

# Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы

© А.И. Бескровный, С.Г. Васильевский, С.Б. Вахрушев\*, Д.А. Курдюков\*, О.И. Зворыкина\*\*, А.А. Набережнов\*, Н.М. Окунева\*, М. Tovar\*\*\*, E. Rysiakiewicz-Pasek\*\*\*\*, P. Jagus\*\*\*\*

Объединенный институт ядерных исследований,  
Дубна, Московская обл., Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

\*\*\* Helmholtz Centre Berlin, BENSCH,  
Berlin, Germany

\*\*\*\* Institute of Physics, Wrocław University of Technology,  
Wrocław, Poland

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

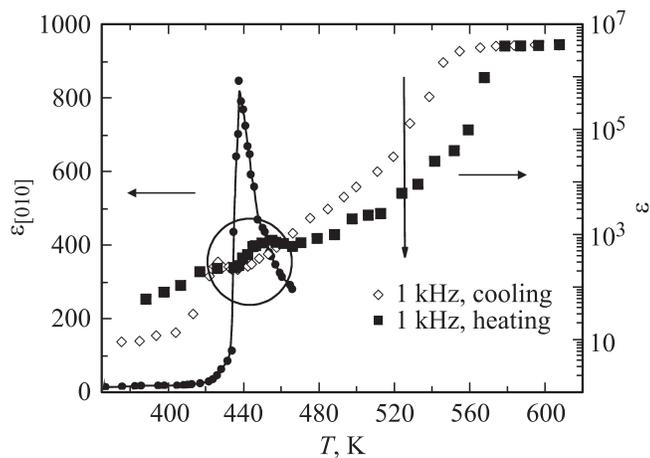
Приводятся результаты исследования температурных зависимостей параметра порядка  $\eta(T)$  для нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ), внедренного в пористые стекла со средним диаметром пор 320 и 20 нм, а также в искусственные опалы. Показано, что  $\eta(T)$  для нитрита натрия в пористом стекле практически совпадает с зависимостью для массивного материала, в то время как для  $\text{NaNO}_2$  в опалах эта зависимость существенно отличается как от наблюдаемой в массивном материале, так и от найденной ранее для нитрита натрия в пористых стеклах со средним диаметром пор 3 и 7 нм. Для нитрита натрия в опалах наблюдается температурный гистерезис (около 8 К) в зависимости параметра порядка. Температурную зависимость  $\eta(T)$  при нагреве удалось описать с использованием простой модели, учитывающей распределение нанополостей по диаметрам, существующее в искусственных опалах.

Работа проводилась при поддержке грантов НШ-5169.2006.2, гранта СПбНЦ РАН и РФФИ (№ 07-02-00263, 08-02-01089).

## 1. Введение

В последние годы проблема, связанная с влиянием размерных эффектов на наблюдаемые физические свойства ультрадиспергированных материалов, стала одной из самых „горячих“ точек в физике конденсированного состояния. Достаточно большое число работ посвящено исследованию нанокомпозитных материалов (НКМ), содержащих нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , поскольку этот материал можно рассматривать как удачный модельный объект для исследования свойств НКМ. Благодаря хорошей смачиваемости нитрит натрия легко вводится в различные искусственные и природные пористые матрицы с разной геометрией, топологией и связностью пор. Свойства массивного  $\text{NaNO}_2$  хорошо исследованы, сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) первого рода наблюдается при  $T_C \approx 437$  К. Использование широкого набора мезопористых матриц с разным средним диаметром и с различной топологией пор позволяет проследить эволюцию макроскопических свойств как функцию характерного среднего размера наночастиц. Диэлектрический отклик НКМ с нитритом натрия на основе опалов и пористых стекол исследовался в работах [1,2] и было показано, что выше  $T_C$  наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости, а сама величина  $\epsilon$  достигает значений порядка  $10^8$  на частоте 100 Нз. Позднее подобный рост  $\epsilon$  в области ФП был обнаружен и для нитрита натрия, внедренного в мезо-

