

Научная статья

УДК 538.956

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15302>

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ИНТЕРФЕЙСА ДИОКСИДОМ ТИТАНА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА С НИТРИТОМ НАТРИЯ

А. Ю. Молоков¹✉, **А. А. Сысоева**¹,

А. А. Набережнов¹, **Е. Ю. Королева**^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

✉ antonmol@mail.ru

Аннотация. Исследованы диэлектрические свойства и структура исходного нанокompозита на основе пористого стекла с внедренным NaNO_2 и такого же нанокompозита, но с поверхностью пор, модифицированной диоксидом титана (температурный диапазон – 300 – 450 К, частотный – 0,1 – $3 \cdot 10^6$ Гц), при охлаждении. Структурные исследования показали, что в обоих композитах NaNO_2 находится в сегнетоэлектрической фазе. При модификации поверхности процент кристаллического NaNO_2 в порах возрастает. В модифицированном композите наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости. Идентифицированы два релаксационных процесса и установлена их природа. Установлено, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит зарядовая поляризация на границах раздела. Оценена проводимость на постоянном токе обоих композитов и определены соответствующие энергии активации. Изменение энергии активации, наблюдаемое в районе 400 К, связано с фазовым переходом в низкотемпературную фазу NaNO_2 . Показана возможность управления свойствами нанокompозитов через модификацию интерфейса.

Ключевые слова: нанокompозит, сегнетоэлектрик, нитрит натрия, пористое стекло, оксид титана, диэлектрическая спектроскопия

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (Российская Федерация), DST (Республика Индия) и NRF (Южно-Африканская Республика) в рамках научного проекта 19-52-80019 БРИКС.

Для цитирования: Молоков А. Ю., Сысоева А. А., Набережнов А. А., Королева Е. Ю. Влияние модификации интерфейса диоксидом титана на диэлектрические свойства нанокompозита на основе пористого стекла с нитритом натрия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3. С. 17–27. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15302>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15302>

EFFECT OF INTERFACE MODIFICATION BY TITANIUM DIOXIDE ON DIELECTRIC PROPERTIES OF SODIUM NITRITE NANOCOMPOSITE BASED ON POROUS GLASS

A. Yu. Molokov ¹ ✉, A. A. Sysoeva ¹,
A. A. Naberezhnov ¹, E. Yu. Koroleva ^{1,2}

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ antonmol@mail.ru

Abstract. Dielectric properties and structure of initial nanocomposite based on porous glass with embedded ferroelectric NaNO_2 and nanocomposite identical to that but having a TiO_2 -modified pore surface, have been studied over a temperature range 300 – 450 K (on cooling) and frequency one 0.1 – $3 \cdot 10^6$ Hz. X-ray spectroscopy of the samples exhibited that NaNO_2 was in the ferroelectric phase in both composites and the percentage of crystalline NaNO_2 increased in the pores of the modified one. An increase in permittivity and conductivity was observed in the TiO_2 -modified nanocomposite. Two relaxation processes were identified and their nature was established. The charge polarization at the interfaces was found to make the main contribution to the dielectric response of the both nanocomposites. The DC-conductivity of both composites was estimated and its activation energies were determined. An activation energy change observed in a vicinity of 400 K was attributed to the phase transition to the low-temperature phase of NaNO_2 . The possibility to control the properties of nanocomposites through modifying the interfaces was shown.

Keywords: nanocomposite, ferroelectric, sodium nitrate, titanium oxide, porous glass, dielectric spectroscopy

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Russian Federation), DST (Republic of India) & NRF (Republic of South Africa) within the framework of the Scientific Project No. 19-52-80019 BRICS.

For citation: Molokov A. Yu., Sysoeva A. A., Naberezhnov A. A., Koroleva E. Yu., Effect of interface modification by titanium dioxide on dielectric properties of sodium nitrite nanocomposite based on porous glass, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (3) (2022) 17–27. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15302>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Наноккомпозитные материалы (НКМ) на основе нанопористых матриц с внедренными сегнетоэлектриками представляют несомненный интерес в связи с широкими перспективами практического применения этих материалов при разработке новых подходов в электронике, устройствах хранения информации, прикладной медицине и биологии и т. п. Известно, что размерный эффект может принципиально менять физические свойства материалов, особенно когда характерные размеры наночастиц становятся сравнимыми с корреляционной длиной критических флуктуаций параметра порядка. Существуют различные способы приготовления НКМ, и одним из них является внедрение веществ в нанопористые стекла (Porous Glasses (PG)). К преимуществам использования PG следует отнести возможность получать матрицы с различными средними, но контролируруемыми диаметрами пор в диапазоне от 3 нм и примерно до 300 – 400 нм, если изменять параметры термообработки исходного (непористого) щелочно-боросиликатного стекла [1, 2].

