

## Эволюция $\text{NaNO}_2$ в пористых матрицах

© Cheng Tien\*, E.B. Чарная\*\*\*, C.B. Барышников\*\*\*, M.K. Lee\*, S.Y. Sun\*,  
D. Michel\*\*\*\*, W. Böhlmann\*\*\*\*

\* Department of Physics, National Cheng Kung University,  
70101 Tainan, Taiwan

\*\* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

\*\*\* Благовещенский государственный педагогический университет,  
675002 Благовещенск, Россия

\*\*\*\* Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig,  
D-04103 Leipzig, Germany

E-mail: charnaya@paloma.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 13 мая 2004 г.)

Представлены результаты ЯМР- и диэлектрических исследований  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в мезопористую матрицу SBA-15. Проведены измерения скорости спин-решеточной релаксации и сдвига линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , а также диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале, включающем температуру сегнетоэлектрического фазового перехода в  $\text{NaNO}_2$ . Показано, что в свежеприготовленных образцах температура фазового перехода нитрита натрия значительно отличается от характерной для объемного кристалла. При этом диэлектрическая проницаемость резко возрастает в области фазового перехода. Прогрев образцов вызывает постепенное приближение свойств  $\text{NaNO}_2$  в порах к свойствам объемных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке National Science Council of Taiwan (грант № 92-2811-M-006-014).

Исследования малых сегнетоэлектрических частиц и тонких пленок выявили существенные изменения их свойств по сравнению с объемными кристаллами [1,2]. Наиболее значительные эффекты наблюдались вблизи сегнетоэлектрических фазовых переходов. Было обнаружено, что температуры фазовых переходов обычно сдвигаются по сравнению с температурой объемных образцов, фазовые переходы размываются и при некоторых размерах частиц сегнетоэлектрические свойства исчезают (см. работы [3–5] и ссылки в них). Отмечалось также влияние размеров частиц на спонтанную поляризацию, доменную структуру и диэлектрическую проницаемость. Многие из этих размерных эффектов можно объяснить в рамках теоретических моделей, развитых для полярных диэлектриков (см., например, [2,6–10]) на основе теории Ландау и модели Изинга. Однако следует ожидать проявления и других размерных эффектов, специфических для конкретных сегнетоэлектриков.

Известно, что малые сегнетоэлектрические частицы можно получить, внедряя сегнетоэлектрические материалы в нанопористые матрицы [11–13]. В этом случае размеры частиц контролируются размерами пор и сегнетоэлектрические частицы образуют сеть, геометрия которой подчиняется геометрии структуры пор. Сегнетоэлектрические наночастицы в порах представляют собой модельные системы для изучения размерного эффекта в полярных диэлектриках.

В настоящей работе представлены результаты ЯМР- и диэлектрических исследований нитрита натрия,  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в молекулярную решетку SBA-15.

### 1. Эксперимент

В качестве пористых матриц использовались силикатные молекулярные решетки SBA-15. Эти материалы имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 0.6–0.8 nm и калиброванным размером каналов-пор. Синтез SBA-15 осуществлялся по методике, описанной в [14]. Размер пор, вычисленный по изотермам адсорбции-десорбции азота, составил 52 Å. Удельная поверхность каналов 764 m<sup>2</sup>/g.

Для внедрения  $\text{NaNO}_2$  в нанопоры осуществлялись следующие операции. Готовилась смесь обезвоженного порошка SBA-15 и  $\text{NaNO}_2$  в необходимых пропорциях. К смеси добавлялась дистиллированная вода, чтобы раствор  $\text{NaNO}_2$  проник в поры. Затем смесь помещалась в печь и сначала нагревалась до 373 K до тех пор, пока не испарялась вода, затем температура поднималась до температуры плавления  $\text{NaNO}_2$  (544 K). Из приготовленного порошка при давлении 8000–10 000 kg/cm<sup>2</sup> прессовались образцы в виде таблеток.