пористые матрицы MCM-41 и SBA-15 [3,4]. Разработанные технологии изготовления НКМ с использованием пористых матриц позволяют получать большие объемы подобных материалов, что существенно расширяет круг доступных методов исследования их свойств и структуры: так, например, в последнее время появились работы по рассеянию нейтронов на наноструктурированном  $\text{NaNO}_2$  и по исследованию ЯМР, упругих свойств и теплоемкости НКМ, содержащих нитрит натрия [5–12]. Для НКМ на основе пористых стекол наблюдалось понижение температуры сегнетоэлектрического ФП при уменьшении среднего диаметра пор и изменение рода ФП от первого ко второму при размерах нанокластера менее 50 нм [8,11]. Показано, что в высокотемпературной фазе возникает состояние объемного предплавления, которое характеризуется значительным ростом амплитуд тепловых колебаний ионов [5] и увеличением подвижности ионов натрия [9]. Также выяснено, что при уменьшении среднего диаметра пор пористого стекла от 320 до 46 нм для НКМ, содержащих нитрит натрия, происходит подавление ФП в несоразмерную фазу [13], а в НКМ с малыми диаметрами пор (3, 7 и 20 нм) этот ФП не наблюдается. Для наноструктур с  $\text{NaNO}_2$  на основе мезопористых матриц MCM-41 и SBA-15 наблюдалась явная зависимость свойств НКМ от числа циклов охлаждения-нагревания с прохождением через точку ФП [3,4]. Суммируя изложенное выше, можно сказать, что наноструктурированный нитрит натрия обладает целым



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  массивного нитрата натрия [12] (значения  $\epsilon$  слева) и опала с внедренным нитритом натрия [1] (справа). Окружностью выделена область существования гистерезиса при сегнетоэлектрическом ФП ( $\sim 437$  К) для зависимостей  $\epsilon(T)$ , полученных при нагреве и охлаждении для НКМ на основе опалов. Вертикальной стрелкой отмечена температура, при которой наблюдается изменение наклона кривой  $\epsilon(T)$ .

рядом интересных физических свойств, которые делают его привлекательным не только для систематического исследования (в первую очередь как модельного объекта), но и для возможных практических применений. В то же время ряд наблюдаемых аномалий до сих пор не имеет адекватного объяснения. Например, в температурной зависимости диэлектрической проницаемости для  $\text{NaNO}_2$  в опале (рис. 1) наблюдается резкое изменение наклона при температуре  $\sim 520$  К как в режиме нагрева, так и при охлаждении (на рисунке область вблизи вертикальной стрелки). С другой стороны, как видно из рисунка, существует явный температурный гистерезис в зависимости  $\epsilon(T)$ , т.е. ФП остается переходом первого рода (область гистерезиса выделена окружностью на рис. 1). Авторы работы [1] предположили, что наблюдаемый рост в парафазе связан со значительным понижением температуры плавления нитрита натрия в порах опала, однако наши измерения [5–8] показали, что дифракционные пики от  $\text{NaNO}_2$  наблюдаются выше  $T_C$  (практически вплоть до 520 К) даже для пористых стекол со значительно меньшим диаметром пор. Таким образом, вопрос о микроскопическом механизме появления гигантского роста диэлектрической проницаемости для НКМ на основе опалов, содержащих нитрит натрия, оставался до последнего времени открытым. Чтобы прояснить ситуацию, мы провели исследования температурной зависимости параметра порядка для нитрита натрия в опалах и пористых стеклах со средним диаметром пор 320 нм и уточнили ход температурной зависимости параметра порядка для НКМ, полученных на основе стекол с диаметром пор 20 нм.

