

05

## Калориметрия матрично-изолированного нитрита натрия $\text{NaNO}_2$

© В.М. Егоров<sup>1</sup>, Ю.Ф. Марков,<sup>1,¶</sup> Е.М. Рогинский<sup>1</sup>, Е.В. Стукова<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург<sup>2</sup> Амурский государственный университет, Благовещенск

¶ E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2016 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено прецизионное изучение нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , введенного в различные силикатные нанопористые матрицы. Обнаружены и изучены максимумы теплоемкости, связанные с размытыми сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Изучены характеристики этих максимумов (интенсивность, полуширина, температуры фазовых переходов и др.). Надежно в изученных образцах обнаружены максимумы теплоемкости, связанные с несоразмерным фазовым переходом, проявление которых может быть объяснено возникновением соответствующей ориентации нанокристаллов нитрита натрия в порах матриц.

В последние годы значительный интерес вызывают исследования физических свойств систем с пониженной размерностью, к которым относятся также вещества, введенные в диэлектрические нанопористые матрицы. Характеристики последних определяются главным образом размерами пор и их геометрией. При наличии дипольных моментов у атомов введенного в матрицу вещества и малых межатомных расстояний, между ними возможна реализация диполь-дипольного взаимодействия, которое может также влиять на свойства этих наносистем. Влияние ограниченной геометрии изучалось на многих веществах, обладающих самыми различными свойствами. Надежно наблюдались размерные эффекты, в том числе вблизи фазовых переходов. Индуцированные ограниченной геометрией изменения многих свойств в основном не противоречили теоретическим представлениям, развитым для изолированных малых частиц.

В настоящее время свойства сегнетоэлектриков, введенных в нанопористые матрицы, исследованы недостаточно, что в значительной степени обусловлено сложностью введения в нанопоры нерастворимых

в воде сегнетоэлектрических материалов. Результаты исследования нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , введенного в различные пористые матрицы (опалы, пористые стекла, молекулярные решетки), опубликованы в ряде работ (см., например, [1–5]). Хотелось бы выделить среди множества полученных ранее результатов ряд наиболее ярких:

1. Обнаружение гигантского роста диэлектрической проницаемости в случае нанопористых матриц, заполненных  $\text{NaNO}_2$ , в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП)  $T_c$  в объемных образцах [1]. В ряде работ (см., например, [2]), однако, наблюдалась временная эволюция диэлектрических свойств к значениям, характерным для „объемного“  $\text{NaNO}_2$ .

2. При изучении дифракции нейтронов в условиях матричной изоляции  $\text{NaNO}_2$  в пористом стекле [3] был обнаружен интересный эффект, а именно аномальное возрастание амплитуды колебаний атомов натрия при температурах, превышающих  $T_c$  в объемных образцах  $\text{NaNO}_2$ .

3. В одной из работ [4] авторами предполагалось наличие состояния предплавления всего количества  $\text{NaNO}_2$ , находящегося в порах, что соответствовало отсутствию сегнетоэлектрического ФП в случае матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  (в ограниченной геометрии). Однако в другой работе [5], где были выполнены ЯМР-исследования аналогичных объектов, была использована модель размытого плавления  $\text{NaNO}_2$ , находящегося в порах, при котором часть  $\text{NaNO}_2$  находилась в расплавленном состоянии, а другая часть (с жесткой кристаллической решеткой) обладала свойствами, присущими объемному нитриту натрия.

Ранее уже изучались тепловые свойства (теплоемкость) нитрита натрия, введенного в наноразмерную пористую стеклянную матрицу с размерами пор  $\sim 7$  nm. Наблюдалась очень сильный сдвиг максимума теплоемкости в сторону низких температур и сильное размытие сегнетоэлектрического ФП (размытый ФП) и отсутствие скрытой теплоты перехода, однако переход в несоразмерную фазу не был обнаружен [6].

