

05

Пространственная организация наночастиц нитрита натрия в пористом стекле с интерфейсом, модифицированным диоксидом титана

© О.А. Алексеева¹, М.В. Томкович¹, А.А. Набережнов¹, А.А. Сысоева¹, Ю.Е. Горшкова^{2,3}

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

² Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
E-mail: alekseeva.oa@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 октября 2024 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2024 г.

Принято к публикации 29 ноября 2024 г.

Исследована пространственная организация наночастиц NaNO_2 в мезопористом стекле PG6 со средним диаметром пор $6(1)$ нм и интерфейсом, модифицированным диоксидом титана. Определены размеры областей когерентного рассеяния для наночастиц NaNO_2 в нанокompозитах $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$ и $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ (~ 10 нм). В образце $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ образуются наноагломераты NaNO_2 из аморфной и кристаллической фаз с $R_g \sim 68(2)$ нм, а на масштабе от 2 до 27 нм реализуется структура типа поверхностного фрактала, описываемая законом рассеяния $I(Q) \sim Q^{-\alpha}$ с $\alpha = 3.57(2)$.

Ключевые слова: нитрит натрия, нанокompозитные материалы, кристаллическая структура, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, рентгеновская дифракция, интерфейс.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.07.60070.20154

Есть несколько факторов, которые приводят к значительному изменению свойств наноструктурированных материалов по сравнению со свойствами их массивных (объемных) аналогов. Одним из них является влияние интерфейса, которое модифицирует свойства нанокompозитных материалов (НКМ). В настоящей работе в качестве матрицы для изготовления НКМ использованы щелочно-боросиликатные стекла (ЩБС), процедура изготовления мезопористых матриц на их основе изложена в работах [1,2]. После частичного вытравливания кислотой сквозных взаимосвязанных каналов (в наших ЩБС их средний диаметр $\langle D \rangle \sim 45(5)$ нм), заполненных химически нестойкой фазой, образуется мезопористая матрица с дендритной 3D-сетью пор (пустот). В полученной матрице PG6 средний диаметр пор был определен из данных ртутной порометрии и составил $\langle d \rangle \sim 6(1)$ нм. Общий объем (пористость образца) этих пустот $\sim 25\%$ от объема образца. В качестве вещества „гостя“ использовался NaNO_2 , свойства и эволюция структуры которого хорошо изучены как для массива, так и для НКМ [3–8]. Изготовление интерфейса из диоксида титана описано в работе [9], при этом происходит уменьшение среднего диаметра пор до ~ 4 нм, но их сквозная дендритная структура сохраняется. Сам TiO_2 образует один-два слоя аморфного материала на поверхности пор PG6. NaNO_2 в пустоты матриц PG6 и $\text{PG6}+\text{TiO}_2$ вводился из насыщенного водного раствора [9], при этом заполнение NaNO_2 в обоих образцах составило 59% от исходного объема пор PG6. Ранее установлено [9], что наличие диоксида титана в

порах резко изменяет диэлектрические свойства НКМ $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ по сравнению с аналогичными свойствами $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$. Такой эффект может быть связан с изменением пространственной организации и фазового состава НКМ $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$. Поэтому целью настоящей работы было поэтапное исследование эволюции пространственной организации НКМ по цепочке пустое стекло $\text{PG6} \rightarrow \text{PG6}+\text{TiO}_2 \rightarrow \text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$. Кристаллическая структура образцов $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$ и $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ изучалась на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$, $\text{MoK}\alpha_1$). Измерения проводили в геометрии „на прохождение“ (толщина пластин 0.5 мм), площадь „засветки“ образцов $\sim 200 \mu\text{m}^2$. Отдельно измерялся фон от аморфного каркаса пустого PG6 и для НКМ $\text{PG6}+\text{TiO}_2$. Пространственные характеристики образца $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ исследовались методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (SAXS) на установке Xeuss 3.0 (ОИЯИ, ЛНФ, Дубна, $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) при трех расстояниях образец–детектор: 550, 1825 и 4605 мм. На рис. 1 представлены дифрактограммы для образцов НКМ $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$ и $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ (соответствующие фоны от пустого PG6 и $\text{PG6}+\text{TiO}_2$ вычтены). Структура соответствует NaNO_2 , но брэгговские пики сильно уширены из-за размерного эффекта. На основе анализа ширины пиков определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle L_{1,2} \rangle$, характеризующие размер наночастиц NaNO_2 в НКМ: $\langle L_1 \rangle = 9(1)$ нм для $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$, $\langle L_2 \rangle = 12(3)$ нм для $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ (вставка на рис. 1). Из рис. 1 видно,