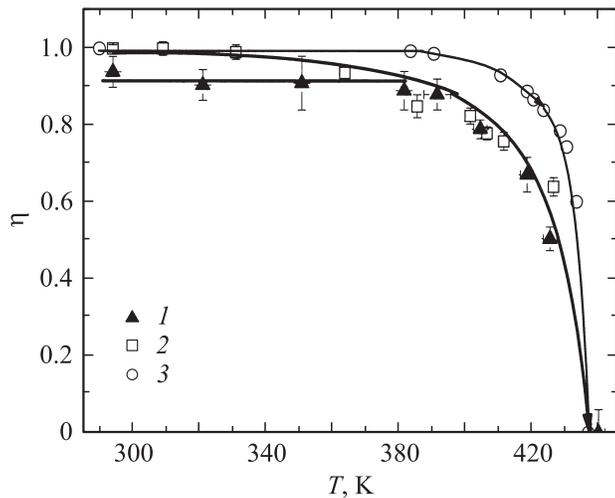
## 2. Характеристика образцов и методика эксперимента

Ниже 437 К (в сегнетоэлектрической фазе) нитрит натрия имеет орторомбическую структуру  $Im2m$  с постоянными элементарной ячейки  $a = 3.57$  Å,  $b = 5.578$  Å,  $c = 5.39$  Å. Возникновение спонтанной поляризации связано с упорядочением групп  $\text{NO}_2$  вдоль направления **b**, сопровождаемым смещением ионов натрия вдоль этого же направления. Параметр порядка  $\eta$  определяется как разность заселенностей  $f_1 - f_2$  обеих кристаллографически эквивалентных позиций для групп  $\text{NO}_2$ . Выше 438 К появляется зеркальная плоскость, перпендикулярная оси **b**, и структура соответствует пространственной группе  $Immm$ , при этом обе возможные позиции для нитритных групп заселены равновероятно. В узком температурном диапазоне 437–438 К наблюдается несоразмерная фаза, связанная с частичным разупорядочением групп  $\text{NO}_2$  вдоль направления **a**.

Пористость для стекол со средним диаметром пор  $D_g = 320 \pm 20$  нм составляла 48%. Предварительно просушенные пластины пустой матрицы  $10 \times 10 \times 0.5$  мм помещались в расплав нитрита натрия и выдерживались в нем в течение 24 ч, затем извлеченные из расплава пластины охлаждались до комнатной температуры. Скорость охлаждения была 3 К/мин. Далее поверхность шлифовалась для удаления остатков массивного материала. Аналогично были приготовлены образцы на основе опалов. Исследования температурной зависимости параметра порядка для  $\text{NaNO}_2$  в опалах проводились на времяпролетном дифрактометре ДН-2 на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) при углах рассеяния  $2\theta = 174, 153, 92.8, 72.3, 47.4$  и  $33^\circ$ , а для нитрита натрия в пористых стеклах – на дифрактометре высокого разрешения Е9 (Helmholtz Centre Berlin, Германия) при  $\lambda = 1.7974$  Å в интервале углов  $10$ – $152^\circ$  и в диапазоне температур 300–500 К. Стабильность поддержания температуры в измерительных циклах была не хуже чем  $\pm 1.5$  К на ДН-2 и  $\pm 2.5$  К на Е9.

## 3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные дифрактограммы при всех температурах хорошо описывались с помощью указанных выше пространственных групп, при этом  $R$ -фактор не превышал 5%. Хорошо известно [6,9], что в нитрите натрия можно выделить два семейства дифракционных пиков с принципиально разной зависимостью интенсивности от параметра порядка  $\eta$ , который (как указано в разделе 2) определяется разностью заселенностей двух кристаллографически эквивалентных положений групп  $\text{NO}_2$ . Так, например, для отражений типа (022), (123) и (132) интегральная интенсивность  $I \sim \eta^2$  [6]. Используя результаты подгонки, мы получили температурные зависимости параметра порядка для пористых стекол со средним диаметром пор 320 и 20 нм. Соответствующие