В то же время необходимо отметить, что, помимо размерного эффекта, на свойства НКМ существенно влияет наличие границы раздела «матрица – внедренный материал». Модифицируя интерфейс, можно также менять макроскопические свойства НКМ в целом, и этот подход был реализован в ряде работ [3 – 5].

Нитрит натрия NaNO_2 представляет собой модельный сегнетоэлектрик, макроскопические свойства и фазовые переходы в котором хорошо исследованы [6, 7]. При комнатной температуре это соединение имеет орторомбическую структуру (пространственная группа симметрии $Im2m$) с параметрами кристаллической ячейки $a = 3,55 \text{ \AA}$, $b = 5,56 \text{ \AA}$ и $c = 5,37 \text{ \AA}$ [8]. Выше температуры 438 К нитрит натрия переходит в высокотемпературную орторомбическую фазу $Immm$ [9]. Диэлектрические свойства нитрита натрия в пористом стекле со средним диаметром пор 7(1) нм (система PG7 + NaNO_2) рассматривались в работах [10 – 12]. Авторы обнаружили экспоненциальный рост диэлектрического отклика на низких измерительных частотах при повышении температуры и наличие частотной дисперсии. При этом не только понижалась температура фазового перехода до 427 К, но и менялся род фазового перехода (ФП) [12, 13]. Одной из возможных причин такого кардинального изменения физических свойств нитрита натрия, внедренного в PG7, может быть и влияние интерфейса «матрица – внедренный материал», поэтому можно ожидать, что модификация поверхности пор (каналов) в пористом стекле должна привести к изменению свойств НКМ в целом. В данной работе для модификации интерфейса был использован диоксид титана TiO_2 , который смачивает поверхность пористого стекла.

Цель данного исследования – установить влияние модификации интерфейса «матрица – внедренный материал» диоксидом титана на диэлектрические свойства нанокompозита PG6 + NaNO_2 .

Образцы и экспериментальные методы

Исследовалась следующая группа образцов:

пористое стекло со средним диаметром пор 6(1) нм (PG6);

пористое стекло с диоксидом титана (PG6 + TiO_2);

нитрит натрия в пористом стекле (PG6 + NaNO_2);

нитрит натрия в пористом стекле с диоксидом титана (PG6 + TiO_2 + NaNO_2).

Пористые стекла PG6 были изготовлены путем травления боросиликатных стекол. Диаметр полученных пор определяли методом ртутной порометрии. Исходное пористое стекло выдерживали в 20 %-м растворе тетраизопропилортотитаната $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (ТТИР) в изопропанол в течение суток при 60 °С. Затем такое стекло PG6 гидролизовали на воздухе при комнатной температуре. Отжиг проводили при температуре 450 °С в течение 4 ч. Как показали измерения, заполнение оксидом титана составило 11 % от объема пор. Для введения нитрита натрия образцы пористого стекла помещали в насыщенный водный раствор NaNO_2 при 130 °С до полного испарения воды. Заполнение нитритом натрия в обоих образцах составило 59 % от объема пор.

Готовые образцы представляли собой прямоугольные пластины размером $8,0 \times 5,0 \times 0,6$ мм. Для проведения диэлектрических исследований на поверхности образцов напыляли золотые электроды толщиной около 80 нм с подслоем хрома толщиной 4 нм (для лучшей адгезии).

Измерение диэлектрического отклика проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS80 (Германия) в частотном диапазоне $0,1 - 3,0 \cdot 10^6$ Гц и в диапазоне температур 300 – 440 К, при охлаждении со скоростью 1 К/мин после предварительного нагрева до 440 К. Для определения фазового состояния NaNO_2 в изготовленных НКМ после первого цикла нагрев-охлаждение, мы исследовали структуры НКМ PG6 + NaNO_2 и PG6 + TiO_2 + NaNO_2 на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction (США) на длине волны $\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$ (линия $\text{Mo } K_{\alpha 1}$) в диапазоне углов $2\theta 5^\circ - 43^\circ$ при комнатной температуре. Измерения проводили в геометрии «на прохождение», площадь засветки образцов и их толщина была одинаковой во всех случаях. Вклад фона от аморфного диоксида кремния SiO_2 , из которого состоит каркас матрицы, определяли из дифрактограммы пустой матрицы.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы для трех образцов (незаполненного PG6, PG6 + TiO₂ + NaNO₂ и PG6 + NaNO₂). На дифрактограмме PG6 + TiO₂ (на рис. 1 не приведена) не обнаружено каких-либо упругих пиков, соответствующих структуре оксида титана; более того, дифрактограммы образцов PG6 и PG6 + TiO₂ практически полностью совпадали. В окрестности угла $2\theta \approx 10^\circ$ присутствует широкий пик, который связан с рассеянием на аморфном материале матрицы SiO₂. На рис. 1 видно, что дифракционные спектры для НКМ с нитритом натрия подобны, однако интегральные интенсивности пиков существенно различаются.

