

12,11

## Структурный переход и температурные зависимости коэффициентов теплового расширения $\text{NaNO}_3$ , внедренного в нанопористое стекло

© А.А. Набережнов<sup>1</sup>, О.А. Алексеева<sup>2</sup>, А.В. Кудрявцева<sup>2</sup>, Д.Ю. Чернышов<sup>2,3</sup>, Т.Ю. Вергентьев<sup>4</sup>, А.В. Фокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> European Synchrotron Radiation Facility,  
Гренобль, Франция

<sup>4</sup> ОАО „Морион“,  
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 11 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2021 г.

Принята к публикации 13 ноября 2021 г.

Методом дифракции синхротронного излучения в широком температурном диапазоне при нагреве исследована температурная эволюция кристаллической структуры нанокompозитного материала, полученного при внедрении нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  из расплава под давлением в нанопористое щелочно-боросиликатное стекло со средним диаметром пор 7 nm. Анализ экспериментальных дифрактограмм выявил значительное уменьшение температуры структурного (ориентационного) перехода более, чем на 50 K (до 496 K) по сравнению с массивным нитратом натрия. Из температурной зависимости интенсивности сверхструктурного пика (113) получена зависимость критического индекса  $\beta(T)$  для этого перехода и обнаружено существенное отличие от критического индекса для массивного материала в температурном диапазоне от 455 K до температуры перехода. Из анализа уширения брэгговских рефлексов получена оценка среднего размера ( $\sim 40$  nm) наночастиц нитрата натрия в порах. Установлено увеличение линейного коэффициента теплового расширения вдоль направления [001] в наночастицах  $\text{NaNO}_3$  по сравнению с массивным материалом при температурах выше 450 K.

**Ключевые слова:** пористые стекла, фазовые переходы, нанокompозитные материалы, дифракция синхротронного излучения, нитрат натрия, ограниченная геометрия, структура, размерные эффекты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52098.239

### 1. Введение

Физические свойства систем, состоящих из сверхмалых частиц, фазовые переходы и происходящие в них критические явления интенсивно исследуются в последние десятилетия. Нанокompозитные материалы (НКМ) на их основе могут проявлять необычные электронные, термические, структурные, оптические и другие свойства и использоваться для создания новых приборов электроники и/или расширения функциональных характеристик уже существующих. Основными причинами различий физических свойств НКМ от таковых для массивного вещества на физические свойства нанобъектов с уменьшением их характерных размеров является близость значений длин характерных взаимодействий и размеров наночастиц, а также рост влияния поверхностных атомов (для которых локальная симметрия и взаимодействие со стенками матрицы и окружающей средой значительно отличаются от внутренних атомов).

Одним из методов изготовления НКМ является внедрение (или синтез) веществ в наноразмерные поры пористой матрицы. В качестве пористой матрицы мо-

гут быть использованы пористое стекло, хризотилловый асбест, искусственные опалы, цеолиты, мезопористые матрицы MCM-41 и SBA-15 [1–3]. В нашей работе для изготовления НКМ использовалось щелочно-боросиликатное пористое стекло (ЩБС) со средним диаметром пор 7 nm. В этих стеклах после специальной термообработки происходит фазовое расслоение на две компоненты: устойчивую фазу, состоящую из аморфного  $\text{SiO}_2$ , образующего каркас данной матрицы, и химически нестойкую щелочно-боратную фазу [4]. Подбирая условия термообработки и варьируя исходный состав смеси, можно сформировать систему из этих двух взаимопроникающих фаз [5]. После химического травления этих стекол формируется 3D-структура, которую можно определить, как сквозную разупорядоченную дендритную структуру пустого порового пространства, пронизывающую каркас матрицы из аморфного кремнезема. Поры в стеклах соединены между собой и их средний диаметр имеет небольшой разброс (в нашем случае  $\sim 5$ –10%). В зависимости от условий приготовления средний диаметр пор может варьироваться от 20–30 Å до десятков нанометров. Типичным примером пористого

силикатного стекла является промышленное стекло типа Vycor [1]. Стандартный химический состав: 96% SiO<sub>2</sub>, 3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.40% Na<sub>2</sub>O, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или RO<sub>2</sub> < 1% (в основном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>) [6].

В НКМ на основе пористых сред, заполненных различными сегнетоэлектриками, были обнаружены гигантский рост диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе [7–12], изменение параметров фазового перехода и типа фазового перехода [13–17], стабилизация метастабильных фаз [18–20], существование критических размеров наночастиц [13,18].