Измерения спектров ЯМР и времен спин-решеточной релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах выполнялись на импульсном спектрометре Avance 400 фирмы Bruker. Ларморовская частота прецессии составляла 105.8 MHz в поле 9.4 T. Исследования проводились в температурном интервале от 294 до 455 K, включающем температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, которая для объемного образца  $\text{NaNO}_2$  составляет 437 K. Для сравнения был исследован образец поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Статический спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  (спин  $I = 3/2$ ) для объемного поликристаллического нитрита натрия

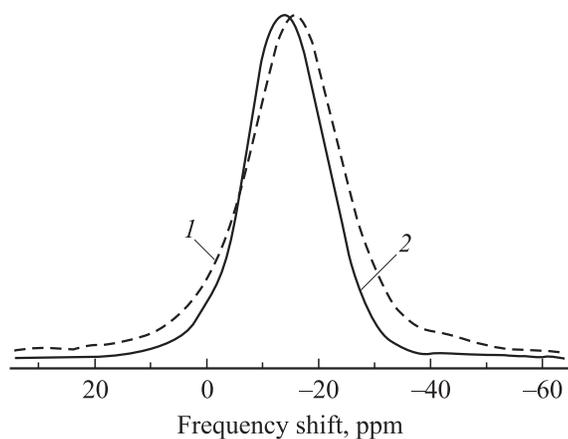
состоит преимущественно из центрального  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  перехода, уширенного квадрупольными взаимодействиями второго порядка [15]. Наши измерения показали, что спектры для  $\text{NaNO}_2$  в порах имеют аналогичный вид. Скорость спин-решеточной релаксации определялась по восстановлению центральной линии после инверсии намагниченности  $180^\circ$  импульсом. Также были проведены измерения температурной зависимости сдвига линии ЯМР относительно положения линии  $^{23}\text{Na}$  в 1 М водном растворе  $\text{NaCl}$  при 295 К. Все ЯМР-измерения проводились при фиксированных температурах в режиме охлаждения образцов после прогрева при 455 К в течение часа. Температурная стабилизация была не хуже 0.5 К.

Диэлектрические измерения проводились на частоте 1 МГц с использованием LCR-метра E7-12. В качестве электродов применялась Ga-In-паста. Перед измерениями образцы в течение 2–3 h выдерживались в печи при температуре 400 К для удаления адсорбированной из воздуха воды. Исследования осуществлялись в том же температурном интервале, что и ЯМР-измерения.

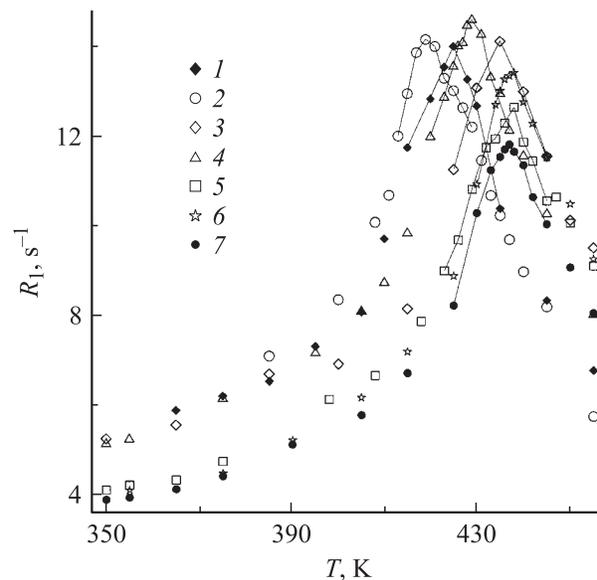
## 2. Результаты

На рис. 1 показан статический спектр ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в SBA-15 при 455 К, полученный при первом прогреве образца, наряду с линией для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Спектр представляет собой одну линию, соответствующую центральному переходу, слегка сдвинутую и уширенную по сравнению с линией в объемном образце.

Измерения спин-решеточной релаксации показали, что кривые восстановления центральной линии для  $\text{NaNO}_2$  в порах хорошо описываются экспоненциальной зависимостью для всех температур. Это согласуется с результатами изучения спин-решеточной релаксации в объемном поликристаллическом  $\text{NaNO}_2$  [15] и теоретическим анализом квадрупольной релаксации в поликри-



**Рис. 1.** Линия ЯМР  $^{23}\text{Na}$  при 455 К для  $\text{NaNO}_2$  в порах (1) и для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  (2).