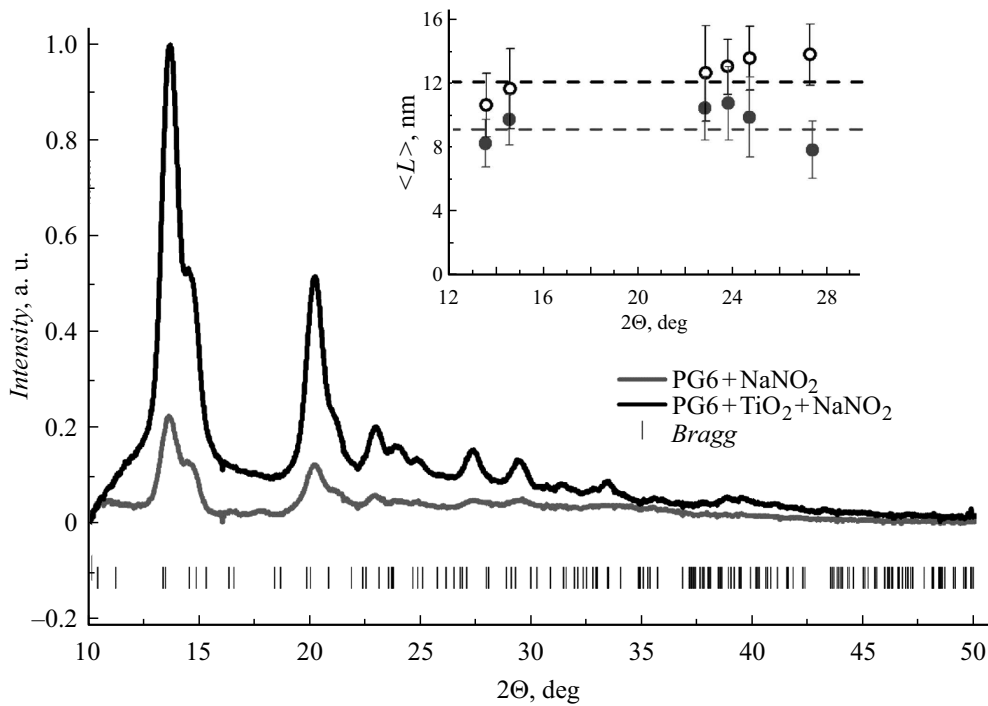


Рис. 1. Дифрактограммы для НКМ PG6+NaNO₂ (серая линия) и PG6+TiO₂+NaNO₂ (черная линия) при комнатной температуре. Штрихи внизу — положения пиков. На вставке — размеры области когерентного рассеяния $\langle L \rangle$ для NaNO₂ в НКМ PG6+NaNO₂ (темные символы) и PG6+TiO₂+NaNO₂ (светлые символы).

что интегральная интенсивность брэгговских пиков резко увеличивается для НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ (примерно в 4.5 раза) по сравнению с таковой для PG6+NaNO₂. Степень заполнения порового пространства, геометрические размеры образцов и геометрия измерений для обоих НКМ были идентичны, поэтому можно было ожидать рост интенсивности из-за увеличения размера ОКР примерно в $(L_2/L_1)^3 \approx 2.35$, а не в 4.5 раза. Этот факт свидетельствует в пользу предположения о том, что наличие диоксида титана способствует увеличению доли кристаллической фазы нитрата натрия в НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂. Это также означает, что в обоих образцах присутствует и аморфная фаза нитрата натрия, как и было предположено в работе [9]. Далее были проведены исследования пространственной организации НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ с использованием метода SAXS. Пространственные характеристики для матриц PG6 и PG6+TiO₂ были получены ранее [10]. Известно [11], что при больших переданных импульсах $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ (при $QR_g \geq 1$ — область Порода, где R_g — радиус гирации, среднеквадратичный радиус инерции рассеивающей частицы) для интенсивности SAXS справедливо выражение

$$I(Q) = A Q^{-\alpha} + B, \quad (1)$$

где A и B — константы, B — фон при больших Q . В константе A присутствует разность плотности амплитуд рассеяния (контраст) $(\Delta\rho)^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$, ρ_p и ρ_s — плотности рассеяния для материала в порах и