Массивный нитрат натрия NaNO<sub>3</sub> претерпевает ориентационный (структурный) фазовый переход „порядок–беспорядок“ при температуре 549 К и плавится при  $T \sim 580$  К. При низкой температуре он кристаллизуется в структуре кальцита (пр. группа R-3c) с двумя формульными единицами на элементарную ячейку, размеры которой составляют  $a = b = 5.075 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.07 \text{ \AA}$  [21]. В отличие от NaNO<sub>2</sub> сегнетоэлектрической фазы не образуется. При нагреве происходит постепенное ориентационное разупорядочение нитратных молекулярных групп NO<sub>3</sub> вокруг оси третьего порядка, параллельной кристаллографической оси  $c$ , и при температуре 549 К происходит структурный переход R-3c  $\rightarrow$  R-3m. Он сопровождается исчезновением сверхструктурных отражений в точках  $Z$  обратного пространства, то есть в точке (00 1.5), индексированной с использованием гексагональной установки R-3m. Интенсивность сверхструктурных пиков подчиняется степенному закону  $I = I_0 \tau^\beta$ , где  $\tau$  — приведенная температура:  $\tau = (T_c - T)/T_c$ ,  $\beta$  — критический индекс.

В массивном нитрате натрия NaNO<sub>3</sub> индекс  $\beta$  демонстрирует сложное поведение при нагреве. В широком диапазоне температур (280–460 К) его значение составляет  $\beta = 0.25$  [22], далее в интервале температур 460–543 К значение  $\beta$  уменьшается до 0.22, а затем резко увеличивается до 0.41 в окрестности ориентационного перехода [23].

Диэлектрические исследования показали, что в наноструктурированном нитрате натрия при приближении к температуре плавления происходит резкое увеличение диэлектрической проницаемости (как и в NaNO<sub>2</sub>) [24]. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали, что в НКМ на основе пористых стекол со средним диаметром пор 320 нм и 46 нм, содержащих NaNO<sub>3</sub>, при уменьшении диаметра пор происходит понижение температуры плавления, размытие ориентационного структурного перехода и смещение соответствующего ему максимума теплоемкости  $C_p(T)$  в сторону более низких температур. В [25] методами ДСК и рамановской спектроскопии для НКМ (NaNO<sub>3</sub> + пористое стекло) со средним радиусом пор 2.5, 5, 10 и 20 нм было обнаружено подавление фазового перехода „плавление–отвердевание“ для НКМ с размером пор стекла 2.5 нм и появление новой фазы NaNO<sub>3</sub> в НКМ на основе стекол с диаметрами пор 5, 10 и 20 нм, стабилизирующейся гидроксильными

ОН-группами и адсорбированной водой на поверхности кремнезема и характеризующейся появлением новой поперечной оптической моды, не наблюдающейся в спектре массивного NaNO<sub>3</sub>.