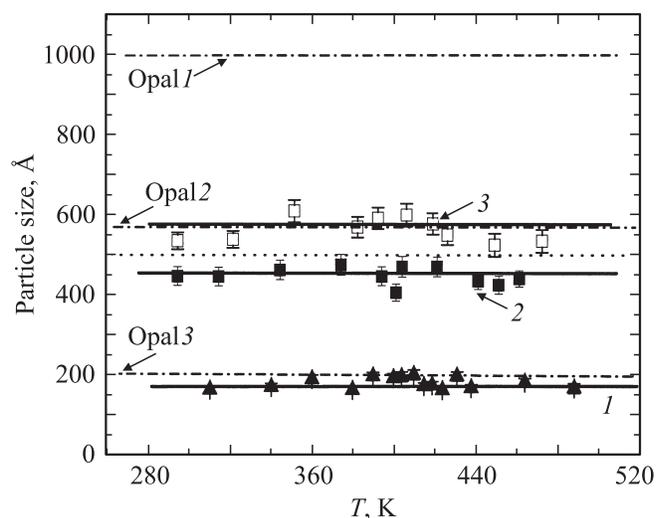


**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра порядка для  $\text{NaNO}_2$ , внедренного в пористые стекла. 1 — средний диаметр пор 20 нм, 2 — средний диаметр пор 320 нм, 3 — массивный нитрит натрия из работы [9]. Кривые — результат процедуры сглаживания.

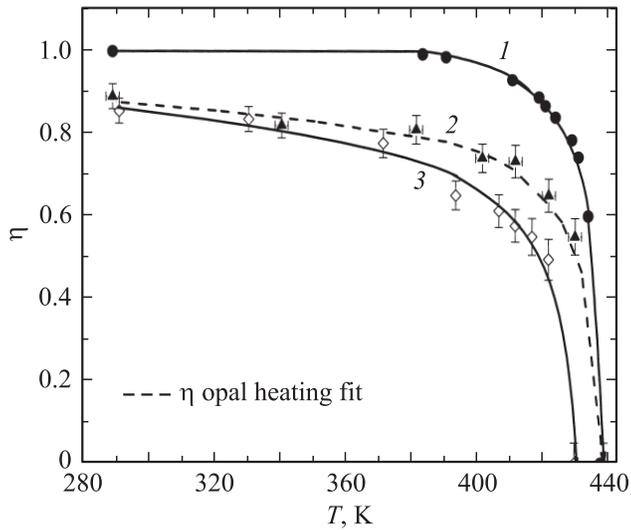
кривые приведены на рис. 2. Обе зависимости для пористых стекол существенно отличаются от аналогичной зависимости для массивного материала. Хорошо видно, что в случае стекол с малым диаметром пор величина параметра порядка даже при комнатной температуре не достигает единицы. Этот экспериментальный факт легко объяснить, предположив, что в поверхностном слое дальний порядок отсутствует. Из величины параметра порядка  $\eta$  при низких температурах можно оценить толщину этого слоя, которая оказалась около  $9 \text{ \AA}$ . Принимая во внимание значения параметров элементарной ячейки нитрита натрия, можно сделать вывод, что примерно в двух приповерхностных слоях внедренного материала сегнетоэлектрическое упорядочение отсутствует. В случае стекол с большим диаметром пор зависимость  $\eta(T)$  несколько другая — вблизи комнатной температуры величина  $\eta$  равна единице (как для массивного материала), однако при нагреве выше 340 К она начинает от нее отклоняться, а при высоких температурах практически совпадает с  $\eta(T)$ , наблюдаемой для нитрита натрия в стеклах с диаметром пор 20 нм. В первом приближении такое поведение можно пытаться объяснить очень широким разбросом наночастиц по размерам и наличием значительных упругих напряжений, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения. Имеющаяся статистика не позволяет детально проследить изменение формы линии (уширение упругих пиков) при больших переданных импульсах, что позволило бы определить величины присутствующих упругих напряжений; кроме того, исследование этого эффекта не являлось целью настоящей работы. Главное, что следует отметить, это тот факт, что для нитрита натрия в обоих типах стекол  $T_C$  не изменилась, а ФП остался переходом первого рода.