матрицы [12]. Для сильно разветвленных поверхностей (поверхностных фракталов) $3 < \alpha < 4$ [12]. Рассеянию на гладкой поверхности соответствует $\alpha = 4$ (закон Порода). При $QR_g < 1$ (область Гинье) выполняется соотношение

$$I(Q) = I(0) \exp(-Q^2 R_g^2 / 3). \quad (2)$$

Значение $1 < \alpha < 3$ соответствует наличию массового фрактала с размерностью $D_v = \alpha$, а величина $4 < \alpha < 6$ означает рассеяние на диффузной поверхности [13]. Для перехода в прямое пространство достаточно использовать выражение $d = 2\pi/Q$. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности $I(Q)$ для незаполненного стекла PG6 и НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂. Для НКМ $I(Q)$ резко отличается от таковой для пустого PG6 и PG6+TiO₂ [10]. В области от $Q_1 = 0.023 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 273 \text{ \AA}$) до $Q_2 = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 24 \text{ \AA}$) $I(Q)$ хорошо описывается законом $Q^{-\alpha}$ с $\alpha = 3.57(2)$, т.е. на этом масштабе в прямом пространстве в PG6+TiO₂+NaNO₂ реализуется пространственная структура, подобная поверхностному фракталу. Используя выражение (2), мы определили $R_g = 68(2) \text{ nm}$ для наноагломератов NaNO₂ в PG6+TiO₂+NaNO₂. Наличие корреляционного пика в $I(Q)$ для незаполненного PG6 с максимумом при $Q_{\max} \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ является типичным для пористых стекол [14,15] и связано с процессом спиноподобного распада [16] двухфазной системы исходного боросиликатного стекла [1,2], что приводит к формированию структурных единиц в матрице с характерным размером

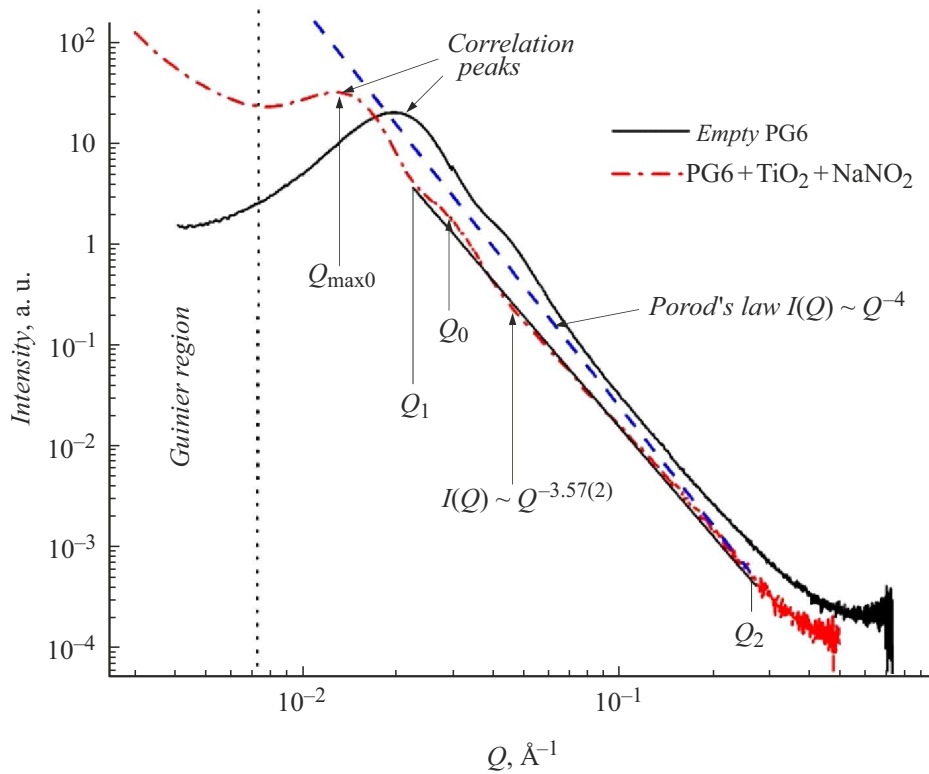


Рис. 2. Зависимости $I(Q)$ для пустого PG6 (сплошная линия) и НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ (штрихпунктирная линия). Штриховая линия — закон Порода $I(Q) \sim Q^{-4}$. Прямая линия между Q_1 и Q_2 — область, в которой для рассеяния на НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ выполняется закон $I(Q) \sim Q^{-3.57}$.

