



## Презентация к докладу

Определение структурных параметров  
нанокомпозитов на основе опаловых матриц  
методом рентгеновского и нейтронного  
малоуглового рассеяния

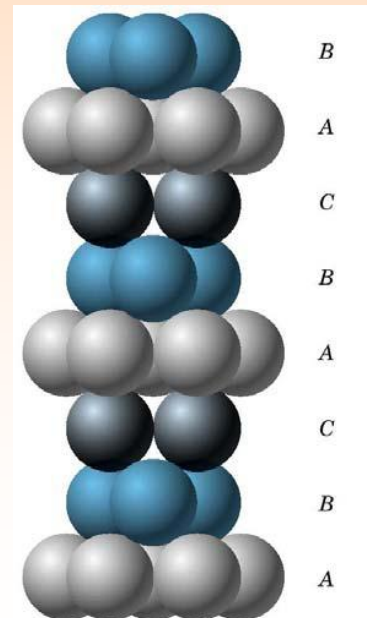
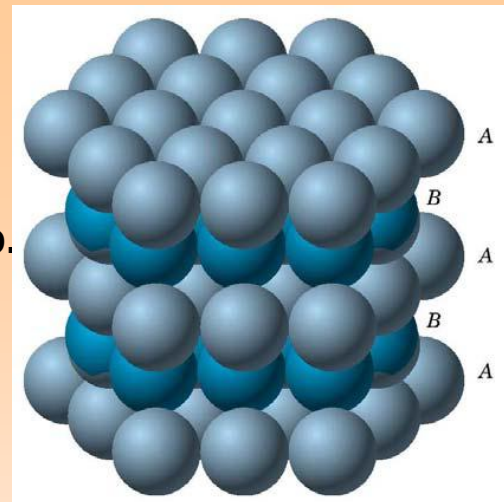
Амарантов С. В.\*  
Волков В. В.\*

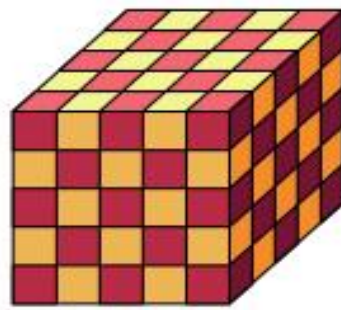
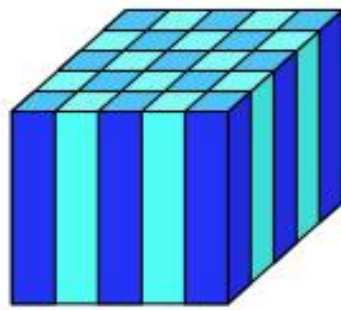
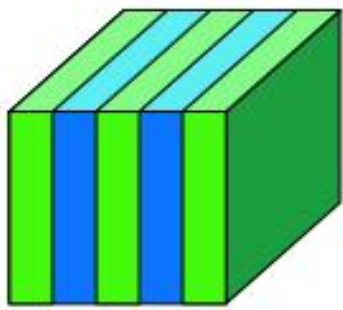
\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

# Объект исследования: импрегнированные опаловые матрицы

Искусственные опалы (опаловые матрицы, ОП) получают методом самосборки субмикронных сферических частиц оксида кремния, полистирола и др. Основную роль в кристаллизации при синтезе ОП кристаллов методом вертикального осаждения узкодисперсных коллоидных частиц из раствора играют капиллярные и конвекционные силы в гравитационном поле Земли.

В результате осаждения на поверхности подложки формируется последовательность слоев с гексагональной упаковкой. Каждый слой может занимать одну из трех неравнозначных позиций А, В или С. Послед. АВСАВС... (или АСВАСВ...) соответствует ГЦК решетке. Двуслойная последовательность (АВАВ...) соответствует гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ). А произвольное чередование А, В и С слоев образует случайную гексоганальную плотнейшую упаковку (СГПУ).





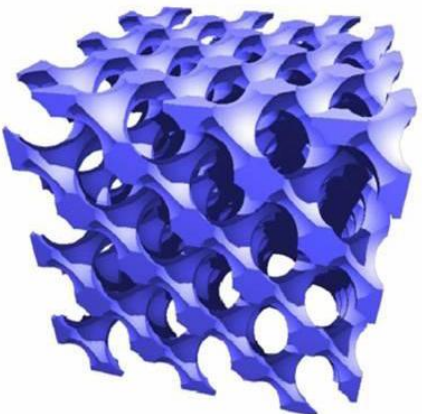
Опалоподобные структуры (ОПС) – как пример трехмерных 3D наноструктур могут служить искусственные опалы, на основе шаров субмикронных диаметров из диоксида кремния, уложенных в кубическую гранецентрированную упаковку. Структура ОПС характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света

периодичность  
в одном  
направлении

периодичность  
в двух  
направлениях

периодичность  
в трех  
направлениях

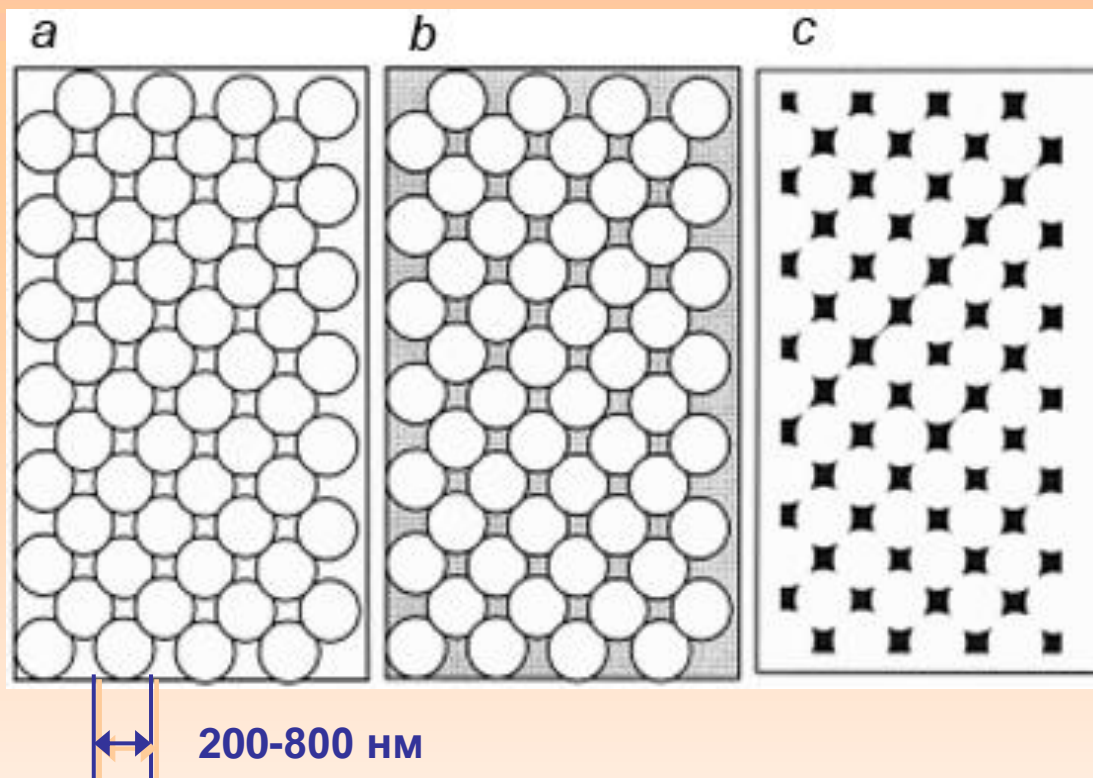
На границе раздела сред с разной  $\epsilon$ , из-за брэгговской дифракции в энергетич. спектре ОПС возникают запрещенные зоны, в пределах которых в определенных кристаллографических направлениях распространение излучения подавлено. Т.о., опалы, прозрачные в оптическом диапазоне, не пропускают свет с длиной волны, попадающей в запрещенную фотонную зону. Из-за своих оптических свойств такие системы называют «фотонные кристаллы» (ФК), свойства которых зависят от скачка диэлектрической проницаемости на границе зерно – межзеренное пространство, т.е. от структуры нанокомпозита, исследование которой является предметом данной работы.