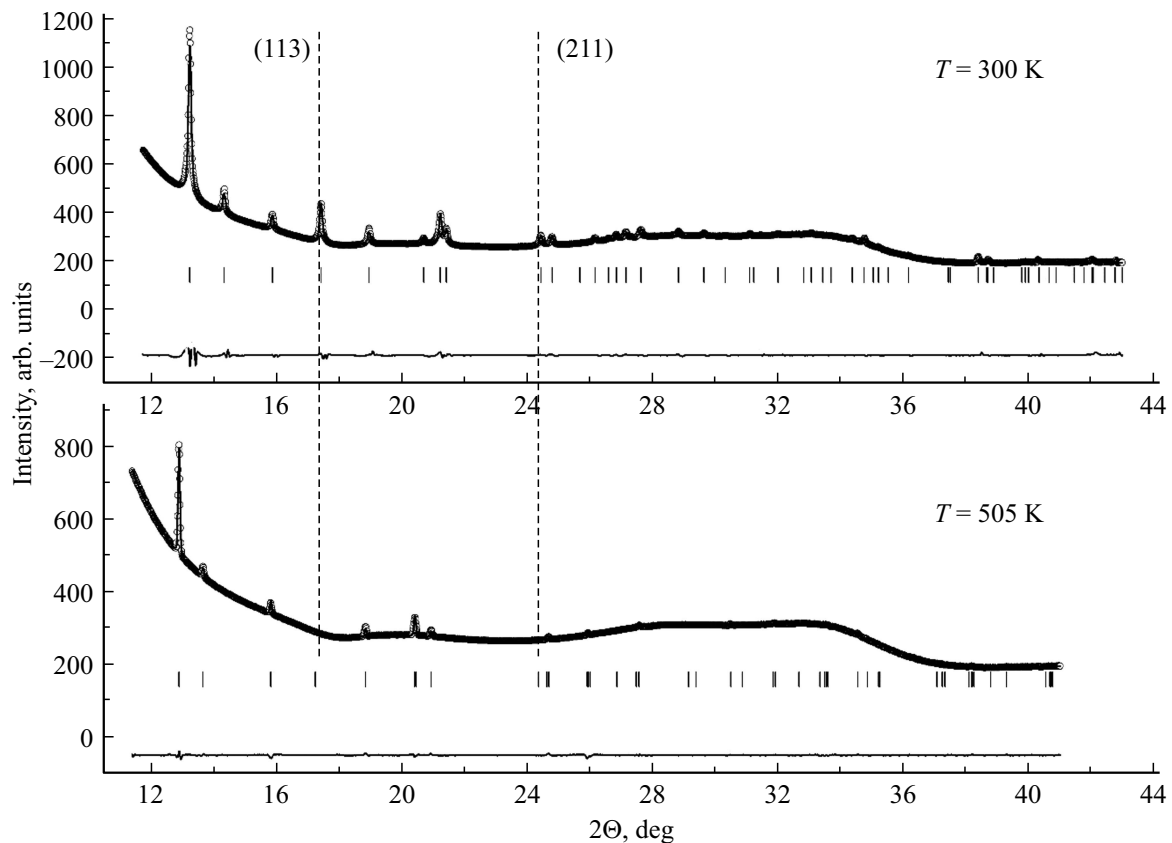
Таким образом установлено, что NaNO<sub>3</sub> в условиях ограниченной геометрии демонстрирует необычные физические свойства, однако детальных исследований температурной эволюции структуры НКМ NaNO<sub>3</sub> + пористое стекло с ультрамалым размером пор ранее не проводилось (в работе [26] приводятся результаты для НКМ (NaNO<sub>3</sub> + пористое стекло) 320 (PG320) и 46 нм (PG46), а для PG7 не получена достаточная статистика). Более того, температурные зависимости  $\beta(T)$  и температуры перехода были получены только для НКМ на основе PG320 и PG46, а данные для PG7 позволили только оценить  $T_c$ . Было получено значение критического индекса для НКМ (NaNO<sub>3</sub> + PG46)  $\beta = 0.16(3)$ , что несколько меньше по сравнению с массивным материалом, и для НКМ NaNO<sub>3</sub> + PG320  $\beta = 0.31(2)$ , т.е. наблюдалось некоторое увеличение по сравнению с массивом, по-видимому, связанное с наличием текстуры в образце. Установлено, что для НКМ NaNO<sub>3</sub> + PG320 температура ориентационного перехода не отличается от массива и составляет  $T_c = 551$  К, для НКМ (NaNO<sub>3</sub> + PG46) и (NaNO<sub>3</sub> + PG7)  $T_c$  снижается и составляет 531 и 497 К соответственно.

Основной целью данной работы было получение информации об эволюции кристаллической структуры, получение зависимости критического индекса  $\beta(T)$ , а также коэффициентов теплового расширения в НКМ (NaNO<sub>3</sub> + пористое стекло) 7 нм в широком температурном диапазоне при нагреве, включающем области ориентационного перехода.

## 2. Изготовление образцов и методика эксперимента

Пористое стекло получали травлением щелочно-боросиликатного стекла. Полученные пористые стекла содержали около 90% SiO<sub>2</sub>. Средний диаметр пор определялся методами адсорбционной пороскопии и ртутной порометрии и составил 7(1) нм. Пористость, определяемая по методу уменьшения массы после выщелачивания, оказалась равной 23%. NaNO<sub>3</sub> вводился в пористое стекло из расплава под давлением. По результатам анализа изменения веса образцов степень заполнения порового пространства составляла около 90%. После заполнения пор поверхности пластин были механически очищены для удаления остатков массивного NaNO<sub>3</sub>.