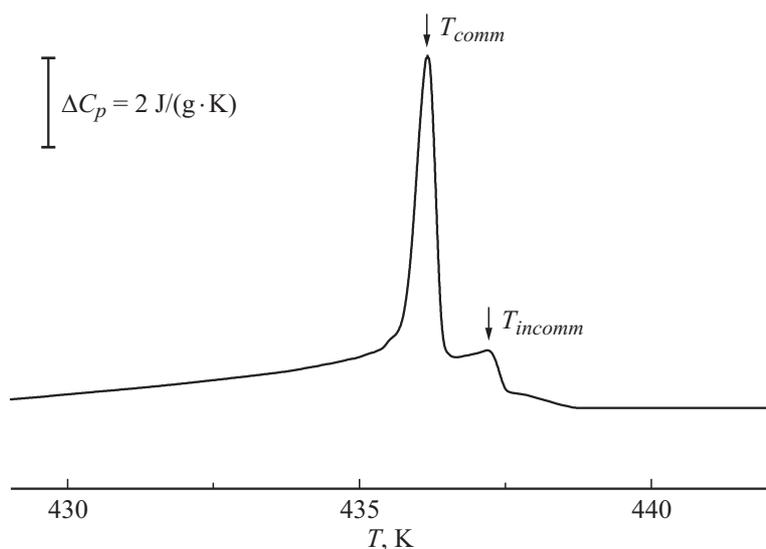
Несколько позже были выполнены систематические калориметрические исследования также нитрита натрия, но введенного в наноматрицы с другим, большим размером пор — 23 и 160 nm, когда были наблюдаемы аномалии в поведении теплоемкости (гистерезис и др.), а в последнем случае (160 nm) было даже обнаружено проявление несоразмерной фазы [7]. Таким образом, очевидно, что в случае матричной изоляции этих объектов ( $\text{NaNO}_2$ ) проявляются очень интересные и оригинальные явления, интерпретация которых не всегда однозначна, что в значитель-

ной степени может быть связано с недостатком экспериментального материала и недостаточной предварительной диагностикой изучаемых образцов. Все вышесказанное „подвигло“ нас на новые исследования этих модельных и актуальных объектов.

В настоящей работе планировалось проведение прецизионных калориметрических исследований объемных и матрично-изолированных модельных сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2$  с целью получения информации о поведении сегнетоэлектрических (соразмерных) и несоразмерных ФП в этих объектах.

Исследовался ряд образцов нанопористых матриц MCM-41 с различными размерами пор ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) и пористое стекло Vycor (поры  $\sim 70 \text{ \AA}$ ), заполненных, как указывалось ранее, сегнетоэлектриком  $\text{NaNO}_2$ . В первом случае заполнение было выполнено из насыщенного раствора  $\text{NaNO}_2$  в дистиллированной воде, а во втором случае заполнение выполнялось из расплава  $\text{NaNO}_2$ . Естественно, можно было предполагать, что исследуемые образцы будут отличаться по свойствам, в том числе по степени заполнения объема пор стекол. В случае заполнения из расплава степень заполнения должна была быть выше ( $\sim 50\%$  объема пористой матрицы), чем в образцах, заполненных из раствора, что, по-видимому, и имело место. Для эталонирования экспериментальной техники и сравнения теплового поведения этих матрично-изолированных образцов нами были выполнены калориметрические измерения объемных (порошкообразных) образцов химически чистого  $\text{NaNO}_2$ . Тепловые свойства всех этих образцов исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне  $5\text{--}0.3 \text{ K/min}$ . Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда ( $273.1 \text{ K}$ ) и индия ( $429.7 \text{ K}$ ), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области температур  $250\text{--}450 \text{ K}$ . В измерениях использовались небольшие образцы весом около  $\sim 50 \text{ mg}$ .

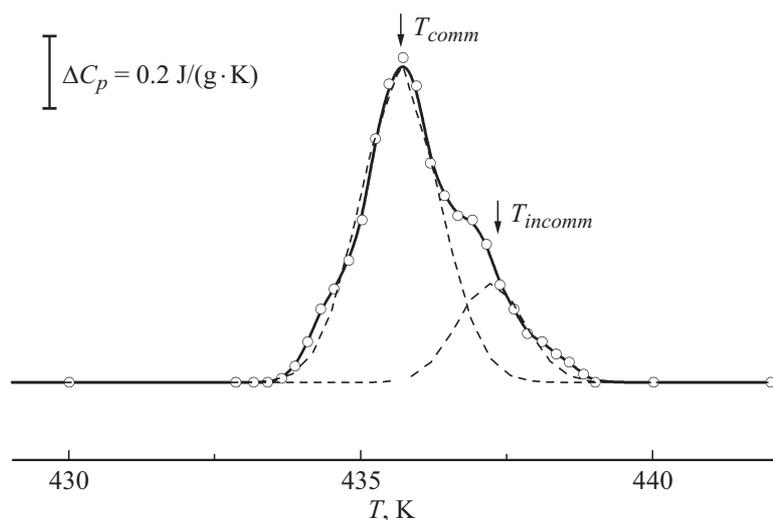
Полученные в настоящей работе результаты приведены на рис. 1, откуда видно, что объемный нитрит натрия в области температур сегнетоэлектрического и несоразмерного ФП демонстрирует два максимума: первый, низкотемпературный и интенсивный, соответствует сегнетоэлектрическому ФП I рода, а второй, высокотемпературный максимум, менее интенсивный и более „широкий“, связан с ФП II рода в несоразмерную фазу. Температурный интервал между этими максимумами около  $1\text{--}1.5^\circ\text{C}$  (K). Этот результат, коррелирующий с



**Рис. 1.** Поведение теплоемкости в кристаллах  $\text{NaNO}_2$  (порошок) в области температур ФП (соразмерных и несоизмерных).