инвертированный опал (компьютерное моделирование): схематическое изображение квазитетраэдрических и квазиоктаэдрических пустот опалоподобной структуры, заполненных материалом внедрения

Пустоты для  
заполнения в  
прямой ОМ





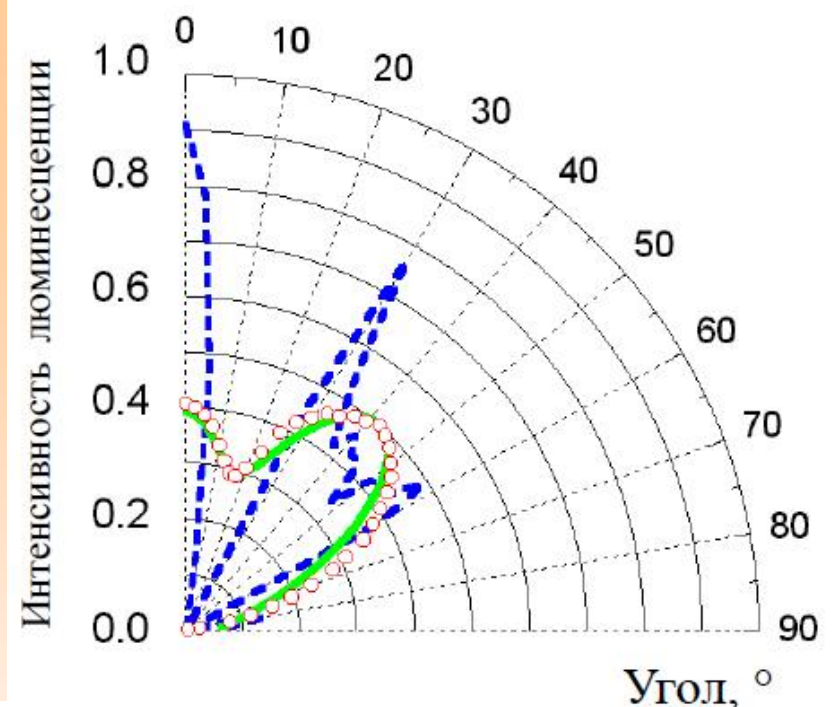
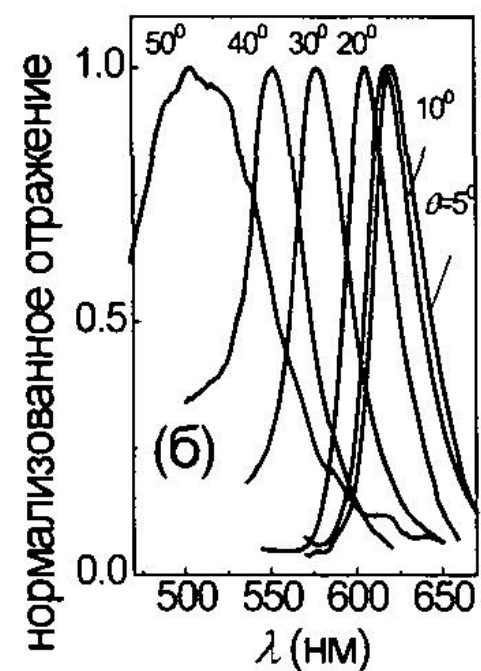
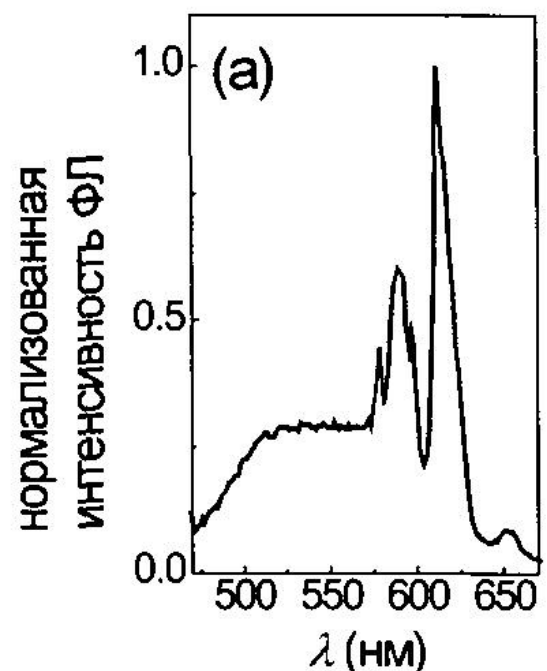
Схематический вид структуры опаловых матриц (ОМ).

а – исходный фотонный кристалл,

б – опал, насыщенный посторонним компонентом («композит»

с – опал после проведения высокотемпературного (1200-1400) °С отжига происходит «схлопывание» глобул кремнезема с образованием сверхрешетки квантовых точек введенных компонентов.

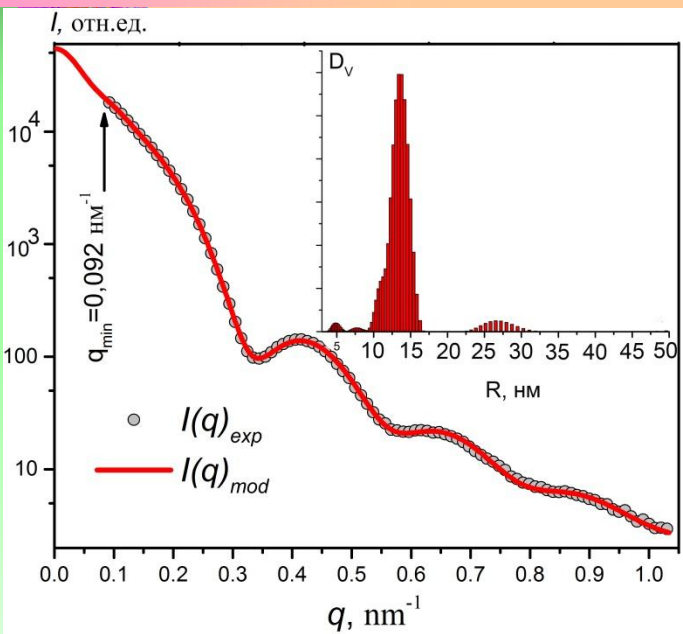
# Пример оптических свойств одного из композитов ОМ с солями Eu, структура которого изучается в работе.



