

11,12,19

## Тепловые эффекты в окрестности температур фазовых переходов в матрично-изолированном нитрите 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, Россия

<sup>2</sup> Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

¶ E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 ноября 2016 г.)

В ряде нанопористых силикатных матриц (с различными размерами пор), заполненных как из насыщенного раствора, так и из расплава, сегнетоэлектриком  $\text{NaNO}_2$ , изучены тепловые эффекты в широкой температурной области, включая температуры фазовых переходов. Во всех образцах надежно обнаружены максимумы теплоемкости, соответствующие сегнетоэлектрическим фазовым переходам первого рода, получены характеристики этих максимумов (интенсивность, полуширина, температуры фазовых переходов и др.). Более сложная ситуация заключалась в обнаружении несоразмерной фазы — синусоидальной антисегнетоэлектрической, особенно, в случае размеров пор сравнимых с периодом „несоразмерной“ волны, проявление которой может быть объяснено возникновением соответствующей ориентации нанокристаллов нитрита натрия в порах этих матриц. Наблюдалась зависимость характеристик вышеуказанных эффектов от предистории изученных образцов.

DOI: 10.21883/FIT.2017.07.44600.415

### 1. Введение

В последние годы значительный интерес представляют исследования физических свойств систем с пониженной размерностью. Существуют различные способы получения наноматериалов. Одним из них является введение исследуемого вещества в нанопористую диэлектрическую матрицу. Характеристики этих композитных материалов определяются, главным образом, свойствами вводимых веществ, а также параметрами матрицы, в том числе, 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.

Наносегнетоэлектрики интересны как с научной точки зрения, так и с прикладной. Они имеют широкий спектр применения в электронике, как конденсаторы, как элементы энергонезависимой памяти, в качестве изоляторов, полевых транзисторов (FET), а также в других областях, в том числе, как нелинейные оптические устройства. Наноразмерные сегнетоэлектрики привлекают большое внимание из-за их уникальных физических свойств, которые отличаются от свойств

объемных материалов. 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.

После открытия в кристаллах  $\text{NaNO}_2$  сегнетоэлектрического фазового перехода типа порядок–беспорядок ( $T_c = 436 \text{ K}$ ) это соединение стало модельным объектом широких исследований. Это связано с тем, что по сравнению с другими подробно изученными сегнетоэлектриками, демонстрирующими фазовые переходы того же типа (порядок–беспорядок),  $\text{NaNO}_2$  обладает простейшей кристаллической структурой. Уникальность фазового перехода нитрита натрия заключается в том, что простая сегнетоэлектрическая упорядоченная фаза отделена от неупорядоченной параэлектрической фазы синусоидальной антисегнетоэлектрической несоразмерной фазой, стабильной лишь в узком температурном интервале около  $1–1.5 \text{ K}$ . Промежуточная фаза и детали ее синусоидальных полярных изменений содержат специфическую информацию об относительной важности учета близкодействующих и дипольных сил в  $\text{NaNO}_2$ .

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]). Среди множества полученных ранее результатов при изучении нано- $\text{NaNO}_2$  можно отметить ряд наиболее ярких:

1. Обнаружение гигантского роста диэлектрической проницаемости в случае нанопористых матриц, заполненных  $\text{NaNO}_2$  в области температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в объемных образцах [1].

2. Наблюдение в ряде работ (см., например, [2]) временной эволюции диэлектрических свойств к значениям, характерным для „объемного“  $\text{NaNO}_2$ .

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

4. В одной из работ (см. [4]) авторами предполагалось наличие состояния предплавления всего количества  $\text{NaNO}_2$ , находящегося в порах, что, естественно, приводило к отсутствию сегнетоэлектрического фазового перехода.

5. Однако в другой работе [5] при изучении ЯМР аналогичных объектов привлекалась модель размытого плавления  $\text{NaNO}_2$ , находящегося в порах, при котором часть  $\text{NaNO}_2$  была 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. Наблюдался очень сильный сдвиг максимума теплоемкости в сторону низких температур и сильное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода (размытый фазовый переход) и отсутствие скрытой теплоты перехода, но переход в несоизмерную 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 наблюдались аномалии в поведении теплоемкости (гистерезис и др.), а в последнем случае (160 nm) было даже обнаружено проявление несоизмерной фазы [7].

Таким образом, очевидно, что в случае наноконфаймента этих объектов ( $\text{NaNO}_2$ ) проявляются очень интересные и оригинальные явления, интерпретация которых не всегда однозначна, что в значительной степени может быть связано с недостатком экспериментального материала и недостаточной предварительной диагностикой изучаемых образцов. Все вышесказанное инициировало нас на новые исследования этих модельных и актуальных объектов.