Исследования температурной эволюции структуры проводились при нагреве в интервале температур 300–600 К методом дифракции синхротронного излучения (станция BM01A, ESRF, Франция) на длине волны  $\lambda = 0.703434 \text{ \AA}$ . Температурный шаг составлял 2 К, стабилизация температуры не хуже 1 К. Полученные



**Рис. 1.** Дифракционные спектры для НКМ  $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$  при температурах 300 и 505 К. Линии внизу каждой дифрактограммы — невязка между экспериментальным спектром и обработкой. Вертикальные штрихи — положения упругих пиков для  $\text{NaNO}_3$ . Точки и линии, проходящие через них — экспериментальные данные и результаты обработки соответственно. Вертикальные пунктирные линии указывают положения сверхструктурных пиков (113) и (211).

результаты обрабатывались методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программной среде FullProf.

### 3. Результаты и обсуждение

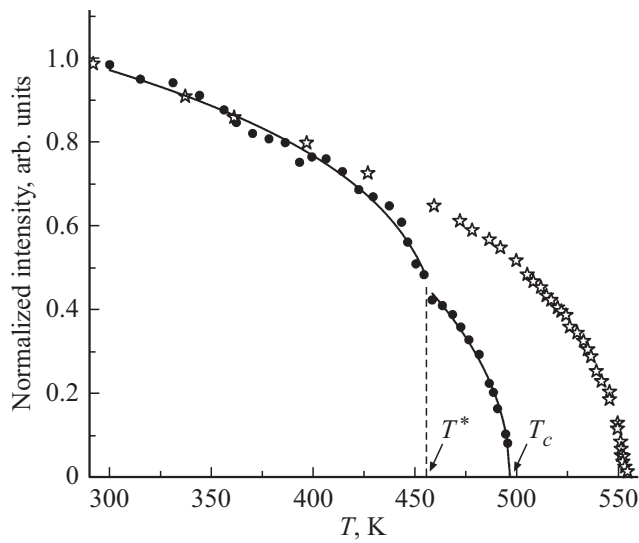
На рис. 1 приведены типичные дифракционных спектры при двух температурах и результаты их подгонки в программе FullProf. Положения всех брэгговских рефлексов соответствуют структуре  $\text{NaNO}_3$ , посторонних примесей и фаз не обнаружено. Большая величина фона связана с рассеянием на аморфном каркасе матрицы. Вертикальными штрихами обозначены сверхструктурные пики (113) и (211), которые, как можно видеть, отсутствуют на дифрактограмме, полученной при  $T = 505$  К.

На температурной зависимости интенсивности сверхструктурного пика (113) (рис. 2) при температуре примерно  $T^* \sim 455$  К заметен перегиб. Аппроксимация двух участков зависимости выше и ниже этой температуры степенной функцией  $I = I_0 \tau^\beta$ , где  $\tau$  — приведенная температура  $\tau = (T_c - T)/T_c$ ,  $\beta$  — критический индекс, дает следующие значения критического индекса  $\beta_{T < T^*} = 0.25(2)$  и  $\beta_{T > T^*} = 0.48(3)$ . Таким образом при

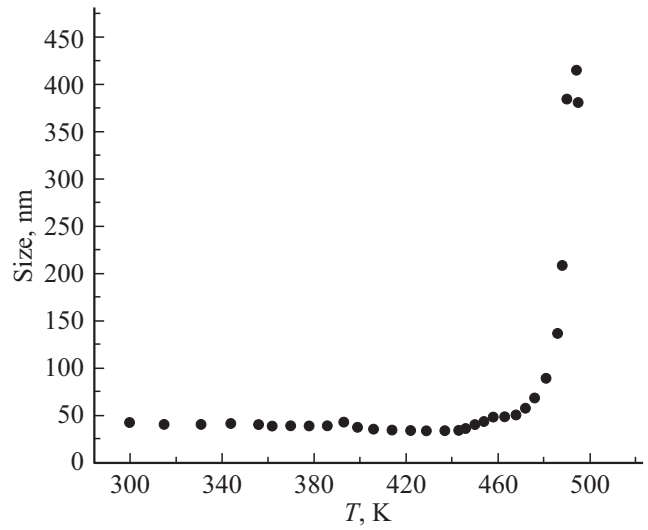
температуре  $T^* \sim 455$  К наблюдается кроссовер температурного поведения критического индекса.