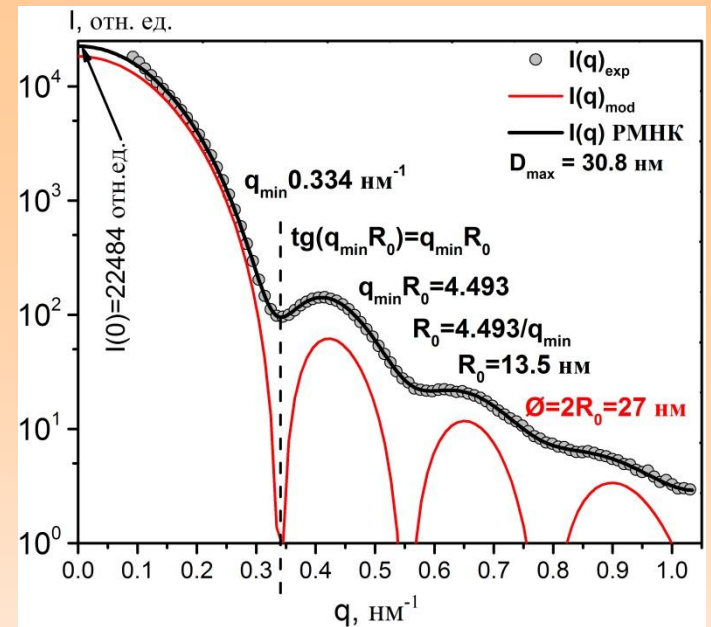
**Расчетная (синяя пунктирная кривая) и экспериментальная (красные кружки) диаграммы направленности одной из полос свечения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , внедренных в инвертированный опал в составе металл-органических люминесцентных комплексов (M. Li et al., *Appl. Phys. B*, **89** (2007) 251).**

Образцы  $\text{SiO}_2\text{Eu}$  после термической обработки при 500 и 800°C представлены прозрачными бесцветными (или слегка желтоватыми) стеклоподобными кусками мезопористого кремнезема с удельной поверхностью 360 м<sup>2</sup>/г и преобладающим размером пор до 5 нм.

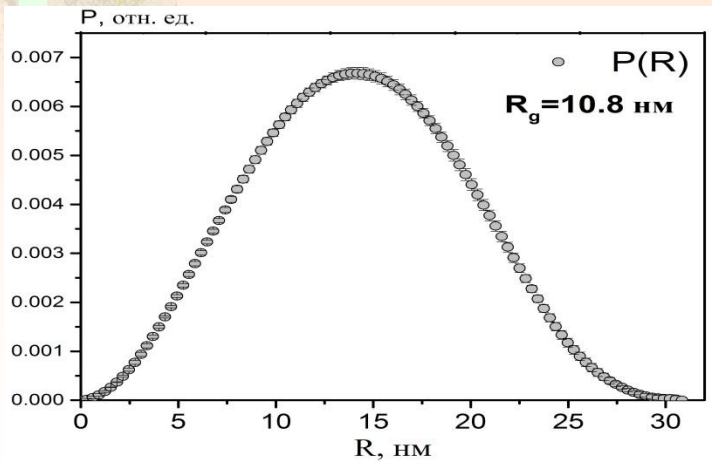
# Структурный элемент зерна ОМ – наночастицы кремнезоля.



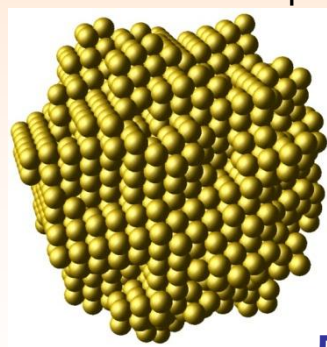
Интенсивность малоуглового рассеяния от водного раствора кремнезоля ТМ-50



Моделирование эксп. кривой ТМ-50 однородной сферой и по функции парных расстояний рассчитанной РМНК



Рассчитанная функция парных расстояний из кривой интенсивности от ТМ-50



*Ab initio* форма наночастицы золя по данным рассеяния, диаметр  $28 \pm 2 \text{ нм}$

Данные фирмы-изготовителя:

	D, нм	$\rho, \text{г/см}^3$	$C_{\text{SiO}_2} \%$	$C_{\text{NaOH}} \%$	pH
ТМ-50	22	1.3	50	0.02	9

## Малоугловые интегральные инварианты рассеяния

$i(q) = I(q)/I(0)$  – норм. интенсивность рассеяния

$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq$ ;  $Q_0 = \int_0^{\infty} q^2 i(q) dq$  – инвариант рассеяния Порода

$\langle \ell_c \rangle = 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr = \frac{2\pi}{Q} \int_0^{\infty} q I(q) dq$  – корреляционная длина,

где  $\gamma_0(r) = \gamma(r)/\gamma(0)$  – норм. автокорреляционная ф-я

$\langle \Sigma \rangle = \frac{2\pi}{Q} \int_0^{\infty} I(q) dq$  – площадь поверхности частицы

$\langle V \rangle = \frac{2\pi^2}{Q_0}$  – объем Порода частицы

$$\frac{\langle \Sigma \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{\int_0^{\infty} I(q) dq}{\pi I(0)} = \frac{30,9 \text{ нм}^{-1}}{\pi \cdot 22484} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1} = 4,4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

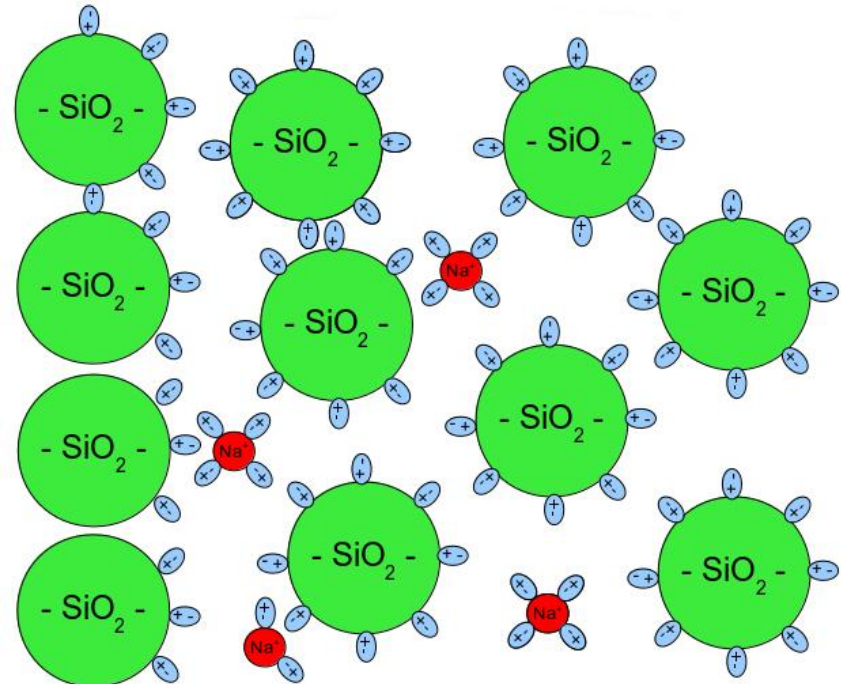
**Удельная  
поверхность**

$$S_{y\partial} = \langle S \rangle / \langle V \rangle / \rho = 4,4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1} / (1,3 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3) = 34 \text{ м}^2/\text{г}$$

Стабилизация частиц кремнезоля двойным электрическим слоем в присутствии катионов натрия.