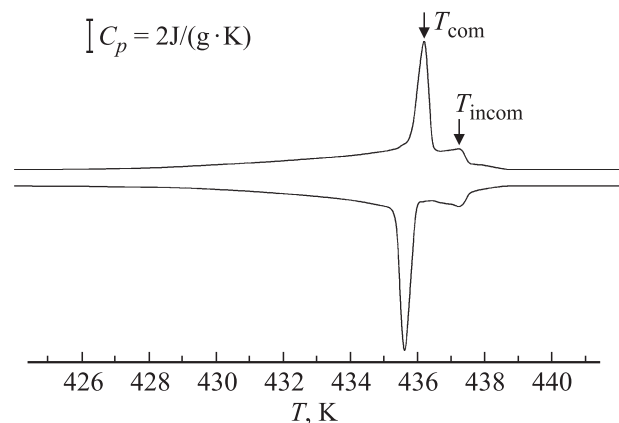
## Методика эксперимента

Исследовался ряд образцов нанопористых матриц МСМ-41 с различными размерами пор ( $\sim 20$  Å, 26 Å), пористое стекло „Vycor“ (поры  $\sim 70$  Å), а также технически важный природный цеолит (клиноптилолит), заполненных, как указывалось ранее, модельным сегнетоэлектриком  $\text{NaNO}_2$ . Во всех случаях заполнение было выполнено из насыщенного раствора  $\text{NaNO}_2$  в дистиллированной воде, и лишь в случае использования в качестве матрицы пористого стекла „Vycor“ заполнение выполнялось из расплава  $\text{NaNO}_2$ . Естественно,

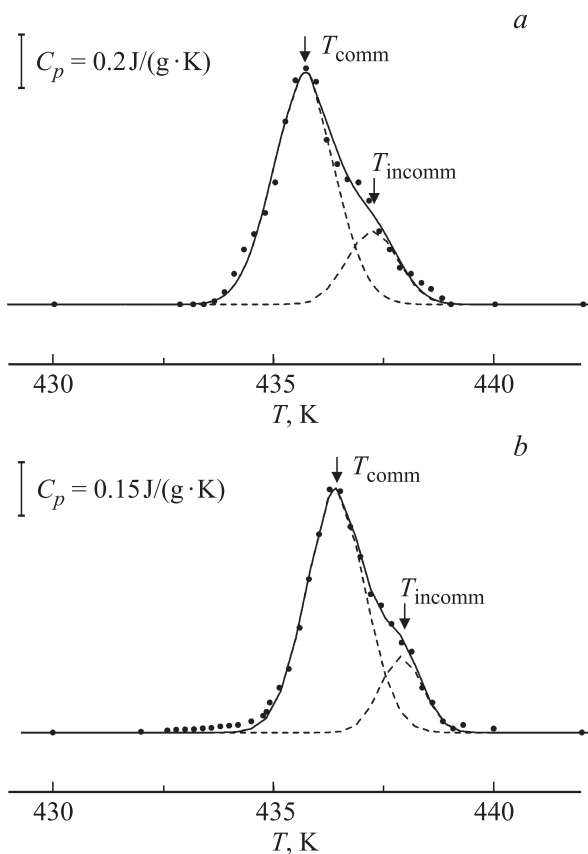
можно было предполагать, что исследуемые образцы будут несколько отличаться по свойствам, в том числе, по степени заполнения объема пор. В случае заполнения из расплава степень заполнения должна была быть выше ( $\sim 50\%$  объема пористой матрицы), чем в образцах, заполненных из раствора, что, по-видимому, 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 5–0.3 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области температур 250–450 K. В измерениях использовались небольшие образцы, весом около  $\sim 50$  mg.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено поведение теплоемкости, при нагреве и охлаждении, объемного нитрита натрия в области температур сегнетоэлектрического ( $T_c = 436$  K) и несоизмерного фазовых переходов, которое демонстрирует два максимума, первый низкотемпературный и интенсивный соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу I-го рода, а второй высокотемпературный максимум — менее интенсивный и более „широкий“ связан с фазовым переходом II-го рода в несоизмерную фазу. Температурный интервал между этими максимумами около 1–1.5 K. В поведении обоих фазовых переходов наблюдается температурный гистерезис, который значителен в случае переходов



**Рис. 1.** Поведение теплоемкости в кристаллах  $\text{NaNO}_2$  (порошок) в области температур фазовых переходов (соизмерного и несоизмерного); верхняя кривая соответствует нагреву, нижняя — охлаждению.