известными литературными данными (см., например, [8]), не является оригинальным, однако подтверждает достаточно высокий уровень состояния нашей экспериментальной техники и высокую чистоту нитрита натрия, использованного в работе, а также позволяет интерпретировать полученные результаты для случая матрично-изолированных наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в сравнении с поведением чистого объемного  $\text{NaNO}_2$ .

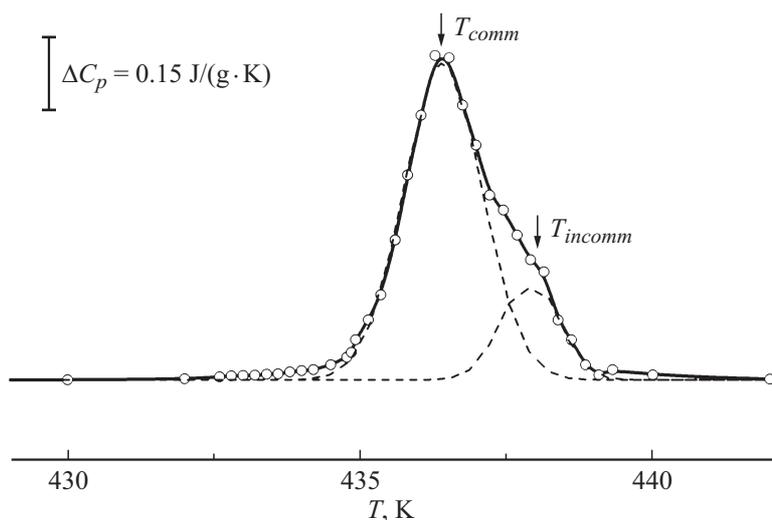
Итак, на рисунках (рис. 1, 2, 3) приведены термограммы трех исследованных образцов в одинаковых температурных шкалах: чистого объемного образца  $\text{NaNO}_2$  (рис. 1) и 2 образцов  $\text{NaNO}_2$ , матрично-изолированных. Очевидно, что в случае 2 последних образцов мы должны наблюдать интенсивные максимумы теплоемкости, соответствующие проявлениям сегнетоэлектрического ФП, что и имеет место. На рис. 2 приведено температурное поведение теплоемкости матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  в пористом стекле (средний размер пор  $\sim 70 \text{ \AA}$ ). Как можно видеть, на рисунке в области температур сегнетоэлектрического ФП проявляется уширенный максимум, лишь



**Рис. 2.** Температурное поведение теплоемкости матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  в пористом стекле (размер пор  $\sim 70 \text{ \AA}$ ); выполнено разделение экспериментальной кривой на исходные контуры моделированием (точки — эксперимент, сплошная линии — визуализация, штриховые линии — гауссианы).

немного (в пределах погрешности) сдвинутый по температуре относительно  $T_c$  в объемном  $\text{NaNO}_2$ . Интегральные интенсивности этих максимумов в объемном образце (порошок) и в матрично-изолированном сопоставимы с учетом степени заполнения изученных образцов.

На рис. 3 приведена термограмма матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$ , но уже в другой пористой матрице с размерами пор  $\sim 20 \text{ \AA}$ . Очевидно, что в случае 2 последних образцов (рис. 2 и 3) наблюдаем интенсивные максимумы теплоемкости, соответствующие проявлениям сегнетоэлектрического ФП, что и должно быть. На крыле этих интенсивных максимумов надежно наблюдаются менее интенсивные пики, которые хорошо могут быть выделены математическим моделированием — разделением контуров на лоренцианы или гауссианы. Расстояния между этими максимумами около одного градуса ( $1.2\text{--}1.5^\circ\text{C}$  (K)), что полностью коррелирует с положениями соразмерного и несоизмерного ФП в объемных образцах  $\text{NaNO}_2$ . Положения этих максимумов немного сдвинуты в



**Рис. 3.** Температурное поведение теплоемкости  $\text{NaNO}_2$  в нанопористой матрице (размер пор  $\sim 20 \text{ \AA}$ ) и моделирование гауссианами (штриховые линии); точки — эксперимент, сплошная линия — визуализация.