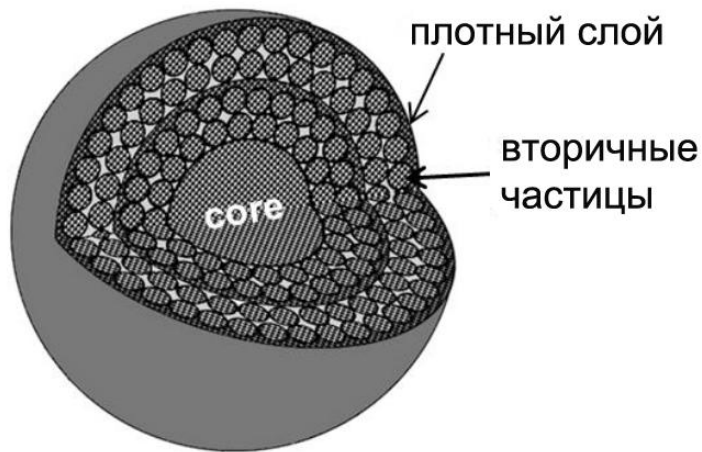
Отечественные пористые аморфные кремнеземы\*, потенциально пригодные для синтеза зерен опаловых матриц (ОМ)

\*Айлер Р. Химия кремнезема.  
М Мир. 1982. Т.1,2. 1127с. (с. 35-41)



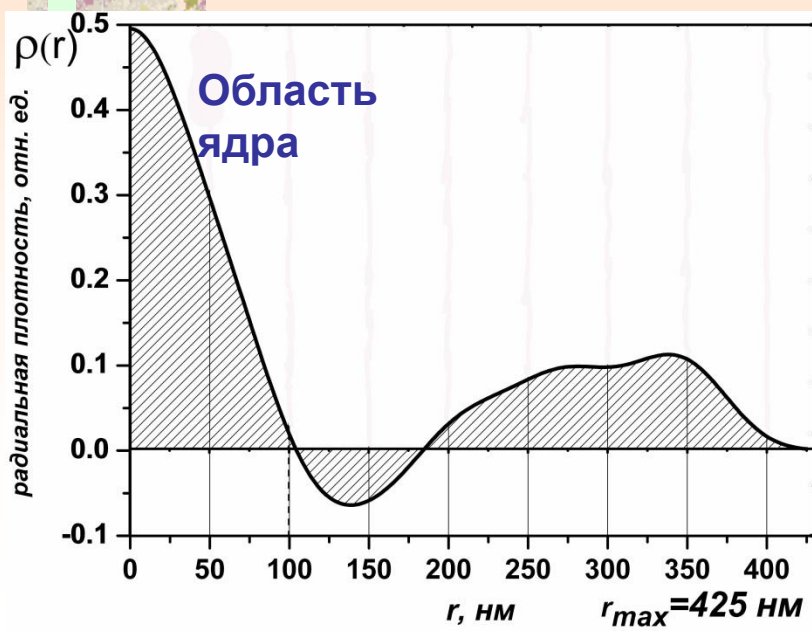
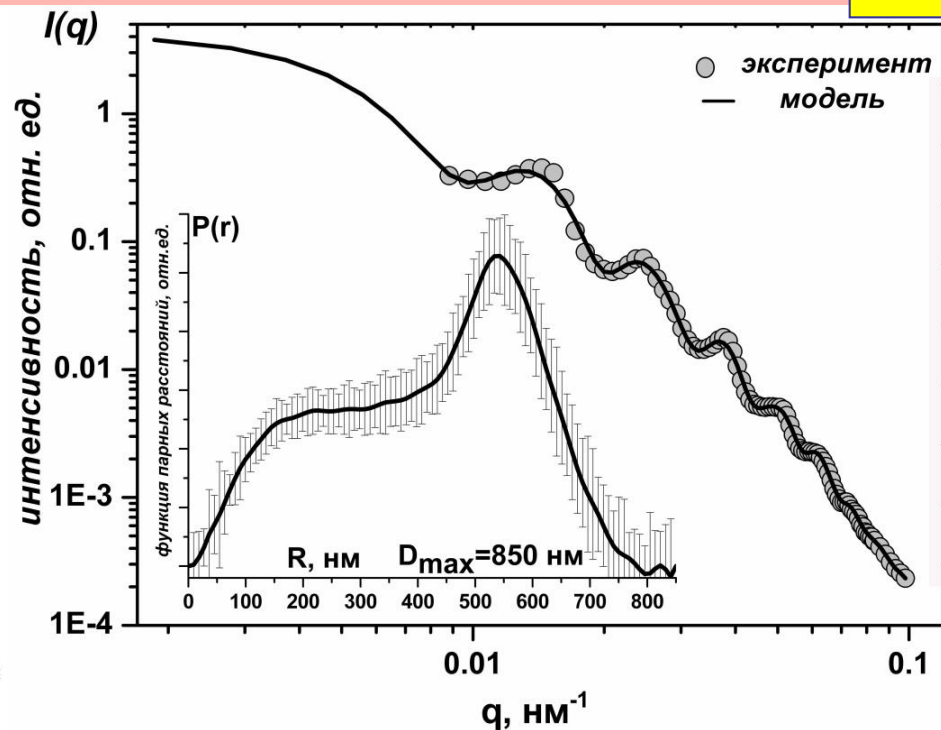
Наименование, марка	$V_p$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$S_{уд}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$d_p$ , нм
Силикагели микросферические			
МСА – 750	0,8	40 - 90	40 - 100
МСА – 1500	0,8	20 – 38	110-180
МСА – 2500	0,7	10 - 20	190 – 300
МСА – 750 -ХС	0,8	40 – 90	40 – 100
МСА – 1500-ХС	0,8	20 – 38	110 – 180
МСА – 2500 ХС	0,7	10 – 20	190 - 300





**Зерно опаловой матрицы состоит из «вторичных» частиц кремнезоля**

Схема внутренней структуры частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных многоступенчатым методом Штобера (V.M. Masalov et al., *Nanotechnology*, **22** (2011) 275718).

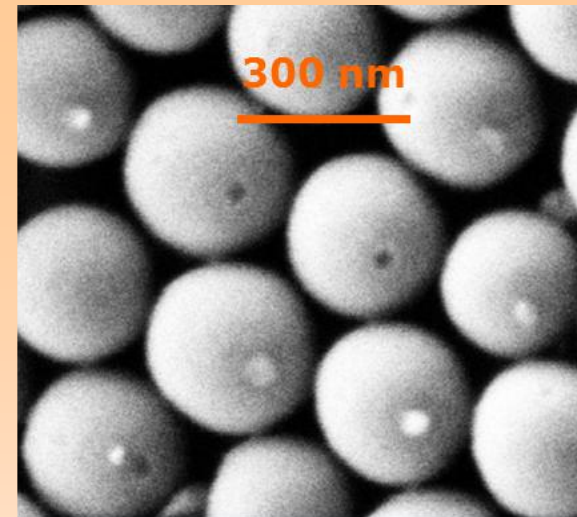
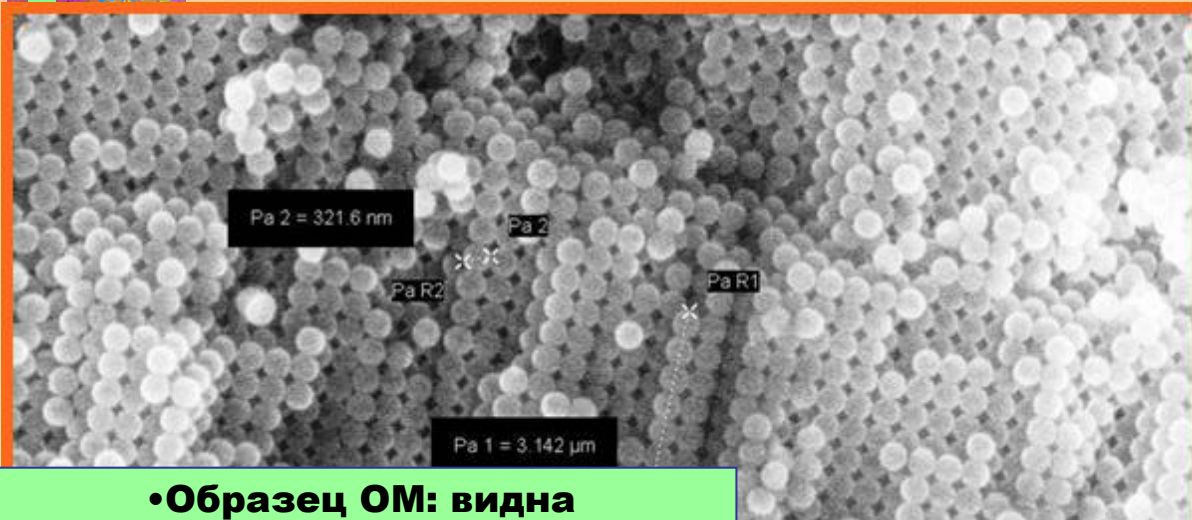