На рис. 3 приведены полученные нами ранее температурные зависимости „дифракционных“ размеров нанокластеров [8] для пористых стекол со средним диаметром пор 3, 7 и 20 нм. Хорошо видно, что при изменении диаметра пор от 3 до 20 нм (т.е. приблизительно в 7 раз) размер наночастиц увеличивается от 18 до 55 нм (т.е. всего в 3 раза). Таким образом, наночастицы  $\text{NaNO}_2$  в пористых стеклах с увеличением диаметра пор становятся более компактными. Пунктирная линия на рис. 3 соответствует критическому размеру наночастицы нитрита натрия: для частиц с меньшим размером наблюдается смена ФП первого рода, характерного для массивного материала, на ФП второго рода, который наблюдался в НКМ с  $\text{NaNO}_2$  для пористых стекол со средним диаметром пор 3 и 7 нм [8,10].

Прежде чем перейти к поведению параметра порядка в опалах, необходимо сказать несколько слов о их структуре. Их регулярная трехмерная структура образована плотноупакованными сферами аморфного  $\text{SiO}_2$  с диаметром 200–250 нм (первый порядок). В свою очередь эти сферы состоят из сфер диаметром 30–40 нм (второй порядок), сформированных из частиц (сфер) с диаметром около 10 нм (третий порядок). Сферы первого порядка образуют систему связанных полостей с характерными размерами  $D_1 = 0.41D$  (октаэдрические) и  $D_2 = 0.23D$  (тетраэдрические) [11,12], где  $D$  — диаметр сфер  $\text{SiO}_2$  (для нашего образца  $D \approx 250 \text{ нм}$ ). Аналогичная картина наблюдается для сфер второго и третьего порядков. Полная теоретическая пористость опала достигает 59% (26% — для первого порядка, 19% — для второго и 14% — для третьего). В результате спекания при получении искусственных опалов поры, образуемые сфе-



**Рис. 3.** Температурные зависимости „дифракционного“ размера нанокластеров нитрита натрия, внедренного в пористые стекла со средним диаметром пор 3 (1), 7 (2) и 20 нм (3). Штрихпунктирными линиями указаны характерные размеры нанополостей для использованного в эксперименте искусственного опала. Пунктирная линия на уровне 500  $\text{ \AA}$  — критический размер наночастиц.



**Рис. 4.** Температурные зависимости параметра порядка для массивного нитрита натрия (1) и для  $\text{NaNO}_2$  в опалах при нагреве (2) и охлаждении (3). Штриховая кривая — подгонка в рамках модели, описанной в тексте. Остальные кривые — результат процедуры сглаживания.

рами третьего (и в малой степени второго) порядка, практически не возникают. На рис. 3 штрихпунктирными линиями показаны характерные диаметры нанополостей opal1, opal2 и opal3.

На рис. 4 приведены экспериментальные зависимости  $\eta(T)$  для нитрита натрия в искусственных опалах, полученные при нагреве и охлаждении. Легко видеть, что эта зависимость значительно отличается как от ожидаемой для массивного  $\text{NaNO}_2$  (в котором наблюдается ФП первого рода), так и от ранее наблюдавшихся для нитрита натрия в пористых стеклах с большим диаметром пор (рис. 2). Также следует отметить, что присутствует и явно выраженный гистерезис между зависимостями  $\eta(T)$  при нагреве и охлаждении, который составляет  $8 \pm 2$  К. Эта величина хорошо совпадает со значением температурного гистерезиса, полученным при исследовании диэлектрического отклика НКМ на основе опалов [4].

Поскольку и пористое стекло, и опал состоят из аморфного  $\text{SiO}_2$ , влияние материала матрицы можно исключить. Остаются две другие возможные причины такого необычного поведения параметра порядка: 1) разная топология пор (регулярная 3D-структура пор в опалах и случайная дендритная 3D-структура пор в стеклах); 2) присутствие нанополостей различных характерных размеров в искусственных опалах с принципиально разным поведением параметра порядка.