С целью получения информации о фазовом состоянии нитрита натрия в НКМ, из спектров образцов PG6 + NaNO₂ и PG6 + TiO₂ + NaNO₂ был вычтен фон от рассеяния на аморфном каркасе матрицы и проведено сравнение с модельным спектром для массивного нитрита натрия на данной длине волны (рис. 2).

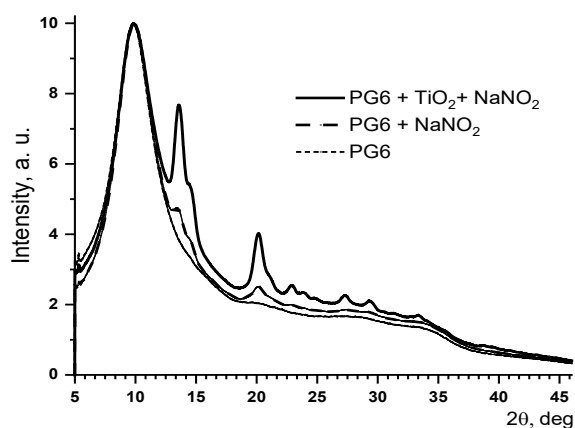


Рис. 1 Экспериментальные дифрактограммы образцов PG6 + NaNO₂, PG6 + TiO₂ + NaNO₂ и незаполненного PG6 при комнатной температуре

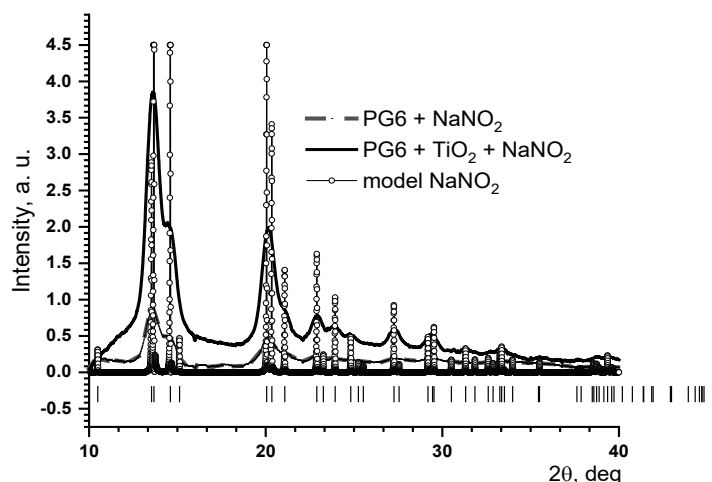


Рис. 2. Сравнение рентгенограмм, приведенных на рис. 1, но после вычитания фона от каркаса матрицы (аморфный SiO₂), с модельным спектром массивного NaNO₂ при комнатной температуре (вертикальные штрихи указывают позиции упругих брэгговских пиков)

Детального количественного анализа кристаллической структуры этих НКМ мы не проводили в силу ряда причин, однако сравнение представленных данных с модельным спектром для массивного материала позволяет сделать некоторые выводы о фазовом состоянии нитрита натрия в порах матрицы.

На рис. 2 видно, что в спектре образца $\text{PG6} + \text{NaNO}_2$ присутствуют все основные пики, характерные для низкотемпературной орторомбической фазы нитрита натрия, и это еще лучше видно в соответствующем спектре для образца с диоксидом титана. Помимо этого, следует отметить, что интегральная интенсивность пиков значительно возросла в случае внедрения нитрита натрия в стекло с диоксидом титана, несмотря на одинаковую степень заполнения нитритом натрия обоих НКМ на основе PG6. Такой результат может быть связан с увеличением доли кристаллической фазы в порах при кристаллизации нитрита натрия в пористом стекле с диоксидом титана. Остальной нитрит натрия, скорее всего, находится в аморфном состоянии. Наличие немалой доли аморфной фазы, наряду с кристаллической в НКМ на основе пористых стекол, не вызывает удивления, поскольку наблюдалось ранее для нанокомпозитов с внедренным селеном [14] и легкоплавкими металлами [15].