**Интенсивность нейтронного малоуглового рассеяния от кремнезольной опаловой матрицы.**

**Все включения в ОМ, занимающие межзеренное пространство, дают дополнительный фон малоуглового рассеяния, анализ которого позволяет судить об их распределении.**

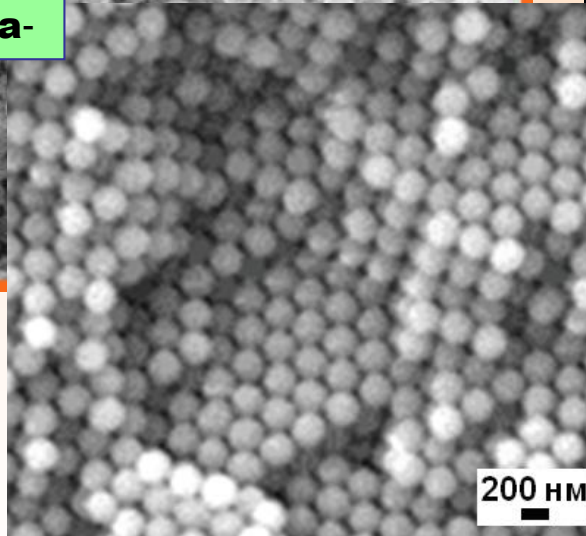
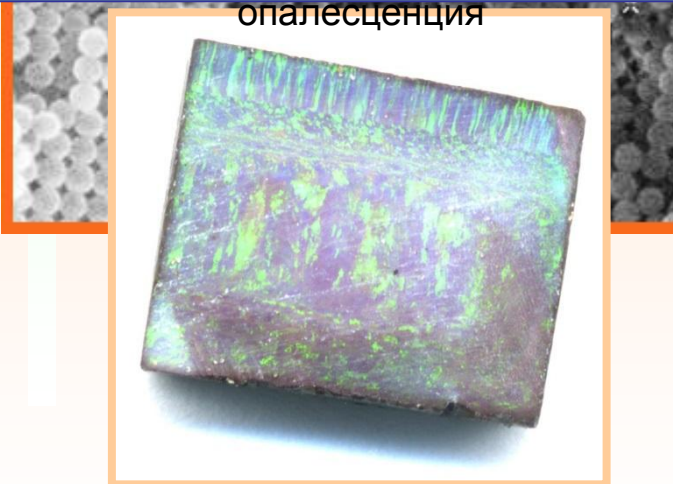
**Радиальная функция электронной плотности по данным рассеяния**

# ЧИСТАЯ ОПАЛОВАЯ МАТРИЦА: СЭМ



•Образец ОМ: видна интерференция видимого света-опалесценция

Видны следы точечных контактов между глобулами – зернами ОМ



Золь получают гидролизом органического эфира ортокремниевой кислоты в спирте  
 Метод Штобера: Stober W. Fink, Born E. J. Colloid. Interface Sci. – 1968. –V.26. – P62-69

# OM/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

(110)