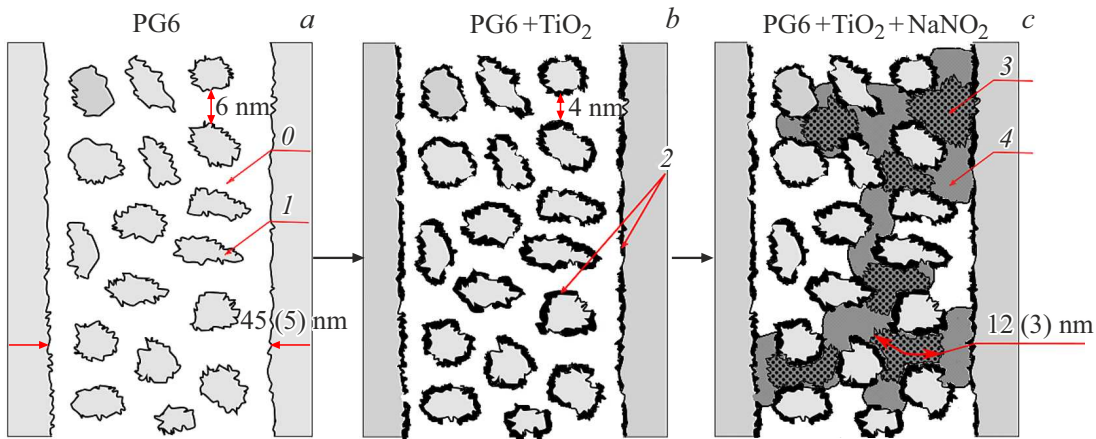


Рис. 3. Схема формирования пространственной организации наноагломератов нитрита натрия в НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ (a-c). Серые области слева и справа на всех фрагментах — каркас матрицы PG6. На фрагменте c указан размер области когерентного рассеяния $L_2 = 12(3)$ nm.

$D \sim 2\pi/Q_{\max}$, где Q_{\max} — положение максимума этого пика. Для НКМ PG6+TiO₂+NaNO₂ положение корреляционного пика резко сдвигается в сторону меньших Q , что связано с появлением дополнительных интерфейсов. Сам пик хорошо описывается квадратированным лоренцианом

$$I(Q) = A_1 / ((Q_{\max 0} - Q)^2 + \kappa^2)^2 + B_1, \quad (3)$$

A_1 — константа, B_1 — фон, $Q_{\max 0} = 0.01264(2) \text{ \AA}^{-1}$ — положение максимума, а $\kappa = 0.0078(2) \text{ \AA}^{-1}$ — обратный корреляционный радиус (радиус корреляции $r_c = 2\pi/\kappa$). В прямом пространстве квадратированному лоренциану соответствует корреляционная функция вида $F(r) = \exp(-\kappa r)$. Наличие этого пика указывает на то, что на масштабе $L = 2\pi/Q_{\max 0} \approx 50$ nm существует

локальное упорядочение NaNO_2 с $r_c \approx 80 \text{ nm}$. „Плечо“ на зависимости $I(Q)$ для НКМ при Q_0 связано с остаточным вкладом корреляционного пика от PG6. Таким образом, процесс формирования пространственной организации агломератов NaNO_2 в данном НКМ можно схематично представить в виде последовательности, изображенной на рис. 3, а–с.

1. После первой стадии травления кислотой [1] в каналах каркаса матрицы с $\langle D \rangle \sim 45 \text{ nm}$ реализуется многосвязная 3D-структура из вторичного кремнезема и продуктов реакции при травлении, представленная в этом сечении в виде „островков“ (обозначены цифрой 1 на рис. 3, а). Пустое пространство (цифра 0) между „островками“ вторичного кремнезема и стенками канала с $\langle D \rangle = 45 \text{ nm}$ формирует 3D-сеть полостей (пор) со средним диаметром 6 nm.

2. При создании интерфейса на поверхностях канала и вторичного кремнезема формируется слой TiO_2 (обозначен цифрой 2 на рис. 3, б), а средний диаметр каналов уменьшается ($\sim 4 \text{ nm}$) [9]. По данным SAXS [10] для $\text{PG6}+\text{TiO}_2$ происходит резкое уменьшение α (до 3.21(2)) в области Порода по сравнению с пустым PG6 (α около 4) [10]. Для наночастиц TiO_2 $R_{g1} = 15(2) \text{ nm}$ [10], т.е. диоксид титана в порах стекла PG6 образует поверхностный фрактал, реализующийся в нескольких соседних порах со средним диаметром $\sim 4 \text{ nm}$ и состоящий из взаимосвязанных полых цилиндров, пустое пространство внутри которых на следующем этапе заполняется NaNO_2 .