сторону низких температур относительно максимумов в термограммах объемного  $\text{NaNO}_2$ , чего и можно было ожидать. Их полуширина значительно больше (в  $\sim 3$  раза), чем в объемном  $\text{NaNO}_2$ . Естественно это anomальное поведение связать с проявлением сильной электрической и механической неоднородностей изученных образцов  $\text{NaNO}_2$ . Самое удивительное в термограммах матрично-изолированных образцов  $\text{NaNO}_2$  — это проявление, и достаточно надежное, двух максимумов — „соразмерного“ и „несоразмерного“. Проявление первого максимума, соответствующего сегнетоэлектрическому ФП первого рода и проявляющему обычно достаточно значительный, в несколько градусов, температурный гистерезис, вполне очевидно и не вызывает никаких вопросов. А вот второй, менее интенсивный максимум, убедительно проявляющийся в последних двух образцах, является более экзотичным, так как этот максимум, соответствующий несоразмерному ФП, ранее не удавалось наблюдать в термограммах, вплоть до размеров „объемных“ кристаллов. Необходимо учесть, что заполнение нанопор из насыщен-

ных растворов  $\text{NaNO}_2$  или из расплава  $\text{NaNO}_2$  должно приводить к тому, что один-два монослоя, как минимум, имеют аморфную структуру, созвучную аморфному строению поверхности пор силикатных матриц (см., например, [9]). Таким образом, в нанопорах должны иметь место как аморфная фаза, так и кристаллическая, последняя — на достаточном удалении от стенок пор, где-то в их центре. Несоразмерная фаза, синусоидально модулированная (с периодом  $\sim 30\text{--}40 \text{ \AA}$ ) по одному из кристаллографических направлений, требует определенной ориентации направления „замороженной волны“ — вдоль пор, т. е. вдоль максимальных размеров пор. Возможно, только в этом случае и можно ожидать проявления несоразмерной фазы в термограммах, особенно при измерениях образцов с минимальными размерами пор  $\sim 20 \text{ \AA}$  (в нашей работе).

Здесь следует также отметить значительное влияние длительного хранения, т. е. старения образцов, на основные тепловые характеристики, в том числе на параметры максимумов теплоемкости и на их положение (рис. 2, 3). Значительное влияние на положение, полуширину и температурное поведение максимумов теплоемкости может оказывать также многократное прохождение изучаемых образцов через температуры ФП, главным образом через температуру плавления. Последние температурные опыты в значительной степени похожи на классическую термообработку твердых тел, отжиг — закалка, приводящие к перестройке и перекристаллизации изучаемых объектов, заполняющих нанопоры.

При выполнении экспериментов и интерпретации полученных результатов нельзя забывать и о значительной гигроскопичности изучаемых сегнетоэлектриков  $\text{NaNO}_2$  при проведении различных прецизионных экспериментов, в том числе диэлектрических, что может приводить к значительной погрешности экспериментальных результатов из-за присутствия свободной и связанной воды, в том числе водных растворов  $\text{NaNO}_2$  различной концентрации. Следует заметить, что наличие нанопор значительно увеличивает эффекты адсорбции влаги в поры, и в конечном итоге вода „поглощается“ изучаемым веществом. В экспериментах приходилось бороться с влиянием свободной и связанной воды и удалять ее с помощью предварительного прогрева.

Итак, впервые в настоящей работе показано, что проявление ФП, в том числе несоразмерных, имеет место вплоть до минимальных размеров пор матрицы в  $1\text{--}2 \text{ nm}$ . Можно утверждать, что соразмер-

ные (из сегнетоэлектрической фазы в синусоидально модулированную, несоразмерную) и несоразмерные ФП (из антисегнетоэлектрической модулированной в парафазу) реализуются в этих материалах. „Свежие“ образцы  $\text{NaNbO}_3$  в нанопористых матрицах могут быть сильно неравновесными, и поэтому различные температурные манипуляции с ними, в том числе длительное хранение, приближают свойства этих образцов к свойствам объемных.

В заключение мы приносим благодарность П.Н. Якушеву за предоставление экспериментальной установки и возможности выполнить эти измерения.

## Список литературы

- [1] *Pankova S.V., Poborchii V.V., Solovov V.G.* // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. V. 8. N 12. P. L 203.
- [2] *Cheng Tien, Чарная Е.В., Барышников С.В.* et al. // ФТТ. 2004. V. 46. N 12. P. 2224.
- [3] *Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Okuneva N.M.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. N 17. P. 175 503.
- [4] *Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu.A., Fokin A.* et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. N 13. P. 132 102.
- [5] *Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В.* et al. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 551.
- [6] *Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R.* et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123 P. 084 708.
- [7] *Rysiakiewicz-Pasek E., Komar J., Cizman A., Poprawski R.* // J. Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 661.
- [8] *Sakiyama M., Kimoto A., Seki S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1965. V. 20. N 12. P. 2180.
- [9] *Wallacher D., Huber P., Knorr K.* // J. Low Temp. Phys. 2001. V. 122. N 3/4. P. 313.