Если предположить, что все имеющиеся полости заполняются нитритом натрия в одинаковой степени и размер получающихся наночастиц соответствует характерным размерам этих полостей, то, как видно из рис. 3, в опале образуются три типа частиц внедренного материала: два соответствуют порам opal1 и opal2 с

поведением параметра порядка, характерным для ФП первого рода, и один (opal3) — с поведением параметра порядка, характерным для ФП второго рода. Из геометрической структуры опала следует, что объем пор типа opal1 составляет  $P1 = 21.4\%$  от общего объема образца, типа opal2 —  $P2 = 4.6\%$ , а типа opal3 —  $P3 \sim 19\%$  с учетом того факта, что малые поры исчезают при спекании [12]. Поскольку интенсивность наблюдаемых пиков  $I \sim V$ , где  $V$  — объем внедренного материала, для общей интенсивности пиков верно следующее соотношение:

$$I \sim I_1 P_1 V + I_2 P_2 V + I_3 P_3 V, \quad (1)$$

где  $V$  — общий объем образца;  $P_1, P_2, P_3$  — доля соответствующего типа пор в общем объеме;  $I_1, I_2, I_3$  — интенсивности рассеяния от соответствующих типов наночастиц. С другой стороны, для пиков типа (022), (123) и (132)  $I \sim V \eta_{\text{aver}}^2$ , где  $\eta_{\text{aver}}$  — наблюдаемый в эксперименте средний по всем типам наночастиц параметр порядка. Принимая во внимание, что для каждого типа наночастиц  $I \sim \eta^2(T)$ , легко можем получить следующее выражение для  $\eta_{\text{aver}}^2$ :

$$\eta_{\text{aver}}^2 = \eta_1^2(T) P_1 + \eta_2^2(T) P_2 + \eta_3^2(T) P_3. \quad (2)$$

Далее мы воспользовались тем фактом, что размеры opal2 и opal3 (рис. 3) близки к размерам наночастиц, полученным для пористых стекол с диаметром пор 3 и 20 nm, и подставили в (2) соответствующие температурные зависимости параметра порядка, а в качестве  $\eta_1(T)$  использовали зависимость  $\eta(T)$  для пористых стекол с диаметром 320 nm с соответствующей коррекцией, связанной с отсутствием вклада от поверхностного слоя. Полученная в результате зависимость  $\eta(T)$  для опала при нагреве представлена на рис. 4 штриховой кривой, которая хорошо описывает экспериментальные результаты. Следует обратить внимание на то, что данная модель не содержит подгоночных параметров. Итак, можно утверждать, что для пористых матриц на основе аморфного оксида кремния топология наноканалов не влияет на температурные зависимости параметра порядка: решающее влияние оказывает только характерный размер образующихся наночастиц внедренного материала.

Таким образом показано, что зависимость  $\eta(T)$  для опала с нитритом натрия, наблюдаемая при нагреве, хорошо описывается как суперпозиция трех зависимостей, первые две из которых относятся к частицам с размером более критического (в них наблюдается ФП первого рода), а последняя — к кластерам с размером меньше критического (в них ФП второго рода). Тогда наличие температурного гистерезиса получает вполне логичное объяснение. Что касается присутствия излома в зависимости  $\varepsilon(T)$  при 520 К, то здесь следует отметить, что для малых наночастиц в стеклах со средним диаметром пор 3 и 7 nm дифракционные пики исчезают выше этой температуры [6–8], т. е. нитрит натрия в этих