На рис. 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (слева) и проводимости σ' (справа) на частотах 1 кГц и 0,1 Гц при охлаждении. Из сравнения данных зависимостей видно, что добавление диоксида титана увеличивает ϵ' и σ' этих стекол во всей исследованной температурной области. На низких частотах σ' стекла с TiO_2 увеличивается практически на порядок, по сравнению с PG6. К сожалению, на высоких частотах измерить σ' во всем температурном диапазоне не удалось в пустом пористом стекле. Из приведенных температурных зависимостей σ' для PG6 и $\text{PG6} + \text{TiO}_2$ легко видеть, что диоксид титана увеличивает проводимость пористой матрицы.

На следующем этапе мы проанализировали поведение диэлектрического отклика композитов с внедренным нитритом натрия. Сравнение поведения кривых, относящихся к температурным зависимостям ϵ' и σ' для этих нанокомпозитов, показывает, что как на низких (0,1 Гц), так и на высоких (1 кГц) частотах во всем измеренном температурном диапазоне уровень значений ϵ' и σ' НКМ с TiO_2 выше, чем для образцов без него. При высоких температурах (выше 400 К) значения ϵ' и σ' композита $\text{PG6} + \text{TiO}_2 + \text{NaNO}_2$

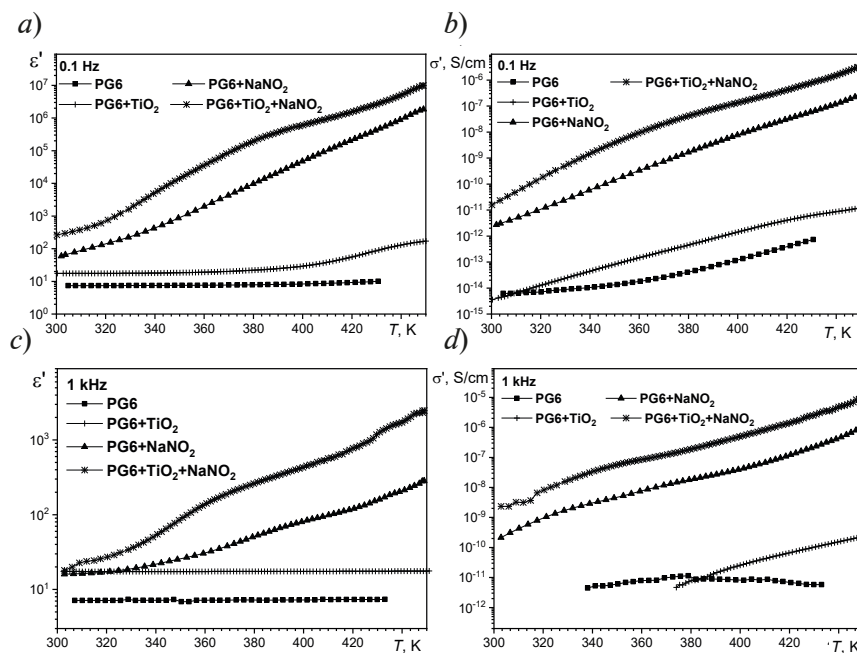


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (a, c) и проводимости σ' (b, d) НКМ PG6, $\text{PG6} + \text{TiO}_2$, $\text{PG6} + \text{NaNO}_2$ и $\text{PG6} + \text{TiO}_2 + \text{NaNO}_2$ на частотах 0,1 Гц (a, b) и 1 кГц (c, d)

на порядок больше, чем таковые для PG6 + NaNO₂. При низких температурах (вблизи комнатной) разница в значениях ε' невелика. Такое поведение диэлектрического отклика НКМ с диоксидом титана подтверждает наше предположение, выдвинутое на основе результатов структурных исследований, что процентное содержание кристаллического нитрита натрия в PG6 + TiO₂ + NaNO₂ больше, чем в образцах PG6 + NaNO₂.

Для анализа физической природы диэлектрического отклика были получены и исследованы соответствующие частотные зависимости. Данные зависимости при температуре 400 К показаны на рис. 4.