**Рис. 2.** Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$   $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах SBA-15, измеренная при охлаждении от 455 К в процессе первого (1), второго (2), третьего (3), четвертого (4), пятого (5) и шестого (6) циклов. 7 — соответствующая зависимость для объемного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

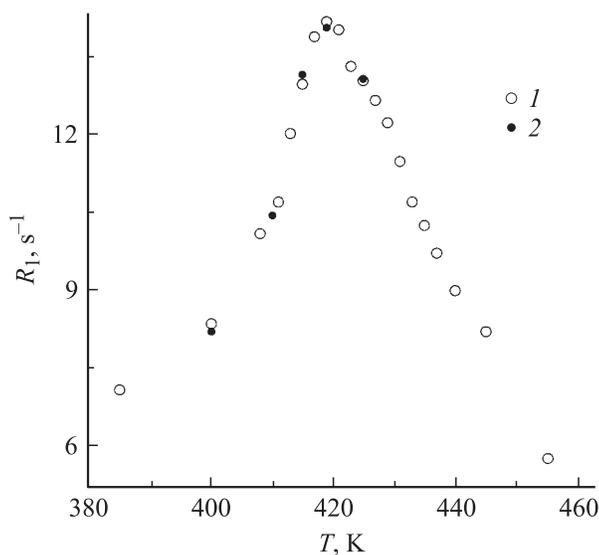
сталлических образцах [16]. Таким образом, кривые восстановления можно описать временем спин-решеточной релаксации  $T_1$  или скоростью спин-решеточной релаксации  $R_1 = 1/T_1$ . Температурные зависимости  $R_1$  для  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в SBA-15, наряду с температурной зависимостью для объемного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  представлены на рис. 2 для нескольких последовательных термоциклов нагрев–охлаждение. Из рис. 2 можно видеть, что максимум  $R_1$  для  $\text{NaNO}_2$  в SBA-15 сдвигается вдоль температурной оси относительно положения для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  и его величина несколько изменяется от цикла к циклу. Сдвиг максимума  $R_1$  более выражен для первых циклов, он может быть как положительным, так и отрицательным и доходит до  $-18$  К (рис. 2).

Однако, когда охлаждение было остановлено при 385 К и образец был повторно нагрет (рис. 3), результаты измерений  $R_1$  в пределах экспериментальной точности совпали с данными, полученными при охлаждении.

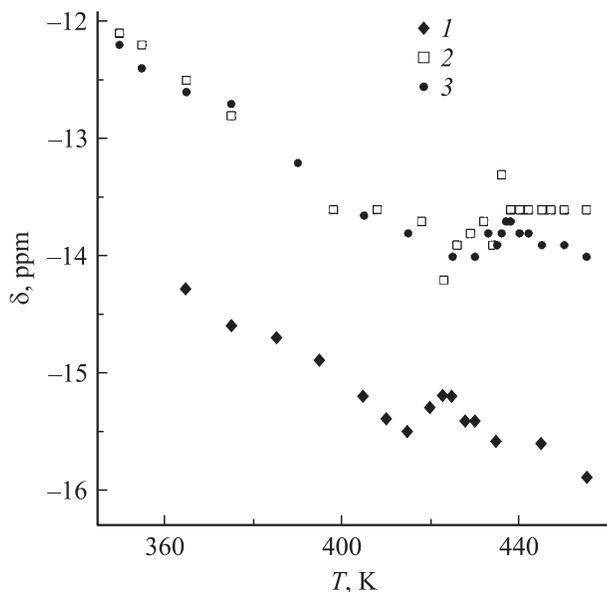
После четырех циклов нагрев–охлаждение для  $\text{NaNO}_2$  в SBA-15 температура максимума  $R_1$  стабилизировалась и приблизилась к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в объемном кристалле (рис. 2). При этом скорость релаксации практически сравнялась со скоростью релаксации в объемном нитрите натрия, за исключением некоторого температурного интервала вблизи фазового перехода.

