу последнего предположения является значительное увеличение (особенно для состава с 10 mol% нитрита калия) изотропных факторов Дебая–Уоллера  $B_{\text{iso}}$ , полученное из обработки дифракционных спектров. К сожалению, недостаточная статистика, особенно при больших значениях переданного импульса  $Q$ , не позволила нам получить величины анизотропных среднеквадратичных смещений для НКМ, содержащих твердые растворы. Такой эксперимент планируется провести с использованием синхротронного излучения, что позволит определить смещения не только для натрия, но и для калия.

Ранее было показано, что в нитрите натрия в сегнетофазе структурный фактор для упругих отражений имеет



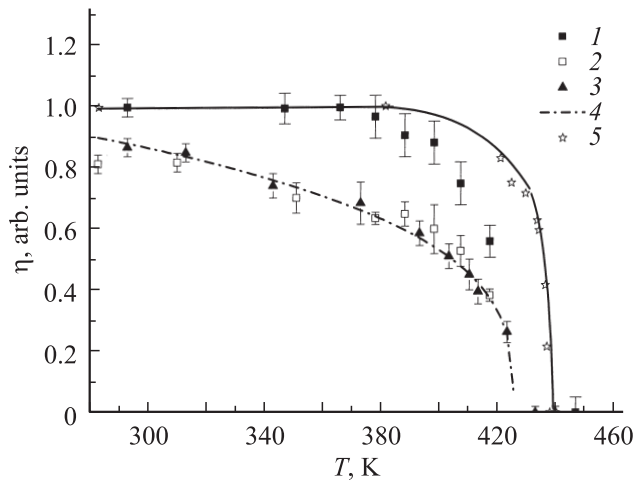
**Рис. 2.** Дифракционные спектры рассеяния нейтронов на НКМ, содержащих твердые растворы  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ ,  $x = 0$  (a), 0.05 (b) и 0.1 (c), при различных температурах. На части a вертикальные штрихи указывают положения упругих пиков для НКМ при  $x = 0$ , стрелками отмечены положения пиков, интенсивность которых пропорциональна квадрату параметра порядка.

следующий вид [18]:

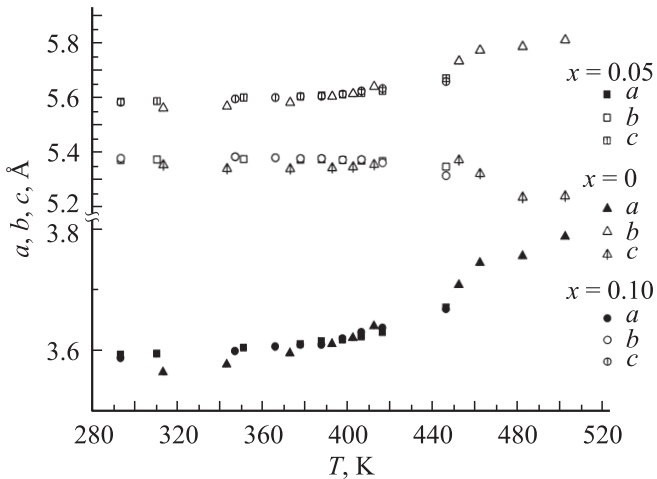
$$F^2 = F_{\text{real}}^2 + \eta^2 F_{\text{im}}^2,$$

где  $F_{\text{real}}$  и  $F_{\text{im}}$  — действительная и мнимая части структурного фактора, а  $\eta$  — параметр порядка. Легко показать [13], что существует два семейства упругих рефлексов с принципиально разной зависимостью  $F^2$  от параметра порядка. Так, для отражений типа (011), (110), (101), (020)  $F_{\text{real}}^2 \gg F_{\text{im}}^2$ , и интенсивности данных пиков не зависят от параметра порядка. Для второго