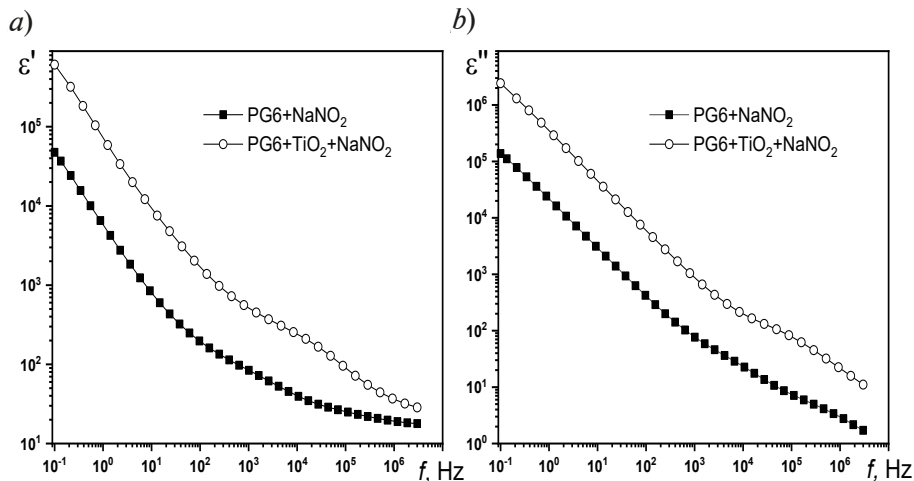


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ε' (a) и потерь ε'' (b) образцов PG6 + NaNO₂ и PG6 + TiO₂ + NaNO₂ при температуре 400 К

Следует отметить, что на сегодня не существует строгой теории для описания релаксационных вкладов, отличных от дебаевского [16, 17], поэтому для анализа результатов используют эмпирические распределения, которые хорошо описывают дисперсионные зависимости для большого числа веществ. В качестве модельной функции мы использовали выражение (1), состоящее из следующих слагаемых: сумма эмпирических функций Коула – Коула, описывающих релаксационные процессы; слагаемое от вклада фоновых мод, а также член, отвечающий за проводимость на постоянном токе:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^\alpha} + \frac{i\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega}, \quad (1)$$

где Δε – диэлектрическая сила релаксационного процесса, τ – среднее время релаксации, α – коэффициент уширения спектра относительно дебаевского, ε_∞ – вклад фоновых мод и электронной поляризации, ω – циклическая частота, ε₀ – диэлектрическая проницаемость вакуума, σ_{DC} – проводимость на постоянном токе.

Для описания дисперсионных зависимостей с помощью выражения (1) необходимо провести нелинейную аппроксимацию частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Аппроксимацию осуществляли с помощью алгоритма Левенберга – Маркварта [18]. Одновременно подгонялись кривые зависимостей ε' и ε'', что позволило существенно снизить ошибку. В исследованном частотном и температурном диапазонах удалось выявить два релаксационных процесса. Был найден вклад проводимости на постоянном токе и получены температурные зависимости параметров релаксационных процессов Δε и τ (рис. 5).

Основной вклад в диэлектрический отклик обоих композитов вносит величина Δε₂, и этот вклад возрастает при увеличении температуры. Характерные времена релаксации этого процесса для обоих композитов составляют около секунды, и их температурные за-

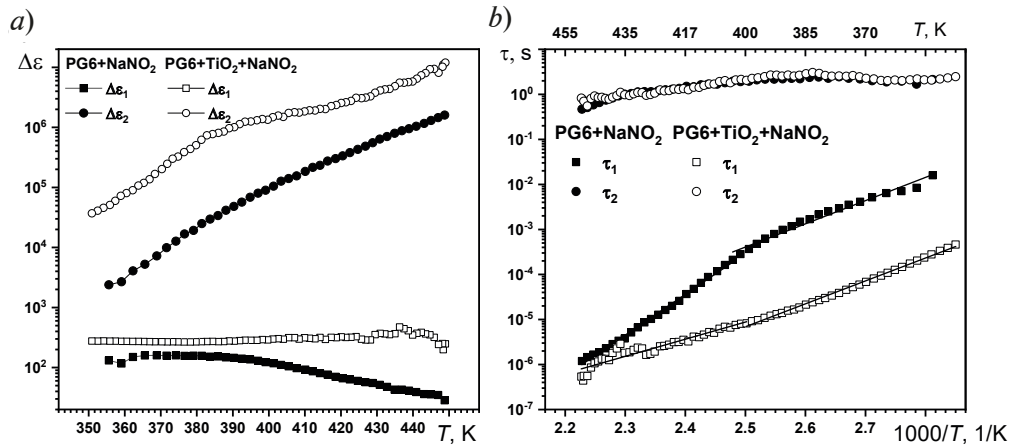


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической силы релаксационного процесса $\Delta\epsilon$ (a) и характерных значений среднего времени релаксации τ (b) для двух релаксационных процессов (обозначения с индексами 1 и 2) для образцов PG6 + NaNO₂ и PG6 + TiO₂ + NaNO₂

висимости практически совпадают во всей исследованной температурной области. Это подтверждает эквивалентность данных процессов, даже несмотря на то, что сила данного процесса в модифицированном НКМ выше, чем в не модифицированном TiO₂ (это может быть связано с более высоким процентом кристаллической фазы нитрита натрия в данном НКМ). Данный процесс мы связываем с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц) нитрита натрия.