3. В НКМ $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ α в области Порода увеличивается от 3.21(2) до 3.57(2) (поверхностный фрактал становится как бы более „гладким“), а $R_g \sim 68 \text{ nm}$ существенно превосходит размер ОКР для частиц NaNO_2 из дифракционных данных. Поскольку $I(Q)$ определяется в основном контрастом $(\Delta\rho)^2$, а не агрегатным состоянием рассеивателя, контраст одинаков и для кристаллической фазы NaNO_2 , и для аморфной. В таком случае наиболее вероятен следующий сценарий: в поровом пространстве при заполнении образуются крупные агломераты нитрита натрия, состоящие из меньших наночастиц кристаллической фазы (обозначены цифрой 3 на рис. 3, с), находящихся внутри более протяженных 3D-областей аморфной фазы (обозначены цифрой 4 на рис. 3, с). Здесь следует отметить еще раз, что наличие диоксида титана увеличивает долю кристаллической фазы NaNO_2 в порах по сравнению со случаем НКМ $\text{PG6}+\text{NaNO}_2$. Если предположить, что область локального упорядочения с $r_c \approx 80 \text{ nm}$ и с дендритной 3D-структурой, реализующейся в нескольких соседних взаимосвязанных каналах с $\langle D \rangle \sim 45 \text{ nm}$, может быть вписана в сферу с некоторым характерным R_{g0} , то, используя формулу для радиуса гирации для сферы, можно оценить величину R_{g0} . Примем r_c за эффективный размер области, тогда из соотношения $(R_{g0})^2 = 3/5(r_c)^2$ [17] получаем $R_{g0} \approx 62 \text{ nm}$. Эта величина хорошо согласуется со значением $R_g = 68(2) \text{ nm}$, полученным из анализа данных SAXS в области Гинье.

Предлагаемая модель пространственной организации нитрита натрия в образце $\text{PG6}+\text{TiO}_2+\text{NaNO}_2$ хорошо объясняет особенности диэлектрического отклика данного НКМ, наблюдавшиеся в работе [9].

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-22-00260, <https://rscf.ru/project/23-22-00260/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits, *Phase separation in glass* (Elsevier, Amsterdam, North Holland, 1984).
- [2] S. Morimoto, *Key Eng. Mater.*, **115**, 147 (1996). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.115.147
- [3] А.И. Бескровный, С.Г. Василовский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, М. Tovar, E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jaguś, ФТТ, **52** (5), 1021 (2010). [A.I. Beskrovny, S.G. Vasilovskii, S.B. Vakhrushev, D.A. Kurdyukov, O.I. Zvorykina, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, M. Tovar, E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jaguś, *Phys. Solid State*, **52** (5), 1092 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410050410].
- [4] Л.Н. Коротков, В.С. Дворников, В.А. Дядькин, А.А. Набережнов, А.А. Сысоева, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **71** (10), 1440 (2007). [L.N. Korotkov, V.S. Dvornikov, V.A. Dyad'kin, A.A. Naberezhnov, A.A. Sysoeva, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **71** (10), 1404 (2007). DOI: 10.3103/S106287380710019X].
- [5] А.А. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A.V. Fokin, *Ferroelectrics*, **575** (1), 75 (2021). DOI: 10.1080/00150193.2021.1888229
- [6] S.V. Pan'kova, V.V. Poborchii, V.G. Solov'ev, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, L203 (1996). DOI: 10.1088/0953-8984/8/12/001
- [7] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Böhlmann, *Phys. Rev. B*, **72**, 104105 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.104105
- [8] E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Komar, A. Cizman, R. Poprawski, *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 661 (2010). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.035
- [9] А.Ю. Молоков, А.А. Сысоева, А.А. Набережнов, Е.Ю. Королева, *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, **15** (3), 17 (2022). DOI: 10.18721/JPM.15302
- [10] О.А. Алексеева, А.А. Naberezhnov, А.А. Сысоева, М.О. Еникеева, Ю.Е. Горшкова, Е.В. Лукин, *Ferroelectrics*, in press (2024). DOI: 10.1080/00150193.2024.2327953
- [11] J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 781 (1988). DOI: 10.1107/S0021889888000263
- [12] H.D. Bale, P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 596 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.596
- [13] М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов, *УФН*, **180** (10), 1009 (2010). DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010a.1009 [M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, *Phys. Usp.*, **53** (10), 971 (2010). DOI: 10.3367/ufne.0180.201010a.1009].

- [14] P. Wiltzius, F.S. Bates, S.B. Dierker, G.D. Wignall, *Phys. Rev. A*, **36** (6), 2991(R) (1987). DOI: 10.1103/PhysRevA.36.2991
- [15] A. Höhr, H.-B. Neumann, P.W. Schmidt, P. Pfeifer, D. Avnir, *Phys. Rev. B*, **38** (2), 1462 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.38.1462
- [16] J.W. Cahn, *Acta Met.*, **9** (9), 795 (1961). DOI: 10.1016/0001-6160(61)90182-1
- [17] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (Наука, М., 1986). [L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering* (Springer, N.Y., 1987)].