Получение:  
золь-гель способ

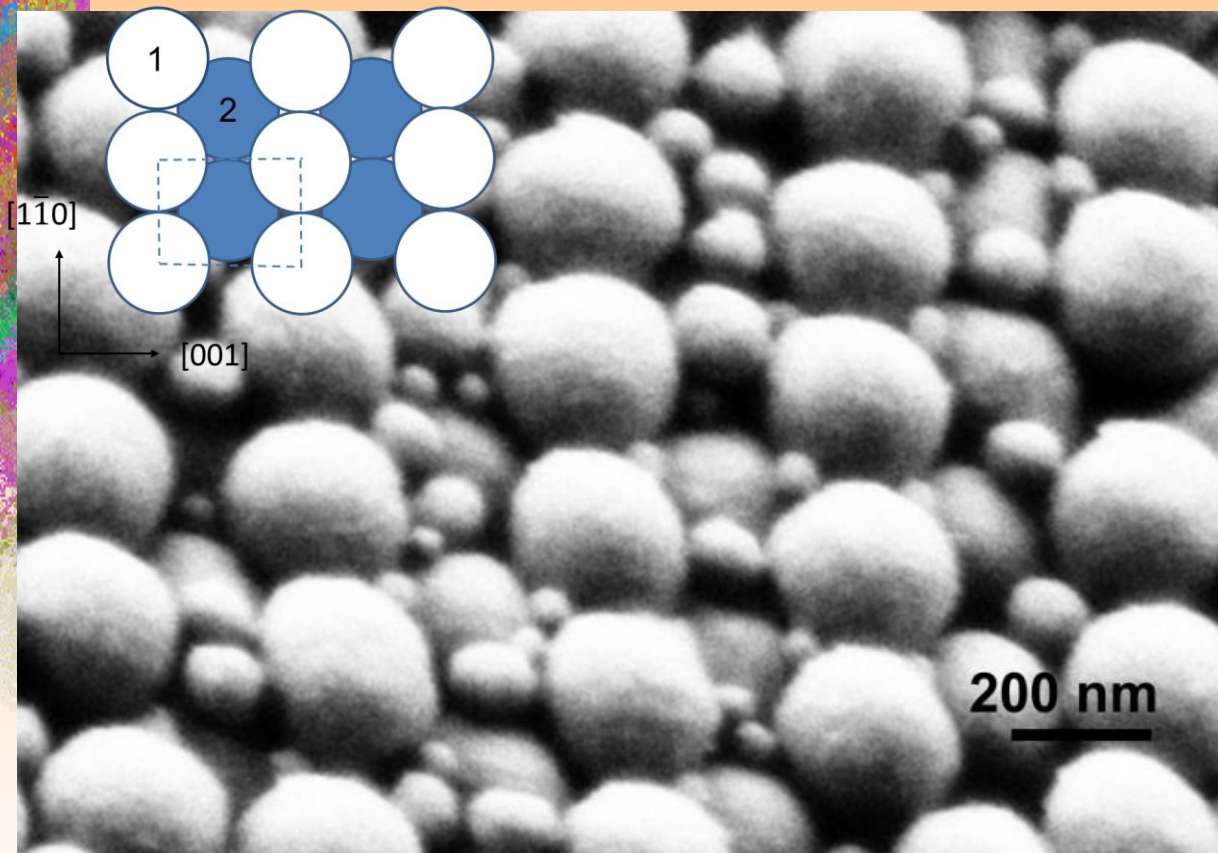
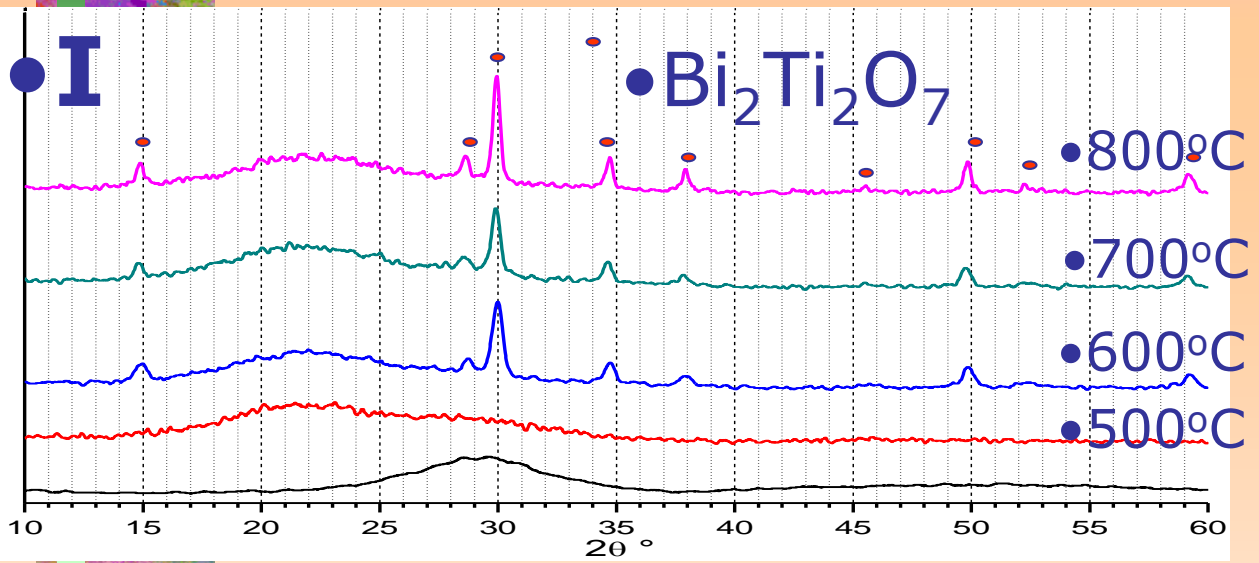
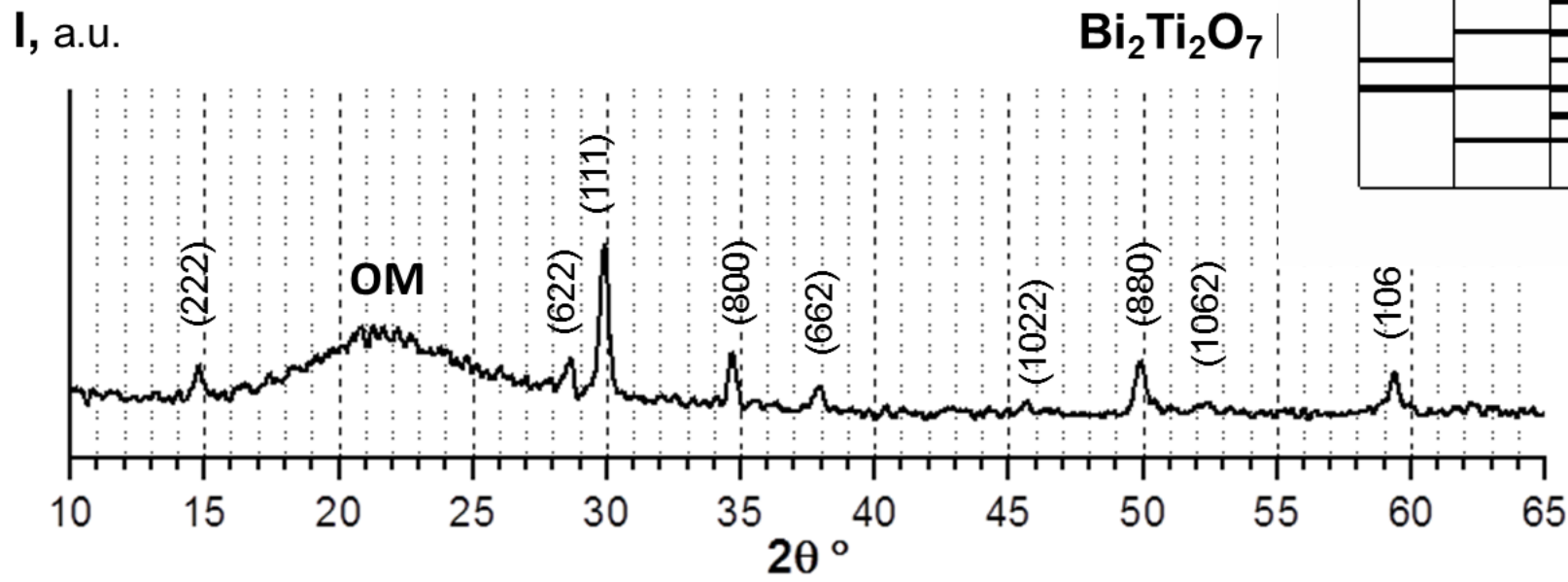


Схема плоскости (110) опаловой матрицы (а) и микрофотография (СЭМ) нанокомпозита  $\text{OM}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б), сечение по плоскости (110) ГЦК структуры, на фоне глобул OM видны сферические наночастицы  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  из тетраэдрических и октаэдрических пустот.

OM/ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (OM с титанатом висмута со структурой пирохлора)



Рентгенограмма нанокompозита OM/  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



ГЦК	ОЦК	ПК	
			(100)
			(110)
			(111)
			(200)
			(210)
			(211)
			(220)
			(221) (300)
			(301)
			(311)
			(222)
			(302)
			(321)