**Рис. 2.** Температурное поведение теплоемкости матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  в пористых матрицах. (а) —  $\text{NaNO}_2$  в матрице с размером пор  $70 \text{ \AA}$ , (б) — в матрице с размером пор  $\sim 20 \text{ \AA}$ ; здесь же выполнено разделение экспериментальных кривых на исходные контуры моделированием (точки — эксперимент, сплошные линии — визуализация, штриховые линии — гауссианы).

I-го рода, что и можно было ожидать. Однако, и для несоизмерного фазового перехода имел место небольшой гистерезис, несколько противоречащий модели переходов II-го рода. Эти результаты, коррелирующие с известными литературными данными, см., например, [8], подтверждают достаточно высокий уровень состояния нашей экспериментальной техники и высокую чистоту нитрита натрия, использованного в работе, а также позволяют интерпретировать полученные результаты для случая матрично-изолированных наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в сравнении с поведением чистого объемного  $\text{NaNO}_2$ .

На рис. 2, а, б приведено калориметрическое поведение двух наночастиц  $\text{NaNO}_2$ , сверху (а) — температурное поведение теплоемкости  $\text{NaNO}_2$  в нанопористом стекле (размер пор  $\sim 70 \text{ \AA}$ ), а снизу (б) — поведение теплоемкости матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  (размер пор  $\sim 20 \text{ \AA}$ ); здесь же на рисунках выполнено разделение экспериментальных кривых на исходные контуры моделированием (точки — эксперимент,

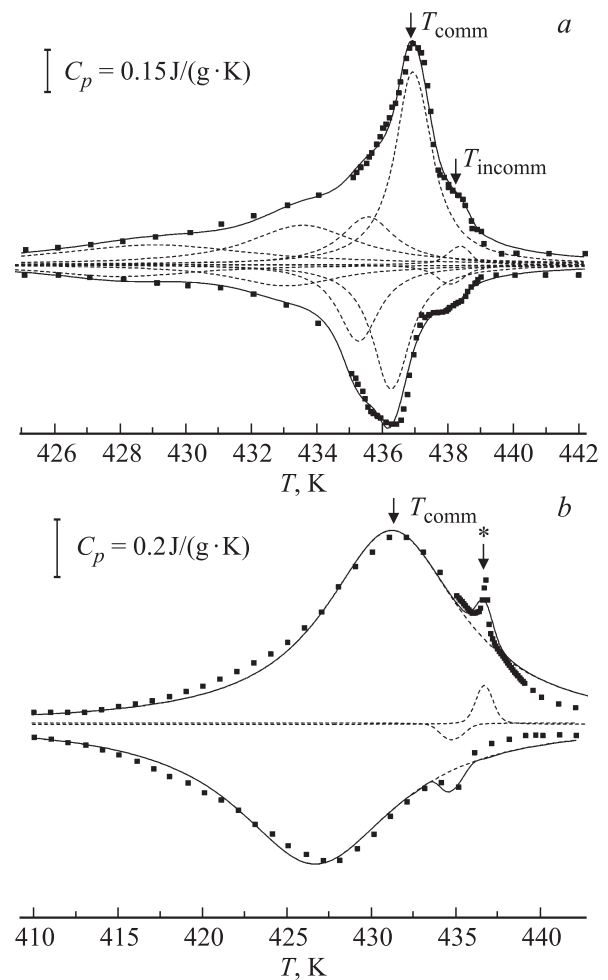
сплошные линии — визуализация, штриховые линии — гауссианы).

Очевидно, что и в случае наночастиц мы должны наблюдать интенсивные максимумы теплоемкости, соответствующие проявлениям структурного сегнетоэлектрического ФП I-го рода, что и имеет место. Как можно видеть, на этих двух рисунках в области температур сегнетоэлектрического фазового перехода проявляются уширенные максимумы, лишь немного (возможно, лишь в пределах погрешности) сдвинутые по температуре „вниз“ относительно  $T_c$  в объемном  $\text{NaNO}_2$ . Интегральные интенсивности этих максимумов — в объемном образце (порошок) и в матрично-изолированных сопоставимы с учетом степени заполнения изученных образцов.

