УДК 538.911; 538.97

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КОМПОЗИТЕ**

**“НИТРИТ НАТРИЯ + 3D-SBA-15”**

**А.А. Набережнов1, Е.В. Стукова,2, О.А. Алексеева3, С.А. Новикова4, A. Franz5**

*1 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе (г. С.-Петербург)*

*2Амурский государственный университет (г. Благовещенск)*

*3Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. С.-Петербург)*

*4Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)*

*5Helmholtz Zentrum Berlin (Berlin, Germany)*

alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Для нанокомпозитов, содержащих ультрадиспергированные наночастицы нитрита натрия, получены интересные как с точки зрения практического применения (высокие значения диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе на низких частотах [1,2]), так и для теории фазовых переходов (ФП) в условиях ограниченной геометрии [3,4]. Основная часть данных для этих нанокомпозитных материалов (НКМ) была получена при использовании в качестве исходных матриц либо пористых стекол (PG), либо искусственных опалов, а внедрение NaNO2 в поры проводилось либо из расплава, либо из водного раствора. Поры в пористых боросиликатных стеклах образуют *случайную* многосвязную трехмерную (3D) дендритную систему, причем средний диаметр пор можно управляемо варьировать в пределах 3 – 300 нм. В опалах формируется многосвязная *регулярная* 3D структура пор, образованная (в первом порядке) плотноупакованными сферами аморфного SiO2 c диаметром D ~ 200–250 нм [5], что, в целом, приводит к появлению 3 типов пор (полостей) с различными средними размерами. Например, в случае D =250 нм имеются поры со средним размером около 100 (8) нм, 58 (4) нм и 20 (3) нм. Матрица 3D-SBA-15, также как и PG и опалы, состоит из SiO2, но имеет *регулярную* систему квазиодномерных (1D) каналов, диаметр которых можно контролируемым образом изменять от 4 до 30 нм. Было также установлено [6], что в 3D-SBA-15 существуют 2 типа пор: гексагонально-упорядоченные каналы и локально разупорядоченные и случайно распределенные слившиеся поры, т.е. топология этих матриц существенно отличается от топологии PG и опалов. Вопрос же о влиянии топологии на свойства НКМ до сих пор остается малоизученным, что и стало основной целью данной работы.

Матрицы были изготовлены в ИХХТ СО РАН по технологии, близкой к изложенной в статье [7]. 3D-SBA-15 отличаются тем, что в стенках 1D каналов имеются субмезопоры («разрывы» со средним диаметром около 20 Å), связывающие каналы между собой. Диаметр канала для этих матриц составлял 94±5 Å, толщина стенок 28(2) Å, а параметр ячейки - 122.6 ± 7.4 Å. Внедрение сегнетоэлектрика NaNO2 в поры наноразмерных силикатных матриц проводилось из водного раствора в АмГУ. Контроль степени заполнения проводился с помощью взвешивания образцов до и после заполнения. Степень заполнения составляла 60-70 %. Измерения температурной эволюции кристаллической структуры НКМ 3D-SBA-15 + NaNO2 проводились на нейтронном дифрактометре высокого разрешения Е9 (реактор BER II, Helmholtz Zentrum Berlin, Германия) при нагреве и охлаждении. Длина волны падающих нейтронов составляла 1.798 Å, температурный интервал измерений: от комнатной температуры ( RT) до 450 K при нагреве и 450 – 380 К при охлаждении, т.е. выше и ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Стабильность поддержания температуры во время измерений была не хуже ±0.5 К.

*РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ*

На дифракционных спектрах при всех температурах наблюдались острые пики, соответствующие структуре нитрита натрия, на фоне от аморфного SiO2. Анализ формы линии брэгговских отражений и моделирования отклика с учетом реального экспериментального разрешения позволяет сделать предварительное заключение, что вклад от массивного NaNO2, который мог бы кристаллизоваться на поверхности гранул 3D-SBA-15 или в промежутках между ними не превышает 20 %, так как такая примесь массивного материала приводила бы к видимому отличию формы пиков от наблюдаемых в эксперименте. Предполагая, что вклад массивного материала мал, мы определили размер наночастиц нитрита натрия и построили соответствующую температурную зависимость, приведенную на Рис. 1. Пунктирная линия на Рис. 1 указывает критический размер наночастиц нитрита натрия, меньше которого для НКМ на основе PG ранее наблюдалась смена рода сегнетоэлектрического ФП от первого (характерного для массива) ко второму [3]. Как видно из Рис. 1 размер наночастиц существенно больше диаметра канала матрицы, и можно ожидать, что в 3D-SBA-15 формируются в каналах нанонити нитрита натрия, т.е. форма наночастиц в значительной мере анизотропна. Так как поляризация в NaNO2 направлена вдоль оси **b,** то энергетически выгодно формирование нанонитей с осью **b** вдоль канала, а это, в свою очередь, должно приводить к тому, что экспериментальная ширина отражения типа (0 h 0) должна быть меньше, чем для отражений, например, типа (0 0 h). Мы провели такое сравнение (Рис.2) и никакого различия в ширинах отражений (020) и (002) не обнаружили. Это свидетельствует в пользу, что наночастицы образуют кластер, захватывающий несколько соседних каналов, благо сама внутренняя структура 3D-SBA-15 этому способствует (наличие «разрывов» в стенках, связывающих соседние каналы).

*Рис. 1 Температурная зависимость размера наночастиц NaNO2 в 3D-SBA-15 при нагреве и охлаждении*

Второй несколько неожиданный факт, наблюдаемый на Рис.1, связан с тем, что выше ~ 405 K и по мере приближения к температуре ФП размер наночастиц резко уменьшается. Такое поведение в первую очередь может быть связано с эффектом «размерного плавления», когда уменьшение размера наночастиц приводит к резкому понижению температуры плавления и, в первую очередь, к появлению расплава на поверхности наночастицы. Естественно появление такого расплавленного слоя приводит к уменьшению эффективного (сохранившего кристаллическую структуру) размера частицы, и в эксперименте должно приводить к наблюдаемому значительному (в 2 - 2.5 раза при таком изменении размера) уменьшению интегральной интенсивности упругих пиков. Проведенный анализ температурной зависимости (Рис.3) интегральной интенсивности нескольких брэгговских пиков, интенсивность которых не зависит от сегнетоэлектрического параметра порядка [3,8], для данного НКМ показал, что при нагреве вплоть до Т = 430 К подобного эффекта не наблюдается. Другим возможным механизмом уменьшение когерентного размера нанокластера, охватывающего несколько соседних каналов, в силу неких внутренних особенностей самой матрицы. Действительно, как показано в работе [9] данная матрица в диапазоне 298 – 1573 К имеет большой отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР): αa = – 4.3×10-6 K-1, что и может приводить при нагреве к утрате когерентности внутри нанокластера из-за появления в нём разрывов при сжатии.

*Рис. 2 Форма линии упругих пиков (020) и (002) в НКМ NaNO2 + 3D-SBA-15 при 300 К*

 На следующем этапе из анализа дифрактограмм были получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка η(Т) при нагреве (черные квадраты) и охлаждении (белые квадраты), представленные на Рис. 4. Температура ФП (432 ± 1.5 К), определенная из аппроксимации поведения η(Т) до пересечения с осью абсцисс, хорошо совпадает с данными, полученными из диэлектрической спектроскопии [10]. С другой стороны, для наночастиц нитрита натрия такого размера ТС, согласно данным в статье [3], должна быть значительно меньше (ниже 426 К). Причиной наблюдаемого различия, по-видимому, опять же является эффект сжатия НКМ из-за отрицательного КТР самой матрицы. Действительно в работе [11] показано, что увеличение давления, приложенного к образцу нитрита натрия, приводит к повышению ТС. Таким образом для данного НКМ существует конкуренция двух механизмов: размерный эффект ведет к понижению ТС, в то время как сжатие матрицы сдвигает эту температуру вверх, в результате ФП происходит при несколько более высокой температуре, чем ожидается для наночастиц с характерным размером около 30 – 35 нм. Теперь обратимся к зависимости η (Т) при охлаждении. К сожалению, детальной зависимости параметра порядка при обратном ходе мы получить не смогли из-за недостатка экспериментального времени, но, тем не менее, ряд важных выводов сделать можно. Первое – при 425 К параметр порядка η = 0 ± 0.04, т.е. при этой температуре сегнетоэлектрическая фаза еще практически отсутствует, и, таким образом, ФП при охлаждении происходит ниже 425 К, что и следует ожидать для наночастиц такого размера. Второе – из величины ошибки определения параметра η при 425 К можно получить оценку вклада массивного нитрита натрия, которая, согласно расчету, не превышает 10 %. Третье – в данном НКМ существует температурный гистерезис в поведении η(Т), величина которого составляет около 10 – 15 К и определяется, в основном, свойствами самой матрицы.