семейства (типа (022), (132), (123) — их положения указаны на рис. 2, a стрелками)  $F_{\text{real}}^2 \ll F_{\text{im}}^2$ , и интенсивности этих пиков пропорциональны  $\eta^2$ , т.е. из температурной зависимости интенсивности данных пиков можно непосредственно получить температурную зависимость параметра порядка. Полученные зависимости представлены на рис. 3. Хорошо видно, что для НКМ с 5 mol% нитрита калия (кривая 2 на рис. 3) температурная зависимость параметра порядка хорошо совпадает с зависимостью, наблюдаемой для наночастиц нитрита натрия (кривая 3) в подобном пористом стекле, в то время как для



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметра порядка для НКМ с  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  (1–4) и массивного нитрита натрия (5).  $x$ : 1 — 0.1, 2 — 0.05, 3 — 0; 4 — подгонка степенной зависимости  $(1 - T/T_C)^\beta$  при  $T_C = 423.6$  (2.1) К и  $\beta = 0.33$  (4) при  $x = 0$  по данным работ [8,13]; 5 — данные при  $x = 0$  [18], кривая проведена для наглядности.



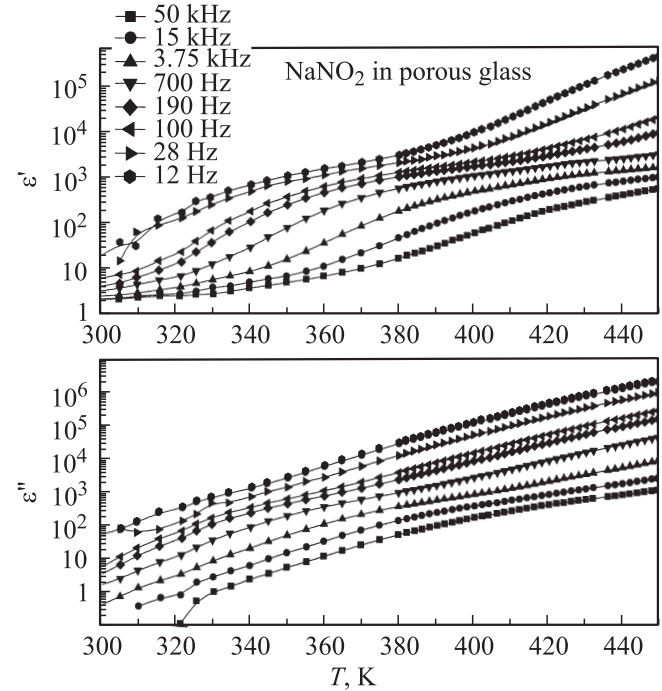
**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для НКМ с  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  при  $x = 0, 0.05$  и  $0.1$ .

твердого раствора с 10 mol%  $\text{KNO}_2$  (кривая 1) вплоть до 380 К параметр порядка равен единице, и только при более высоких температурах начинается отклонение от зависимости, наблюдаемой в массивном материале [18]. Из сравнения приведенных зависимостей видно, что существенного понижения температуры ФП для НКМ при увеличении концентрации калия не наблюдается.

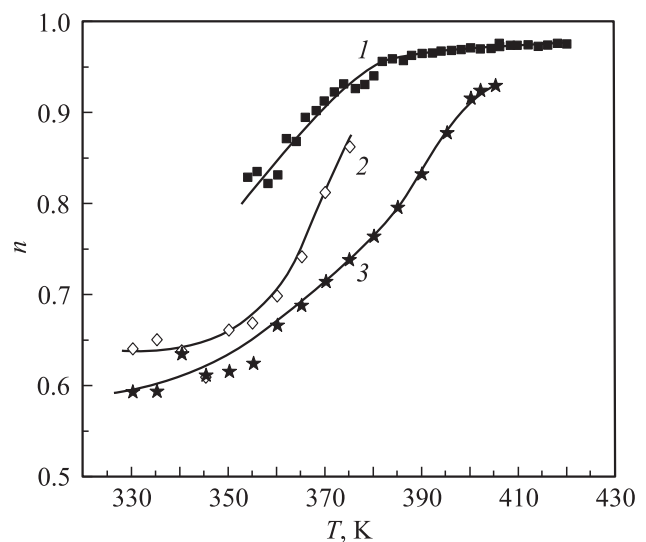
На рис. 4 приведены температурные зависимости параметров ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  для НКМ, содержащих нитрит натрия и твердые растворы на его основе. Следует отметить, что для обоих составов твердых растворов величины этих постоянных при низких температурах несколько больше, чем значения для чистого нитрита натрия в аналогичном пористом стекле, т.е. объем