Очевидно, что в случае этих 2-х наночастиц  $\text{NaNO}_2$  (рис. 2, а, б) мы наблюдаем интенсивные максимумы теплоемкости, соответствующие проявлениям сегнетоэлектрического фазового перехода, что и должно быть. На высокотемпературных крыльях этих максимумов также надежно наблюдаются менее интенсивные пики, которые достаточно хорошо могут быть выделены математическим моделированием — разделением контуров на лоренцианы или гауссианы. Расстояния между этими максимумами около одного градуса ( $1.2\text{--}1.5 \text{ K}$ ), что полностью коррелирует с положениями соразмерного и несоизмерного фазовых переходов в объемных образцах  $\text{NaNO}_2$  (см. рис. 1). Положения всех этих максимумов теплоемкости наночастиц  $\text{NaNO}_2$  немного сдвинуты в сторону низких температур относительно максимумов в „термограммах“ объемного  $\text{NaNO}_2$ , что и можно было ожидать. Их полуширина значительно больше (в  $\sim 3$  раза), чем в объемном  $\text{NaNO}_2$ . Естественно, эти аномальные характеристики (главным образом, размытие) связать с проявлением сильной электрической и механической неоднородностей изученных наночастиц  $\text{NaNO}_2$ , в значительной степени индуцированной взаимодействием со стенками пор матриц. Общим свойством всех этих наносегнетоэлектрических кристаллов является размытие фазовых переходов при увеличении концентрации дефектов. Это размытие, хорошо проявляющееся на рис. 2, а, б означает, что в сильно дефектных кристаллах сингулярность в поведении материальных констант исчезает. Можно предположить, что это связано с тем, что в таких кристаллах фазовый переход происходит не по всему объему образца при температуре  $T_c$ , а имеет место некоторое распределение локальных температур перехода, значения которых зависят от распределения неоднородностей, в том числе, дефектов по различным локальным областям нанокристаллов, точнее нанокристаллитов. Кроме того, при наличии полярных дефектов в сегнетоэлектрической фазе кристаллов может возникать внутреннее смещающее электрическое поле, также разрывающее переход. Явления, связанные с этим полем, требуют отдельного и более строгого рассмотрения.

Самое удивительное в „термограммах“ этих матрично-изолированных образцов  $\text{NaNO}_2$  — это проявление, и достаточно надежное, двух максимумов — „соразмерного“ и „несоразмерного“. Проявление первого максимума, соответствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу 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 (рис. 2, *a, b*), является более экзотичным, так как этот максимум, соответствующий несоразмерному фазовому переходу, ранее не удавалось наблюдать в „термограммах“, вплоть до размеров „объемных“ кристаллов. Необходимо учесть, что заполнение нанопор из насыщенных 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 могут иметь место, как аморфная фаза, так и кристаллическая (даже монокристаллическая), последняя — на достаточном удалении от стенок пор, ближе к их центру. Несоразмерная фаза, синусоидально модулированная (с периодом  $\sim 30\text{--}35 \text{ \AA}$ ) 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  $\sim$  единицы нанометров (в нашей работе).

На рис. 3, *a, b* приведено более экзотичное температурное поведение теплоемкости nano- $\text{NaNO}_2$  в других матрицах; сверху (*a*) на этом рисунке приведены „термограммы“ для случая  $\text{NaNO}_2$ , введенного в модельный цеолит — природный клиноптилолит, имеющий три типа разноразмерных каналов, образующих двухмерную систему, с размерами входных окон от  $\sim 4$  до  $\sim 7.5 \text{ \AA}$ , представляющий также значительный прикладной интерес, а снизу (*b*) можно видеть калориметрические картинки nano- $\text{NaNO}_2$ , введенного в пористую матрицу с размерами пор  $\sim 26 \text{ \AA}$ . Как видно из рисунка 3, *a* в случае матрицы клиноптилолита с  $\text{NaNO}_2$  наблюдается широкое и достаточно интенсивное низкотемпературное крыло, а также интенсивный максимум, соответствующий проявлению в „термограмме“ сегнетоэлектрического структурного фазового перехода. На высокотемпературном крыле, на расстоянии около  $1.5 \text{ K}$  от вышеуказанного максимума можно видеть размытый малоинтенсивный максимум, по-видимому, соответствующий несоразмерному фазовому переходу. Резкое уменьшение интенсивности этого максимума по сравнению с предыдущими образцами (см. рис. 1 и рис. 2, *a, b*), инициировано значительным уменьшением размеров каналов и полостей в этом цеолите, ограничивающим вероятность



**Рис. 3.** Температурное поведение теплоемкости матрично-изолированного  $\text{NaNO}_2$  в природном клиноптилолите (*a*) и в матрице с размерами пор  $\sim 26 \text{ \AA}$  (*b*); верхние кривые соответствует нагреву, нижние — охлаждению (точки — эксперимент, штриховые линии — моделирование лоренцианами, сплошные линии — результат моделирования).