Таким образом, ниже температуры кроссовера  $T^*$  полученное нами значение  $\beta$  совпадает со значением для массивного  $\text{NaNO}_3$ , а выше  $T^*$  превышает его более чем в 2 раза. Аппроксимация участка выше температуры кроссовера дает значение температуры структурного перехода  $T_c = 496(1)$  К, что значительно ниже  $T_c$  для массивного  $\text{NaNO}_3$ , составляющей 549 К. Полученное нами значение  $T_c$  в данной работе для НКМ ( $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$ ) хорошо совпадает со значением  $T_c = 497$  К [26], полученным из анализа данных нейтронной дифракции на НКМ ( $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$ ), который был изготовлен с помощью введения нитрата натрия в поры PG7 из водного раствора.

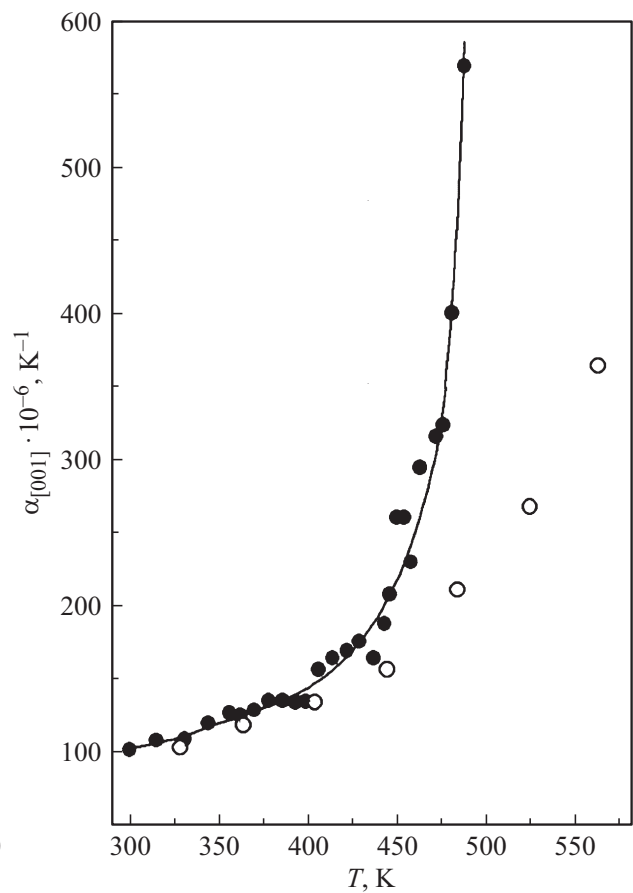
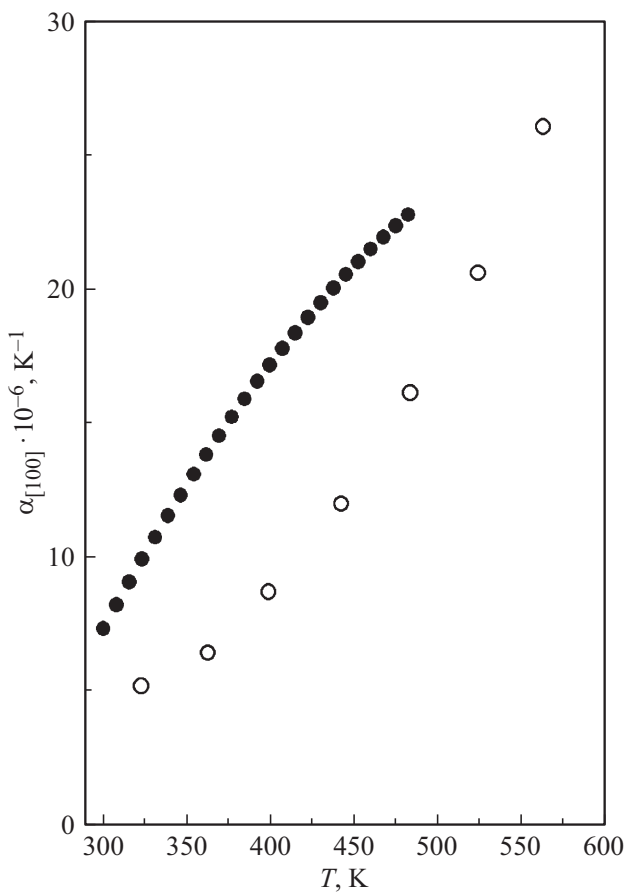
Брэгговские пики на всех дифрактограммах явно уширены по сравнению с инструментальной шириной линии из-за размерного эффекта. Используя профильный анализ, мы также построили температурную зависимость размеров наночастиц  $\text{NaNO}_3$  в данном НКМ (рис. 3). При комнатной температуре средний размер частиц составляет величину 40(5) нм, что в несколько раз больше среднего диаметра пор 7 нм и связано с тем, что при заполнении матрицы внедряемым веще-