Величина $\Delta\epsilon_1$ в модифицированном НКМ практически не зависит от температуры. В немодифицированном НКМ данный процесс несколько слабее, и его величина $\Delta\epsilon$ уменьшается в пределах одного порядка с ростом температуры. Времена релаксации меняются от 10^{-2} с (при 350 К) до 10^{-6} с (при 450 К) для немодифицированного НКМ и от 10^{-3} до 10^{-7} с для НКМ, модифицированного TiO₂. Такие величины и температурное поведение параметров релаксационного процесса позволяют его связать с прыжковой проводимостью ионов натрия, которая уже наблюдалась ранее в НКМ PG7 + NaNO₂ [19, 20]. В НКМ с модифицированной поверхностью этот процесс происходит на порядок быстрее, т. е. можно предположить, что модификация поверхности пор диоксидом титана облегчает прыжковую проводимость ионов натрия. Зависимости времени релаксации для процессов 2 в обоих НКМ имеют термоактивационный характер. Можно выделить по две области с разными энергиями активации (с изменением наклона кривых) вблизи 400 К, что может быть связано с ФП в низкотемпературную фазу нитрита натрия, сместившимся по температуре вследствие размерного эффекта.

Из подгонки экспериментальных данных с помощью уравнения (1) также были получены оценки величины проводимости на постоянном токе в обоих НКМ. Температурные зависимости проводимости для образцов PG6 + NaNO₂ и PG6 + TiO₂ + NaNO₂ приведены на рис. 6 в координатах Аррениуса. Модификация поверхности диоксидом титана приводит к увеличению на порядок проводимости НКМ на постоянном токе во всем исследованном интервале температур. Проводимость имеет термоактивационный характер, и на каждой зависимости было выделено по две области с разными энергиями активации, изменение энергии активации наблюдается при температуре около 400 К. Это хорошо коррелирует с данными, полученными для времен релаксации. Значение энергии активации композита, содержащего TiO₂, оказывается несколько меньше, т. е. модификация поверхности, по-видимому, облегчает прыжковую проводимость ионов натрия.

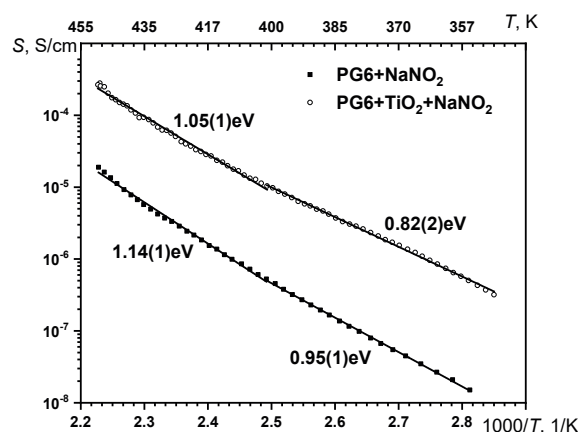


Рис. 6. Зависимости проводимости на постоянном токе от обратной температуры (на верхней шкале приведены соответствующие значения T) для образцов $\text{PG6} + \text{NaNO}_2$ и $\text{PG6} + \text{TiO}_2 + \text{NaNO}_2$. Прямые линии отвечают аппроксимациям по закону Аррениуса (приведены также соответствующие значения энергий активации)

Заключение

В работе исследованы электрические и структурные свойства нанокompозитных материалов (НКМ) на основе исходных пористых стекол со средним диаметром пор 6(1) нм и пористых стекол с поверхностью пор, модифицированной диоксидом титана, а также заполненных сегнетоэлектриком – нитритом натрия. Структурные исследования показали, что в образцах присутствует только кристаллическая фаза нитрита натрия (пиков от диоксида титана TiO_2 обнаружено не было), значит есть основания полагать, что TiO_2 находится в аморфном состоянии. Установлено, что на рентгенограмме образца НКМ $\text{PG6} + \text{TiO}_2 + \text{NaNO}_2$ интегральная интенсивность дифракционных пиков существенно больше, чем таковая для образца $\text{PG6} + \text{NaNO}_2$. Данный факт свидетельствует об увеличении процента кристаллической фазы нитрита натрия в порах модифицированного НКМ, по сравнению с содержанием этой фазы в НКМ, в котором нет диоксида титана.