образования модулированной структуры и проявления несоразмерной фазы.

В принципе, можно попытаться объяснить всю эту anomalous картину (главным образом, низкотемпературное крыло) наличием большого количества заряженных и нейтральных дефектов матрицы, взаимодействующих с полярной фазой. Можно также выполнить разложение экспериментального контура, в том числе, и низкотемпературного крыла на ряд лоренцианов (гауссианов), что имеет под собой некоторые аргументы, так как в клиноптилолите имеется три типа двумерных каналов с различными размерами входных окон и каналов, что может приводить к трем локальным температурам структурных фазовых переходов  $\text{NaNO}_2$  в этой матрице. Величины гистерезиса всех этих локальных фазовых переходов при нагреве и охлаждении образцов не противоречат температурному гистерезису в чистом объемном  $\text{NaNO}_2$  (см. рис. 1).

На рис. 3, *b* в случае нано- $\text{NaNO}_2$ , введенного в пористую матрицу с размерами пор  $\sim 26 \text{ \AA}$ , наблюдается аномальная картинка относительно вышеуказанных, а именно, очень широкий максимум теплоемкости, сильно сдвинутый (на 5–6 К) „вниз“ по температуре, что обычно имеет место в случае неравновесных, свежеприготовленных нанообразцов  $\text{NaNO}_2$ . Похожие широкие максимумы теплоемкости нано- $\text{NaNO}_2$  уже наблюдались в некоторых работах (см., например, [6,7]). На контуре этой диффузной полосы можно видеть также узкий пик (обозначен звездочкой), положение и полуширина которого, как при нагревании, так и при охлаждении, в том числе и гистерезис, коррелируют с соответствующими параметрами теплоемкости, связанными с соразмерным фазовым переходом, в объемных образцах нитрита натрия (см. рис. 1). Интенсивность этого пика соответствует наличию несвязанного в порах нитрита натрия, достигающего иногда нескольких процентов от материала в порах. Проявление несоразмерного фазового перехода, по-видимому, скрыто в контуре широкого вышеуказанного максимума теплоемкости.

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 (см. рис. 2, *a, b*, 3 *a, b*). Значительное влияние на положение, полуширину и температурное поведение максимумов теплоемкости может оказывать также многократное прохождение изучаемых образцов через температуры фазовых переходов, главным образом, через температуру плавления (см., например, [2,5]). Обсуждаемые температурные опыты в значительной степени похожи на классическую термообработку твердых тел, плавление–отвердевание, отжиг–закалка, приводящие к перестройке и перекристаллизации изучаемых объектов, заполняющих нанопоры.

При выполнении экспериментов и интерпретации полученных результатов нельзя забывать здесь 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 увеличивают эффекты адсорбции влаги в поры, и в конечном итоге, вода „поглощается“ изучаемым веществом. В экспериментах необходимо бороться с влиянием свободной и связанной воды и удалять ее с помощью предварительного прогрева, что является естественным и достаточно простым в калориметрических экспериментах

Итак, впервые в настоящей работе показано, что проявление фазовых переходов, в том числе несоразмерных, имеет место вплоть до минимальных размеров пор матрицы в 1–2 nm. Можно утверждать, что соразмерные

(из сегнетоэлектрической фазы в синусоидально модулированную, несоразмерную) и несоразмерные фазовые переходы (из антисегнетоэлектрической модулированной в парафазу) реализуются в этих материалах.

„Свежие“ образцы  $\text{NaNO}_2$  в нанопористых матрицах — обычно сильно неравновесны, 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] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 12, L 203 (1996).
- [2] Tien Cheng, E.B. Чарная, С.В. Барышников, M.K. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. *ФТТ* **46**, 12, 2224 (2004).
- [3] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Nabe-rezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 17, 175503 (2002).
- [4] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Nabe-rezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. *Phys. Rev. B* **70**, 13, 132102 (2004).
- [5] С.В. Барышников, E.B. Стукова, E.B. Чарная, Tien Cheng, M.K. Lee, W. Böhlmann, D. Michel. *ФТТ* **48**, 3, 551 (2006).
- [6] Z. Kutnjak, B. Vodopivec, R. Blinc, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *J. Chem. Phys.* **23**, 084708 (2005).
- [7] E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Cizman, R. Poprawski. *J. Non-Crystalline Solids* **356**, 661 (2010).
- [8] M. Sakiyama, A. Kimoto, S. Seki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**, 12, 2180 (1965).
- [9] D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr. *J. Low Temperature Phys.* **122**, 3/4, 313 (2001).