элементарной ячейки при допировании калием слегка увеличился.

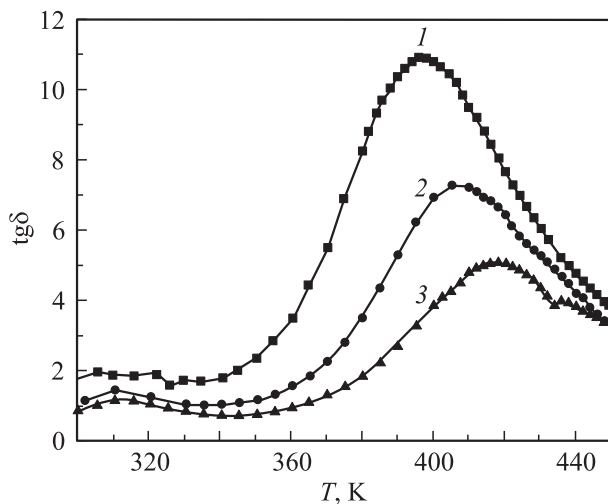
Полученные экспериментальные температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости нитрита натрия, внедренного в 7 nm пористое стекло, приведены на рис. 5. Гигантский рост диэлектрического отклика на низких частотах с ростом температуры, по-видимому, связан с неоднородной проводимостью данных НКМ (резкий рост проводимости в



**Рис. 5.** Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой частей  $\epsilon''$  диэлектрической проницаемости для НКМ с нитритом натрия при различных частотах.



**Рис. 6.** Температурные зависимости параметра  $n$  для НКМ с твердыми растворами  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ .  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1.



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для НКМ с твердыми растворами  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  при частоте 12 Hz.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1.

частицах нитрита в состоянии предплавления и низкая проводимость стекла). К сожалению, в настоящее время нет теоретических расчетов эффективной диэлектрической проницаемости сред со случайной (в отличие от МСМ и опалов, где каналы образуют упорядоченную 3D-систему) дендритной 3D-системой наноканалов, и анализ диэлектрического спектра можно провести только с использованием эмпирических функций, как, например, это было сделано в работе [19]. В нашем частотном и температурном диапазоне вид спектра диэлектрических потерь достаточно хорошо описывается суммой двух вкладов: члена, связанного с проводимостью  $1/\omega^n$ , и функцией Коул–Коула, описывающей релаксационный вклад. С ростом температуры величина  $n$  растет от 0.7 до 0.9 и стремится к единице при высоких температурах (рис. 6), т.е. к значению, которое возникает в случае сквозной проводимости. Этот экспериментальный факт также подтверждает ранее высказанное предположение о возникновении состояния объемного предплавления при температурах выше 380 К. Из рисунка видно, что, во-первых, вклад проводимости в области низких температур для НКМ с калием значительно ниже, чем в случае нанокомпозитного нитрита натрия, а во-вторых, при низких температурах параметр  $n$  для НКМ с 10 mol% калия явно меньше (т.е. вклад проводимости меньше), чем для НКМ с 5 mol% калия, а значения  $n$ , близкие к единице, достигаются для 10% твердого раствора при гораздо более высоких температурах.