Временная эволюция наблюдалась также для положения линии ЯМР. На рис. 4 показаны температурные

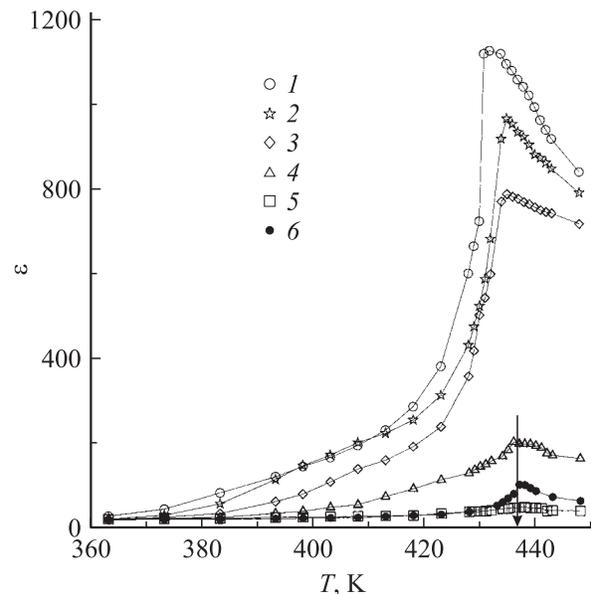
зависимости сдвига линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах SBA-15 при двух температурных циклах, описанных выше, наряду с соответствующей зависимостью для объемного образца. Видно заметное различие в сдвигах линий для  $\text{NaNO}_2$  в порах и для поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  при первом охлаждении, тогда как в последующих циклах сдвиг линии ЯМР для нитрита натрия в порах приближается к сдвигу в объемном образце.



**Рис. 3.** Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $R_1$   $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах SBA-15, измеренная при охлаждении от 455 до 385 К (1) и последующем нагреве (2).



**Рис. 4.** Температурная зависимость сдвига линии ЯМР  $\delta$   $^{23}\text{Na}$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах SBA-15, измеренная при охлаждении от 455 К в процессе первого (1) и пятого (5) циклов. 3 — соответствующая зависимость для объемного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах SBA-15, измеренная в процессе первого (1), второго (2), третьего (3), четвертого (4) и пятого (5) циклов. 6 — соответствующая зависимость для объемного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Сплошные линии соединяют экспериментальные точки. Стрелка указывает температуру фазового перехода для объемного  $\text{NaNO}_2$ .

Результаты измерений диэлектрической проницаемости, представленные на рис. 5, также свидетельствуют об эволюции свойств при последовательных циклах нагрев-охлаждение. При первом нагреве максимум диэлектрической проницаемости ярко выражен и сдвинут по сравнению с максимумом для объемного образца  $\text{NaNO}_2$ . Однако при последующих циклах максимум уменьшается и размывается.

### 3. Обсуждение результатов

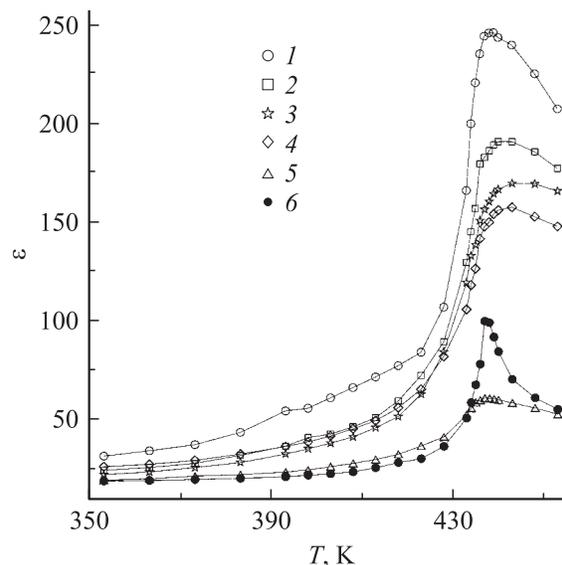
Объемный  $\text{NaNO}_2$  претерпевает при нагреве два последовательных структурах фазовых перехода из сегнетоэлектрического состояния в несоизмерную антисегнетоэлектрическую фазу при  $T_c = 437$  К и далее в парафазу при 438 К. Сегнетоэлектрические свойства обусловлены расположением атомов в группе  $\text{NO}_2$ . При низких температурах группы  $\text{NO}_2$  находятся в плоскости  $bc$  орторомбической элементарной ячейки и их дипольные моменты направлены вдоль полярной оси  $b$ . Переход из сегнетоэлектрического состояния происходит в результате поворотов дипольных моментов вокруг оси  $c$  [17], так что выше точки Кюри они с одинаковой вероятностью ориентированы вдоль обоих направлений оси  $b$ . Переориентация групп  $\text{NO}_2$  вносит вклад в спин-решеточную релаксацию ядер Na. Многочисленные детальные экспериментальные исследования спиновой релаксации ядер  $^{23}\text{Na}$  в монокристаллическом и по-