*Рис. 4 Температурная зависимость параметра порядка η(T) для НКМ NaNO2 + 3D-SBA-15 при нагреве и охлаждении*

*Рис. 3 Температурная зависимость интенсивности упругих пиков (011) и (020) в НКМ NaNO2 + 3D-SBA-15 при нагреве и охлаждении*

*ЗАКЛЮЧЕНИЕ*

В работе проанализирована температурная эволюция кристаллической структуры НКМ 3D-SBA-15 + NaNO2, получены температурные зависимости сегнетоэлектрического параметра порядка η(Т) при нагреве и охлаждении. Показано, что вклад в рассеяние нейтронов от массивного нитрита натрия не превышает 10 %. Определена температура перехода (при нагреве) Т=432 ± 1.5 К из сегнетоэлектрической фазы в высокотемпературную параэлектрическую. Установлено, что в зависимости η(Т) наблюдается температурный гистерезис ~ 10 - 15 К, появление которого в значительной степени обусловлено собственными свойствами матрицы, в частности отрицательным КТР для 3D-SBA-15.

В Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого исследования выполнялись в рамках тематики проекта 3.1150.2017/4.6. В АмГУ работа выполнена при частичной поддержке проекта Минобрнауки РФ 3.5512.2017/8.9.

*СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Colla, E.V Ferroelectric phase transitions in materials embedded in porous media / Colla, E.V., Koroleva, E.Y., Kumzerov, Yu.A., Savenko, B.N. // Ferroelectrics Letters – 1996 – Vol. 20 - № 5-6 - P. 143-147

2. Pan`kova, S.V. The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles / S.V. Pan`kova, V V Poborchii, and V G Solov’ev // Jour. Phys.: Cond. Matt. – 1996 – Vol. 8 – P. L203 – L206

3. Naberezhnov A. Structure and properties of conﬁned sodium nitrite / Naberezhnov A Fokin A., Kumzerov Yu, Sotnikov A., Vakhrushev S., Dorner B. // Eur. Phys. J. E. - 2003. - Vol. 12. - P. s21 –s24

4. Вахрушев C.Б. Структура и диэлектрический отклик нанокомпозитных твердых растворов Na1-xKxNO2 / С.Б. Вахрушев, И.В. Голосовский, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, О.П. Смирнов, А.В. Фокин, M. Tovar, M. Glazman // ФТТ - 2008 – Т. 50 № 8 - С. 1489-1495 (2008)

5. Богомолов В.Н. Особенности теплопроводности синтетических опалов / 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 – 1997 – Т. 39 – С. 392-398

6. Yuan P. A systematic study of long-range ordered 3D-SBA-15 materials by electron tomography / Yuan P., Tan L., Pan D., Guo Y., Zhou L., Yang J., Zou J., Yu. C. // New J. Chem. – 2011 - Vol. 35. P. 2456 – 2461

7. Parfenov V.A. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica / Parfenov V.A Ponomarenko I.V., Novikova S.A. // Materials Chemistry and Physics. -. 2019 - Vol. 232. - P. 193-199

8. da Costa Lamas A. On the Use of Powder Diffractometry in the Study of Phase Transitions / da Costa Lamas A. Chang S.-L., Caticha-Ellis S. // Phys. stat. sol (a). – 1981 - Vol. 68 - P. 173 – 178

9. Shah P. Thermal stability of Mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study / Shah P., Ramaswamy V. // Microporous and Mesoporous Mater. - 2008. - Vol. 114. - P. 270- 280

10. Ефимова О.В. Размерный эффект в нанокомпозите на основе нитрита натрия, внедренного в матрицу 3D-SBA-15 / О.В. Ефимова, Е.В. Стукова, Е.Ю. Королева, Р.В. Суханов // Вестник АмГУ - 2017 - Т. 79 – С. 165 – 169

11. Rapport E. Phase Diagrams of Sodium Nitrite and Potassium Nitrite to 40 kbar / E. Rapport // Journal of Chemical Physics – 1966 – Vol. 46 № 8 –P. 2721-2728