Для возможных практических приложений очень важно отношение  $\text{tg } \delta$  мнимой ( $\epsilon''$ ) и действительной ( $\epsilon'$ ) частей диэлектрической проницаемости, характеризующее величину диэлектрических потерь. В области аномально высоких значений  $\epsilon$  величина  $\text{tg } \delta$  достигает 10 и даже больших значений, что существенно снижает привлекательность данного наноструктурированного материала

для возможных практических приложений. Так как рост проводимости наноструктурированного нитрита натрия, по нашему мнению, связан с резким ростом подвижности ионов натрия, мы предположили, что введение в систему малоподвижных ионов калия могло бы значительно снизить потери, существенно не воздействуя при этом на структуру соединения. Атомное окружение в структуре нитрита калия близко к имеющемуся в нитрите натрия, но  $\text{KNO}_2$  является обычным диэлектриком при всех температурах; с другой стороны, подвижность ионов калия существенно ниже, чем ионов натрия. Нами был исследован диэлектрический отклик наноструктурированных твердых растворов  $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_2$  с концентрацией нитрита калия 5 и 10 mol%. Характер зависимостей существенно не изменился. Однако, как мы и предполагали, введение калия позволило значительно уменьшить величину  $\text{tg } \delta$  (рис. 7).

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведено исследование особенностей структуры и диэлектрического отклика НКМ на основе твердых растворов  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$  в сегнето- и параэлектрической фазах. Показано, что допирование калием приводит к перераспределению интенсивности упругих пиков при сохранении пространственной группы симметрии, характерной для массивного нитрита калия. Получены температурные зависимости параметра порядка  $\eta(T)$  для данных НКМ и показано, что увеличение концентрации калия приводит к „ужесточению“ решетки, проявляющемуся в изменении зависимости  $\eta(T)$  и в значительном уменьшении параметра  $\text{tg } \delta$ , характеризующего диэлектрические потери, в области аномально высокой диэлектрической проницаемости. Видимого понижения температуры ФП с ростом молярного содержания калия обнаружено не было.

#### Список литературы

- [1] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [2] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *J. Chem. Phys.* **123**, 084 708 (2005).
- [3] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *Phys. Rev. B* **72**, 104 105 (2005).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, С. Тien, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 551 (2006).
- [5] E.V. Colla, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov. *Solid State Commun.* **103**, 127 (1997).
- [6] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 132 102-1 (2004).
- [7] I.V. Golosovsky, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, A.I. Kurbakov, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175 503-1 (2002).
- [8] A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner. *Eur. Phys. J. E* **12**, s21 (2003).

- [9] M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. *Ferroelectrics* **348**, 67 (2007).
- [10] S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O. Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, S. Vakhrushev. *Physica B* **350/1-3S**, E 1119 (2004).
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. *ФТТ* **49**, 751 (2007).
- [12] I. Golosovsky, V. Dvornikov, T. Hansen, A. Fokin, E. Koroleva, L. Korotkov, A. Naberezhnov, M. Tovar. *Solid State Phenom.* **115**, 221 (2006).
- [13] С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Ю.А. Кумзеров, А.А. Набережнов, А.В. Фокин, Л.Н. Короткова, М. Tovar, E.V. Colla. *Нанотехника* **1**, 18 (2006).
- [14] Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 1440 (2007).
- [15] Справочник по плавкости солевых систем. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1961). Т. 1. 845 с.
- [16] С.И. Беруль, А.Г. Бергман. *Изв. АН СССР. Сер. физ.-хим.* **21**, 175 (1952).
- [17] J.K. Solbakk, K.O. Strømme. *Acta Chem. Scand.* **23**, 300 (1969).
- [18] A. da Costa Lamas, S.-L. Chang, S. Caticha-Ellis. *Phys. Status Solidi A* **68**, 173 (1981).
- [19] M. Wubbenhorst, J. van Turnhout. *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 40 (2002).