Выявлено увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости модифицированного НКМ, по сравнению с немодифицированным образцом. Был проанализирован диэлектрический отклик обоих композитов и выделено два релаксационных процесса в выбранных температурном и частотном диапазонах. Установлено, что основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит релаксационный процесс, связанный с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц), причем в НКМ с диоксидом титана этот релаксационный процесс выражен более ярко, ввиду увеличившегося объема кристаллического нитрита натрия в порах НКМ. Второй релаксационный процесс мы связали с прыжковой проводимостью ионов натрия по каналам. В НКМ, содержащем TiO_2 , этот процесс выражен с такой же силой, но он протекает гораздо быстрее, что указывает на возможное увеличение количества каналов проводимости и/или уменьшение длины прыжка, вследствие модификации поверхности пор диоксидом титана.

Таким образом показано, что, модифицируя поверхность, можно управлять диэлектрическими свойствами нанокompозитных материалов на основе пористых матриц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enke D., Janowski F., Schwieger W. Porous glasses in the 21st century – a short review // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 60. No. 1–3. Pp. 19–30.
2. Elmer T. H., Nordberg M. E., Carrier G. B., Korda E. J. Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy // *Journal of the American Ceramic Society*. 1970. Vol. 53. No. 4. Pp. 171–175.

3. **Kikukawa T., Kuraoka K., Kawabe K., Yashida K., Hirao K., Yazawa T.** Preparation of an organic-inorganic hybrid ionic conductive material with thermal and chemical stability // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. Vol. 87. No. 3. Pp. 504–506.
4. **Yazawa T., Miyamoto S., Yusa S., Jin T., Mineshige A.** Preparation of pH responsive porous glass by surface modification with COOH group // *Materials Research Bulletin*. 2013. Vol. 48. No. 10. Pp. 4267–4270.
5. **Dvoyashkin M., Romanova E. E., Einicke W.-D., Gläser R., Kärger J., Valiulin R.** Diffusion of cyclohexane in native and surface-modified mesoporous glasses // *Adsorption*. 2011. Vol. 17. No. 1. Pp. 93–99.
6. **Sawada S., Nomura S., Asao Y.** Dielectric properties of ferroelectric NaNO_2 // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1961. Vol. 16. No. 11. Pp. 2207–2212.
7. **Kay M. I.** The structure of sodium nitrite at 150°, 185°, 225°C // *Ferroelectrics*. 1972. Vol. 4. No. 1. Pp. 235–243.
8. **Ravindran P., Delin A., Johansson B., Ericsson O., Wills J. M.** Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO_2 // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59. No. 3. Pp. 1776–1785.
9. **Yamada Y., Shibuya I., Hoshino S.** Phase transition in NaNO_2 // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1963. Vol. 18. No. 11. Pp. 1594–1603.
10. **Colla E. V., Koroleva E. Y., Kumzerov Yu. A., Savenko B. N.** Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media // *Ferroelectrics Letters Section*. 1996. Vol. 20. No. 5–6. Pp. 143–147.
11. **Kinka M., Banys J., Naberezhnov A. A.** Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass // *Ferroelectrics*. 2007. Vol. 348. No. 1. Pp. 67–74.
12. **Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., Fokin A. V., Kumzerov Y. A., Vakhrushev S. B.** Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix // *Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123. No. 8. P. 084708.
13. **Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B.** Structure and properties of confined sodium nitrite // *The European Physical Journal E*. 2003. Vol. 12. Supplement No. 1. Pp. 21–24.
14. **Golosovsky I. V., Smirnov O. P., Delaplane R. G., Wannberg A., Kibalin Y. A., Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B.** Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix // *The European Physical Journal B*. 2006. Vol. 54. No. 2. Pp. 211–216.
15. **Naberezhnov A. A., Borisov S. A., Fokin A. V., Islamov A. Kh., Kuklin A. I., Kumzerov Yu. A.** SANS studies of nanostructured low-melting metals at room temperature // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020. Vol. 11. No. 6. Pp. 690–697.
16. **Jonscher A. K.** Dielectric relaxation in solids // *Journal of Physics D*. 1999. Vol. 32. No. 14. P. R57.
17. **Kremer F., Schönhals A. (Eds.)**. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. 729 p.
18. **Moré J. J.** The Levenberg – Marquardt algorithm: Implementation and theory // *Numerical Analysis. Lecture notes in Mathematics*. Vol. 630. Ed. by G. A. Watson. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. Pp. 105–116.
19. **Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A., Naberezhnov A. A., Zalar B., Lebar A., Blinc R.** ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry // *Physical Review B*. 2004. Vol. 70. No. 13. P. 132102.
20. **Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A. V.** Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles // *Ferroelectrics*. 2021. Vol. 575. No. 1. Pp. 75–83.