**Рис. 2.** Температурная зависимость нормированной интенсивности сверхструктурного пика (113) (точки) и аппроксимация ее участков выше и ниже  $T = 455$  К степенной функцией  $I = I_0 \tau^\beta$  (линии). Звездочками обозначены точки температурной зависимости интенсивности пика сверхструктурного пика массивного  $\text{NaNO}_3$ , взятые из статьи [27].



**Рис. 3.** Температурная зависимость размеров наночастиц нитрата натрия  $\text{NaNO}_3$  в пористом стекле PG7. Ошибка не превышает размера символов.



**Рис. 4.** Температурные зависимости линейных коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  вдоль направлений [100] и [001] для НКМ  $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$  (черные окружности) и для массивного  $\text{NaNO}_3$  [28] (белые окружности).

ством наночастица формируется в нескольких соседних каналах порового пространства. Средний размер наночастиц остается неизменным в широком температурном диапазоне вплоть до температур порядка 450 К, выше которой начинается значительный рост размера по мере дальнейшего нагрева.

Этот рост может быть связан с размерным плавлением наночастиц  $\text{NaNO}_3$ , в результате чего основной вклад в интенсивность упругих пиков начинают давать содержащиеся в образце остатки массивной фазы, которые и приводят к резкому увеличению наблюдаемого дифракционного размера частиц. Второй причиной может быть слияние соседних частиц в более крупные из-за их расширения при нагреве. Возможно и сочетание этих механизмов. К сожалению, разделить их в настоящее время не представляется возможным.

Параллельно из обработки данных мы получили температурные зависимости параметров ячейки и вычислили значения линейных коэффициентов теплового расширения  $\alpha$  (КТР) вдоль направлений [100] и [001] (черные точки на рис. 4). Для сравнения на рисунке приведены также значения для массивного материала (белые окружности — из данных работы [28]).

Из рис. 4 видно, что вдоль направления [001] при температурах выше примерно 450 К происходит резкое увеличение КТР по сравнению с массивным  $\text{NaNO}_3$ , а вдоль направления [100] различие значений  $\alpha$  для наноструктурированного и массивного  $\text{NaNO}_3$  есть, но не столь значительное.

Следует отметить, что выявленные особенности температурного поведения КТР, размера наночастиц, критического индекса начинают проявлять себя при температурах выше  $\sim 450$  К и могут быть связаны с наблюдаемым кроссовером в поведении критического индекса  $\beta(T)$ . В дальнейшем мы планируем по аналогии с работами [29,30], выполненными для НКМ  $\text{NaNO}_2$  в пористых стеклах, провести исследование температурных зависимостей амплитуд тепловых колебаний атомов  $\text{NaNO}_3$  в НКМ  $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$ , которые, возможно, помогут объяснить происхождение наблюдаемых аномалий именно при этой температуре.

#### 4. Заключение

Проведены дифракционные исследования температурной эволюции кристаллической структуры наночастиц  $\text{NaNO}_3$ , внедренных в нанопористое стекло PG7, при нагреве в интервале температур 300–600 К. Получена температурная зависимость среднего размера наночастиц  $\text{NaNO}_3$ , который при комнатной температуре составляет  $\sim 40(5)$  нм. Из аппроксимации температурной зависимости интенсивности сверхструктурного пика (113) определена температура структурного ориентационного перехода, которая в данном НКМ равна 496(1) К, что более чем на 50 К ниже, чем в массивном нитрате натрия. Получена температурная зависимость

критического индекса  $\beta(T)$  и установлено существование кроссовера поведения  $\beta(T)$  около  $T^* \sim 455$  К. Установлено существенное увеличение линейного коэффициента теплового расширения вдоль направления [001] в наночастицах по сравнению с массивным материалом при температурах выше 450 К.

#### Финансирование работы

В СПбПУ работы проводились при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (BRICS грант № 19-52-80019).