ликристаллическом нитрите натрия выявили максимум скорости спин-решеточной релаксации в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (см. работы [15,18] и ссылки в них). Для объяснения ускорения релаксации вблизи перехода была предложена теоретическая модель, учитывающая роль случайных термоактивированных прыжковых движений групп  $\text{NO}_2$  и температурной зависимости спонтанной поляризации [18].

Тот факт, что скорость спин-решеточной релаксации для  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{NaNO}_2$  проходит через максимум вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода, предоставляет удобную возможность определения критической температуры  $T_c$  для  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в нанопористые матрицы. Из рис. 2 видно, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода для  $\text{NaNO}_2$  в SBA-15 непостоянна. Она зависит от тепловой предыстории образцов и в конечном счете приближается к критической температуре объемного образца  $\text{NaNO}_2$ . Такая временная эволюция температур фазового перехода для малых сегнетоэлектрических частиц ранее не наблюдалась. Следует подчеркнуть, что изменения  $T_c$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах были видны только после прогрева выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Положение максимума скорости спин-решеточной релаксации и, следовательно, температура перехода не изменялись заметным образом во время измерений, подобных представленным на рис. 3.

Результаты, полученные при изучении температурных зависимостей сдвига линии ЯМР (рис. 4), показывают, что изменения температуры фазового перехода сопровождались изменениями структуры  $\text{NaNO}_2$  в порах. Действительно, сдвиг центральной линии ЯМР квадрупольных ядер в порошковых образцах является суммой изотропного химического сдвига и квадрупольного сдвига второго порядка, которые зависят от характера химических связей и величин внутркристаллических электрических полей. Как видно из рис. 4, сдвиг центральной линии для  $\text{NaNO}_2$  в порах в конечном счете совпадает со сдвигом для объемного образца нитрита натрия. Отметим, что изломы на зависимостях  $\delta(T)$  очевидно обусловлены изменениями квадрупольного и химического сдвига при фазовом переходе.

Рис. 5 показывает, что свежеприготовленные образцы нитрита натрия в SBA-15 обнаруживают очень большую диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода, в то время как по мере „старения“ образца аномалия диэлектрической проницаемости уменьшается и график кривой  $\epsilon(T)$  размывается. Если для оценки диэлектрической проницаемости внедренного  $\text{NaNO}_2$  воспользоваться известной для смесей формулой Лихтенекера  $\ln \epsilon^* = x \ln \epsilon_1^* + (1-x) \ln \epsilon_2^*$  (где  $\epsilon^*$  — комплексная диэлектрическая проницаемость смеси, а  $\epsilon_1^*$  и  $\epsilon_2^*$  — диэлектрические проницаемости частиц  $\text{NaNO}_2$  и пористой матрицы соответственно,  $x$  — объемная концентрация  $\text{NaNO}_2$ ), то из результатов, представленных на рис. 5, следует, что проницаемость



**Рис. 6.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для  $\text{NaNO}_2$  в порах селикагеля, измеренная в процессе первого (1), второго (2), третьего (3), четвертого (4) и пятого (5) циклов. 6 — соответствующая зависимость для объемного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$ . Сплошные линии соединяют экспериментальные точки.

частиц  $\text{NaNO}_2$  в точке фазового перехода достигает  $10^5$ , тогда как для прессованного поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  она  $\approx 100$ . Существование гигантской диэлектрической проницаемости у  $\text{NaNO}_2$  в искусственном опале отмечалось в работе [11], однако авторы не приводили никаких данных о нестабильности  $\text{NaNO}_2$  в порах.