# D33 - MASSIVE DYNAMIC Q-RANGE SMALL-ANGLE DIFFRACTOMETER (ILL, ГРЕНОБЛЬ)



# Рассеяние нейтронов

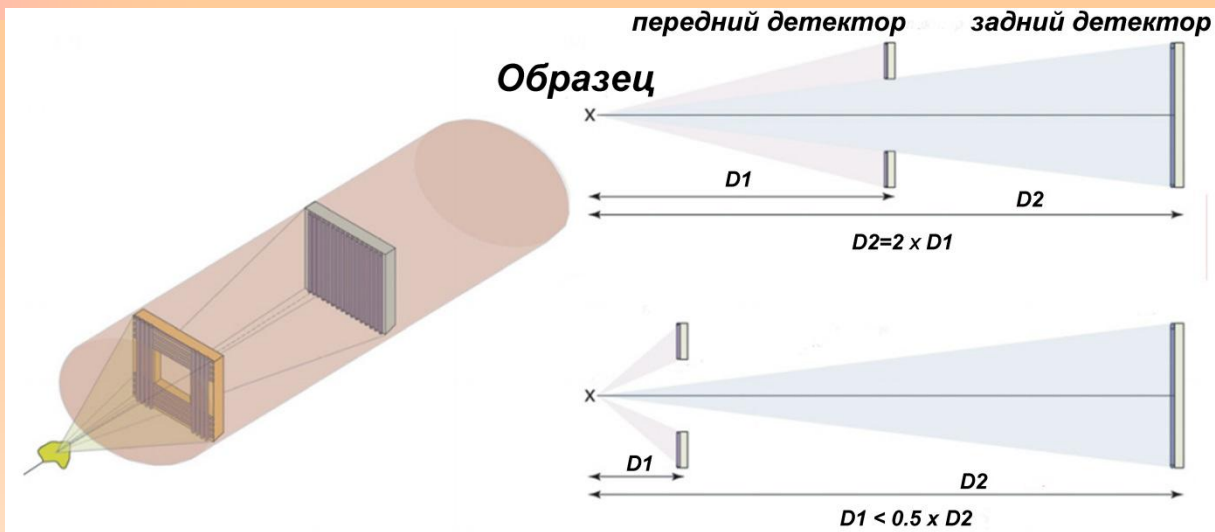
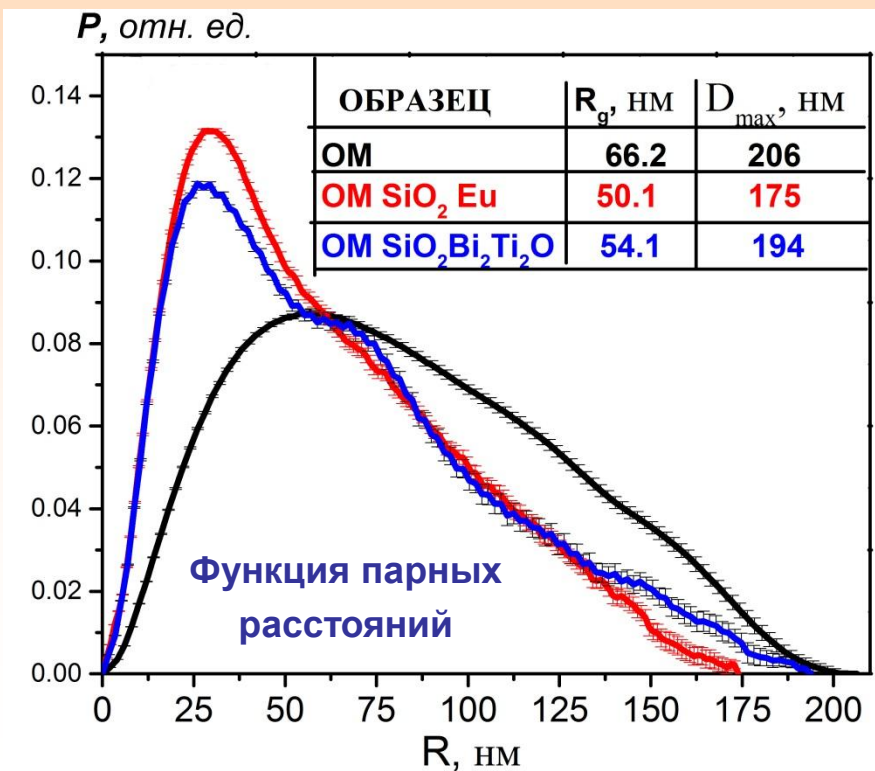
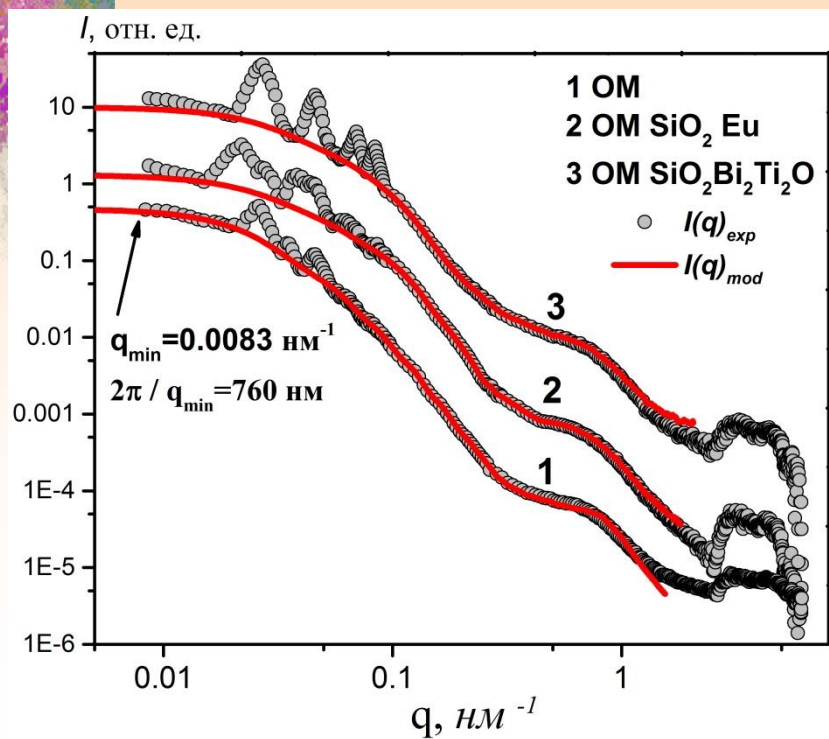
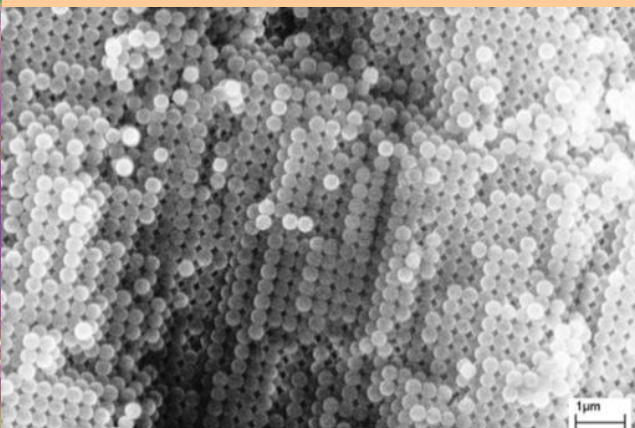
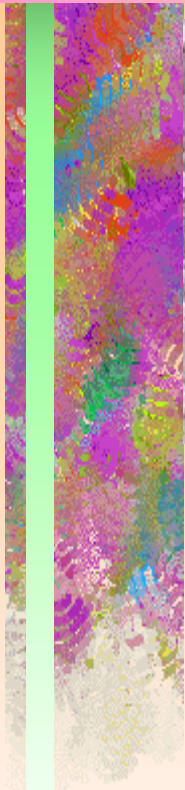
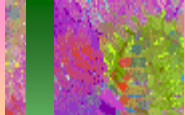


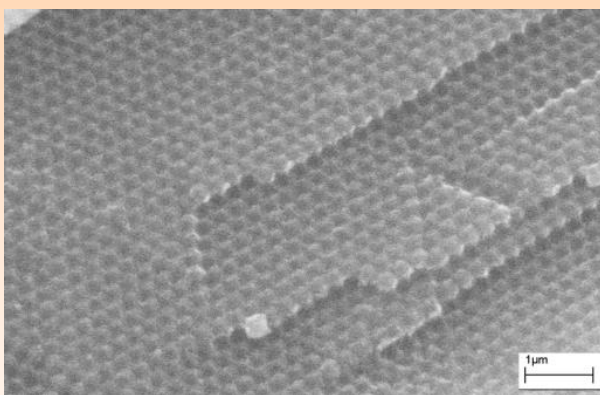
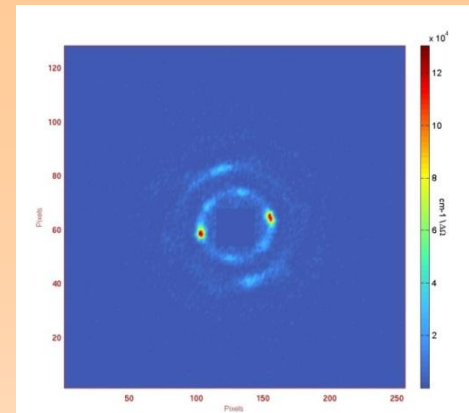
Схема расположения детекторов