матрицах выше 520 К переходит в жидкую фазу. Таким образом, выше 520 К в опалах с  $\text{NaNO}_2$  мы имеем сосуществование жидкой (в малых нанополостях) и твердой (в больших полостях) фаз. Действительно, в НКМ на основе опалов упругие брэгговские пики наблюдаются и при температурах выше 520 К. Рост  $\epsilon$  в парафазе вызван высокой подвижностью ионов, появление которой для НКМ на основе пористых стекол показано в работах [5,14]. Более резкий рост  $\epsilon(T)$  выше 520 К (и вплоть до плавления) вызван появлением жидкой фазы, причем размер соответствующих жидких кластеров благодаря слиянию увеличивается, формируя все более развитую сеть слабых связей, и в конечном счете этот процесс приводит к появлению сквозной проводимости. При охлаждении переход из жидкой фазы в твердую для частиц в малых порах происходит при более низких температурах [7,8], поэтому и кривая  $\epsilon(T)$ , соответствующая охлаждению и приведенная на рис. 1 (светлые ромбы), идет несколько выше, чем  $\epsilon(T)$  при нагреве.

#### 4. Заключение

В работе проведено исследование температурных зависимостей параметра порядка  $\eta(T)$  для НКМ на основе опалов и пористых стекол, содержащих нитрит натрия. Показано, что зависимость  $\eta(T)$  для пористого стекла со средним диаметром пор 320 nm достаточно хорошо соответствует зависимости, наблюдаемой для массивного материала. Для пористого стекла с диаметром пор 20 nm эта зависимость также соответствует ожидаемой для массива, но даже при комнатной температуре величина  $\eta$  существенно меньше единицы, так как в поверхностном слое, который для данного НКМ достаточно велик, сегнетоэлектрическое упорядочение отсутствует. Полученную экспериментальную зависимость  $\eta(T)$  для  $\text{NaNO}_2$  в опалах удалось описать в рамках простой модели, учитывающей распределение нанополостей, существующие в искусственном опале. Влияния топологии нанополостей на температурные зависимости параметра порядка для двух различных матриц на основе аморфного кремния (регулярной 3D для опалов и случайной 3D для пористых стекол) не обнаружено. Показано существование температурного гистерезиса  $8 \pm 2^\circ$  в поведении  $\eta(T)$  для НКМ на основе опалов. Эта величина хорошо совпадает со значением, полученным из данных по исследованию диэлектрического отклика в работе [1].

А.А. Набережнов и Е. Rysiakiewicz-Pasek благодарят НСВ и BENSCH (Берлин, Германия) за финансовую поддержку при проведении измерений.

#### Список литературы

- [1] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev. J. Phys.: Cond. Matter **8**, L203 (1996).
- [2] E. Colla, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov. Solid State Commun. **103**, 127 (1997).

- [3] Cheng Tien, E.B. Чарная, С.В. Барышников, М.К. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann. ФТТ **46**, 2224 (2004).
- [4] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ **49**, 751 (2007).
- [5] I.V. Golosovsky, A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, A.I. Kurbakov, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **89**, 175 503-1 (2002).
- [6] A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner. Eur. Phys. J. E **12**, s 21 (2003).
- [7] S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov, A. Naberezhnov, V. Simkin, O. Smirnov, A. Sotnikov, M. Tovar, S. Vakhrushev. Physica B **350**, E 1119 (2004).
- [8] A.Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman. J. Electroceram. **22**, 1–3, Sp. Iss SI, 270 (2009).
- [9] A. da Costa Lamus, S.-L. Chang, S. Caticha-Ellis. Phys. Status Solidi A **68**, 173 (1981).
- [10] R. Mayoral, J. Requena, J.S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez. Adv. Mater. **9**, 257 (1997).
- [11] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. ФТТ **39**, 392 (1997).
- [12] S. Sawada, S. Nomura, S. Fujii, I. Yoshida. Phys. Rev. Lett. **1**, 320 (1958).
- [13] E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, J. Polanska, A. Urbanowicz, A. Sieradzki. J. Non-Cryst. Solids **352**, 40–41, 4309 (2006).
- [14] S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc. Phys. Rev. B **70**, 132 102-1 (2004).

---

*Публикация материалов Совещания  
в настоящем выпуске завершена.*