Наблюдаемая временная эволюция нитрита натрия в нанопорах, заключающаяся в стремлении температуры фазового перехода, сдвига линий ЯМР и диэлектрической проницаемости к значениям, характерным для объемного образца, после прогрева, показывает некоторые особенности наночастиц  $\text{NaNO}_2$  в порах. Возможно, что эти особенности связаны с недавно обнаруженным в опытах по нейтронному рассеянию [19] повышением амплитуды колебаний атомов выше точки сегнетоэлектрического фазового перехода для  $\text{NaNO}_2$  в пористом стекле.

Следует подчеркнуть, что временная эволюция нитрита натрия в молекулярной решетке SBA-15 не обусловлена выходом  $\text{NaNO}_2$  из пор при нагревании. Чтобы проверить это экспериментально, мы провели дополнительные исследования диэлектрической проницаемости  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в поры селикагеля (средний размер пор 2.4 nm), частицы которого имели размер порядка 3 nm, и проследили временную эволюцию, подобную полученной для SBA-15. Результаты измерений представлены на рис. 6.

В заключение отметим, что  $^{23}\text{Na}$  ЯМР- и диэлектрические измерения  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в молекуляр-

ную решетку SBA-15, проведенные в широком температурном интервале, выявили постепенные изменения температуры фазового перехода, сдвига линии ЯМР и диэлектрической проницаемости, вызванные прогревом образцов выше  $T_c$ .

Для свежеприготовленных наночастиц  $\text{NaNO}_2$  обнаружен значительный сдвиг температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, достигавший  $-18$  К, по сравнению с объемным образцом, заметное уменьшение сдвига линии ЯМР и резкое увеличение диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода. После нескольких последовательных термоциклов нагрев-охлаждение эти свойства нитрита натрия в порах приблизились к свойствам объемного образца. До сих пор такая временная эволюция не наблюдалась для малых сегнетоэлектрических частиц в пористых матрицах.

## Список литературы

- [1] J.F. Scott, C.A. Paz de Aranjó. *Science* **246**, 1400 (1989).
- [2] *Ferroelectric Ceramics* / Ed. N. Setter, E.L. Colla. Birkhause, Basel (1993).
- [3] I. Yamashita, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa, A. Sawada. *Phys. Rev. B* **68**, 092 104 (2003).
- [4] Y. Drezner, S. Berger. *J. Appl. Phys.* **94**, 6774 (2003).
- [5] T. Yu, Z.X. Shen, W.S. Toh, J.M. Xue, J. Wang. *J. Appl. Phys.* **94**, 618 (2003).
- [6] B. Jiang, L.A. Bursill. *Phys. Rev. B* **60**, 9978 (1999).
- [7] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong. *Phys. Rev. B* **62**, 11 423 (2000).
- [8] P.L. Zhang, W.L. Zhong, J.F. Hu. *Solid State Commun.* **116**, 249 (2000).
- [9] E.V. Charnaya, O.S. Pogorelova, C. Tien. *Physica B* **305**, 97 (2001).
- [10] E.V. Charnaya, S.A. Ktitorov, O.S. Pogorelova. *Ferroelectrics* **297**, 29 (2003).
- [11] S.V. Pankova, V.V. Poborchii, V.G. Solovov. *J. Phys.: Cond. Matter* **8**, L 203 (1996).
- [12] Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. American Science Publ. (2003).
- [13] S. Kohiki, S. Takada, A. Shimizu, K. Yamada, H. Higashijima, M. Mitome. *J. Appl. Phys.* **87**, 474 (2000).
- [14] S. Jun, S.H. Loo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuma, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10 712 (2000).
- [15] J.K. Jung, O.H. Han, S.H. Choh. *Solid State Commun.* **110**, 547 (1999).
- [16] N. Okubo, M. Igarashi, R. Yoshizaki. *Z. Naturforsch.* **51a**, 277 (1966).
- [17] T. Gohda, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson. *Phys. Rev. B* **63**, 014 101 (2000).
- [18] L. Pandey, D.G. Hughes. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6889 (1992).
- [19] 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**, 175 503 (2002).