REFERENCES

1. **Enke D., Janowski F., Schwieger W.**, Porous glasses in the 21st century – a short review, *Microp. Mesopor. Mat.* 60 (1–3) (2003) 19–30.
2. **Elmer T. H., Nordberg M. E., Carrier G. B., Korda E. J.**, Phase separation in borosilicate glasses as seen by electron microscopy and scanning electron microscopy, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (4) (1970) 171–175.

3. Kikukawa T., Kuraoka K., Kawabe K., et al., Preparation of an organic-inorganic hybrid ionic conductive material with thermal and chemical stability, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (3) (2004) 504–506.
4. Yazawa T., Miyamoto S., Yusa S., et al., Preparation of pH responsive porous glass by surface modification with COOH group, *Mater. Res. Bull.* 48 (10) (2013) 4267–4270.
5. Dvoyashkin M., Romanova E. E., Einicke W-D., et al., Diffusion of cyclohexane in native and surface-modified mesoporous glasses, *Adsorption*. 17 (1) (2011) 93–99.
6. Sawada S., Nomura S., Asao Y., Dielectric properties of ferroelectric NaNO_2 , *J. Phys. Soc. Jap.* 16 (11) (1961) 2207–2212.
7. Kay M. I., The structure of sodium nitrite at 150°, 185°, 225°C, *Ferroelectrics*. 4 (1) (1972) 235–243.
8. Ravindran P., Delin A., Johansson B., et al., Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO_2 , *Phys. Rev. B*. 59 (3) (1999) 1776–1785.
9. Yamada Y., Shibuya I., Hoshino S., Phase transition in NaNO_2 , *J. Phys. Soc. Jap.* 18 (11) (1963) 1594–1603.
10. Colla E. V., Koroleva E. Y., Kumzerov Yu. A., Savenko B. N., Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media, *Ferroelectrics Lett.* 20 (5–6) (1996) 143–147.
11. Kinka M., Banys J., Naberezhnov A. A., Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass, *Ferroelectrics*. 348 (1) (2007) 67–74.
12. Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., et al., Calorimetric and dielectric studies of ferroelectric sodium nitrite confined in a nanoscale porous glass matrix, *J. Chem. Phys.* 123 (8) (2005) 084708.
13. Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., et al., Structure and properties of confined sodium nitrite, *Eur. Phys. J. E*. 12 (Suppl. 1) (2003) 21–24.
14. Golosovsky I. V., Smirnov O. P., Delaplane R. G., et al., Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix, *Eur. Phys. J. B*. 54 (2) (2006) 211–216.
15. Naberezhnov A. A., Borisov S. A., Fokin A. V., et al., SANS studies of nanostructured low-melting metals at room temperature, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 11 (6) (2020) 690–697.
16. Jonscher A. K., Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D*. 1999. Vol. 32 (14) (1999) R57.
17. Kremer F., Schönhals A. (Eds.), *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
18. Moré J. J., The Levenberg – Marquardt algorithm: Implementation and theory, In book: *Numerical Analysis. Lecture notes in Mathematics*, Vol. 630. Ed. by G. A. Watson, Springer, Berlin, Heidelberg (1978) 105–116.
19. Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A. V., et al., ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry, *Phys. Rev. B*. 70 (13) 132102.
20. Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A. V., Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles, *Ferroelectrics*. 575 (1) (2021) 75–83.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МОЛОКОВ Антон Юрьевич – лаборант лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
antonmol@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5254-3806

СЫСОЕВА Анна Августовна – научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
annasysoeva07@mail.ru
ORCID: 0000-0002-8876-9185

НАБЕРЕЖНОВ Александр Алексеевич – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-1929-032X

КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Физика нанокomпозитных материалов электронной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4370-5417

THE AUTHORS

MOLOKOV Anton Yu.

Ioffe Institute, RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
antonmol@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5254-3806

SYSOEVA Anna A.

Ioffe Institute, RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
annasysoeva07@mail.ru
ORCID: 0000-0002-8876-9185

NABEREZHNOV Aleksandr A.

Ioffe Institute, RAS
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-1929-032X

KOROLEVA Ekaterina Yu.

Ioffe Institute, RAS;
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru
ORCID: 0000-0003-4370-5417

Статья поступила в редакцию 07.07.2022. Одобрена после рецензирования 12.07.2022. Принята 12.07.2022.

Received 07.07.2022. Approved after reviewing 12.07.2022. Accepted 12.07.2022.