Д.Ю. Чернышов благодарит грант РФФИ 19-29-12023 за частичную финансовую поддержку при проведении исследований.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] P. Levitz, G. Ehret, S. K. Sinha, J. M. Drake. *J. Chem. Phys.* **95**, 8, 6151 (1991).
- [2] F.L. Pundsack. *J. Phys. Chem.* **65**, 1, 30 (1961)
- [3] D.W. Breck. *Zeolite molecular sieves*. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, N.Y. (1974). 771 с.
- [4] О.В. Мазурин, Г.П. Роскова, В.И. Аверьянов. *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение*. Наука, Л. (1991). 276 с.
- [5] Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова. *ФТТ* **51**, 12, 2386 (2009).
- [6] X. Huang. *J. Non-Cryst. Solids* **112**, 1–3, 58 (1989).
- [7] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, Yu.A. Kumzerov, B.N. Savenko, S.B. Vakhrushev. *Ferroelectr. Lett.* **20**, 5–6, 143 (1996).
- [8] E. Koroleva, A. Naberezhnov, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Vakhrushev, A. Syssoeva, Yu. Kumzerov. *Composites B* **94**, 1, 322 (2016).
- [9] M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. *Ferroelectrics* **348**, 1, 67 (2007).
- [10] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ю.А. Шацкая, А.Ю. Мишинский, М.И. Самойлович. *ФТТ* **53**, 6, 1146 (2011).
- [11] E.V. Colla, A. V. Fokin, Y. A. Kumzerov. *Solid State Commun.* **103**, 2, 127 (1997).
- [12] O.V. Rogazinskaya, S.D. Milovidova, A.S. Sidorkin, N.G. Popravko, M. A. Bositykh, V.S. Enshina. *Ferroelectrics* **397**, 1, 191 (2010).
- [13] A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman. *J. Electroceram.* **22**, 1–3, 270 (2009).
- [14] P.Y. Vanina, A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, A.A. Syssoeva, D.P. Danilovich, V.I. Nizhankovskii. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* **8**, 4, 535 (2017).
- [15] A. Sieradzki, J. Komar, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Ciżman, R. Poprawski. *Ferroelectrics* **402**, 1, 60 (2010).
- [16] А.И. Бескровный, С.Г. Васильевский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, А.А. Набережных, Н.М. Окунева. *ФТТ* **52**, 5, 1021 (2010).
- [17] R. Poprawski, E.Rysiakiewicz-Pasek, A.Sieradzki, A.Ciżman, J. Polańska. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 47–51, 4457 (2007).

- [18] А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева. ФТТ **60**, 3, 439 (2018).
- [19] B. Dörner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdyukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov. *Ferroelectrics* **286**, 1, 213 (2003).
- [20] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnay, A.Yu. Milinskiy, Yu.A. Shatskaya, Cheng Tien, D. Michel. *Physica B* **405**, 16, 3299 (2010).
- [21] P. Chérin, W.C. Hamilton, B. Post. *Acta Crystallographica* **23**, 3, 455 (1967).
- [22] W.W. Schmahl, E. Salje. *Phys Chem. Minerals* **16**, 8, 790 (1989).
- [23] W.C.-K. Poon, E. Salje. *J. Phys. C* **21**, 4, 715 (1988).
- [24] А.С. Балабинская, Е.Н. Иванова, М.С. Иванова, Ю.А. Кумзеров, С.В. Панькова, В.В. Поборчий, С.Г. Романов, В.Г. Соловьев, С.Д. Ханин. *Физика и химия стекла* **31**, 3, 440 (2005).
- [25] R. Mu, F. Jin, S.H. Morgan, D.O. Henderson, E. Silberman, *J. Chem. Phys.* **100**, 10, 7749 (1994).
- [26] E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Naberezhnov, M. Seregin, E. Koroleva, I. Glavatskyu, M. Tovar, A. Sysoeva, E. Berman. *J. Non-Crystall. Solids* **357**, 14, 2580 (2011).
- [27] S.J. Payne, M.J. Harris, M.E. Hagen, M.T. Dove. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 11, 2423 (1997).
- [28] K.V. Krishna Rao, K. Satyanarayana Murthy. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 4, 887 (1970).
- [29] A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 17, 175503-1 (2002).
- [30] A. Beskrovny, I. Golosovsky, A.Fokin, Yu. Kumzerov, A. Kurbakov, A. Naberezhnov, S. Vakhrushev. *Appl. Phys. A* **74**, supplement issue 1, s1001 (2002).

*Редактор Т.Н. Василевская*