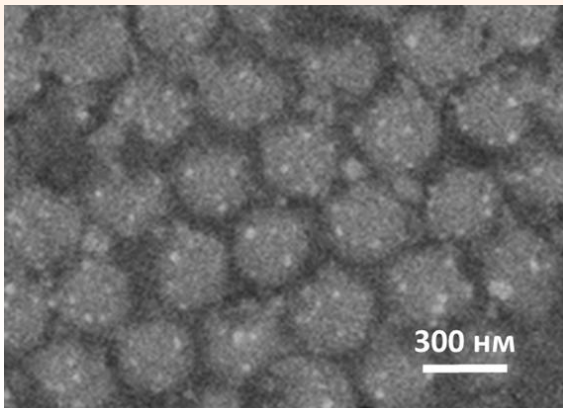
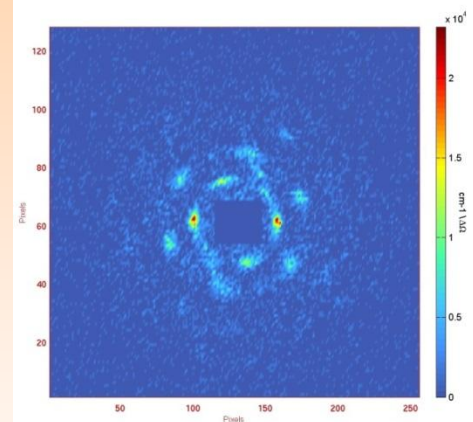
# Микрофотографии (СЭМ) тонких сколов реальных образцов и карты интенсивности рассеяния нейтронов



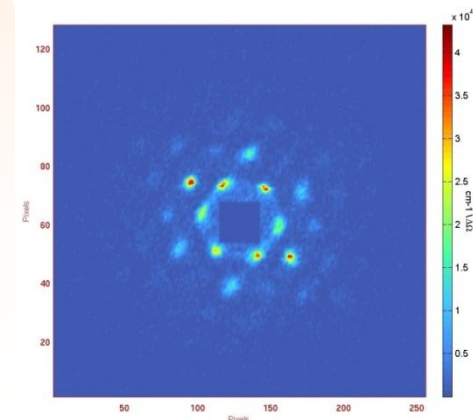
**a- OM;**



**б- OM/Sol Eu;**



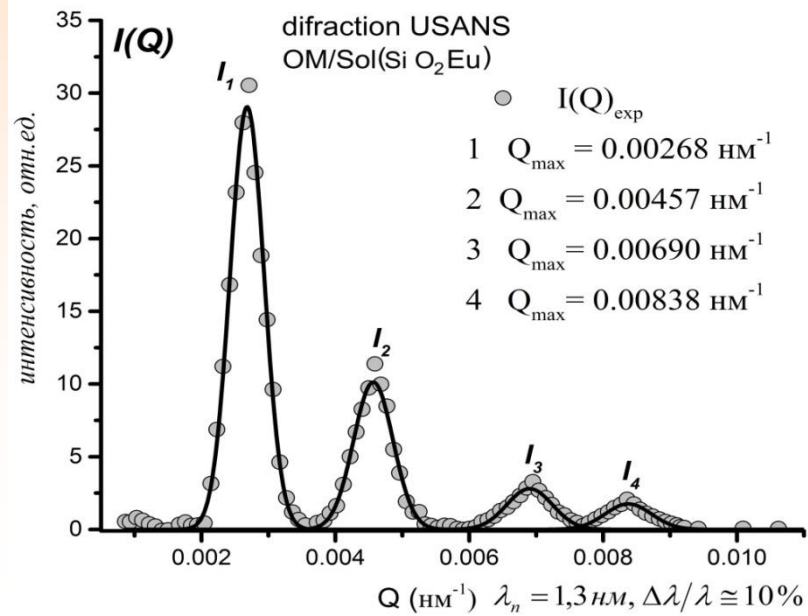
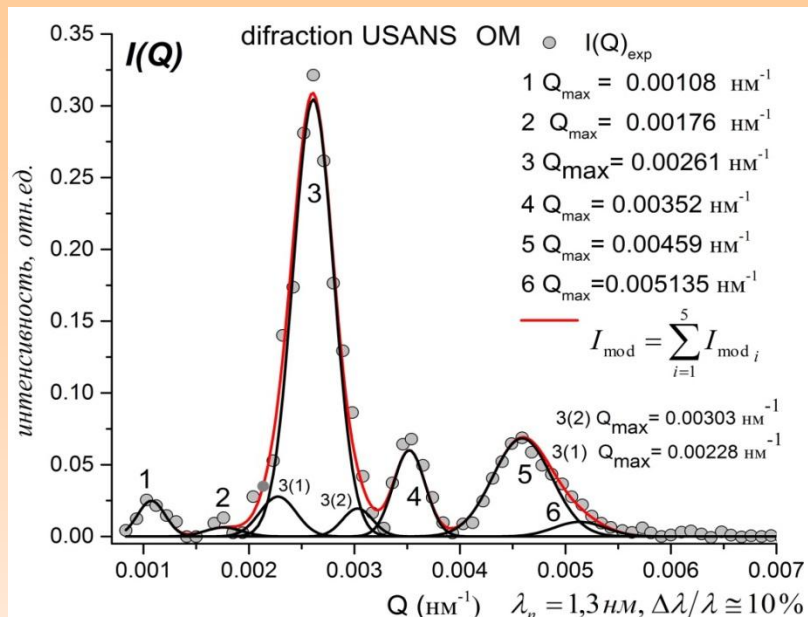
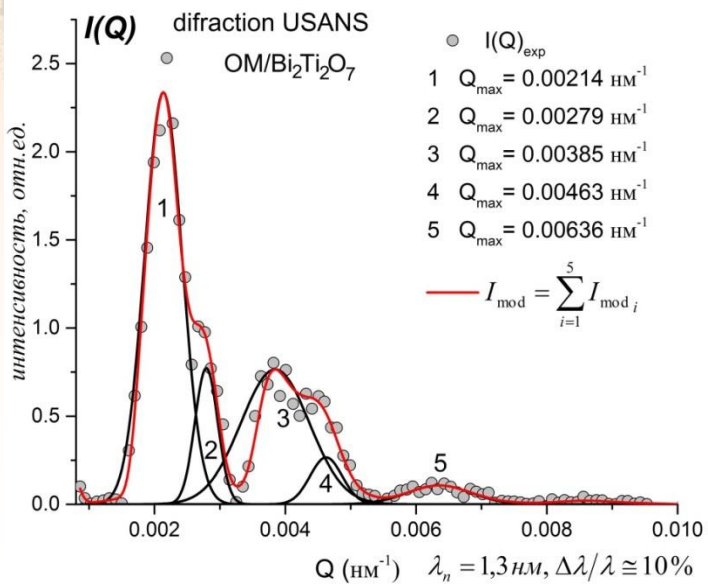
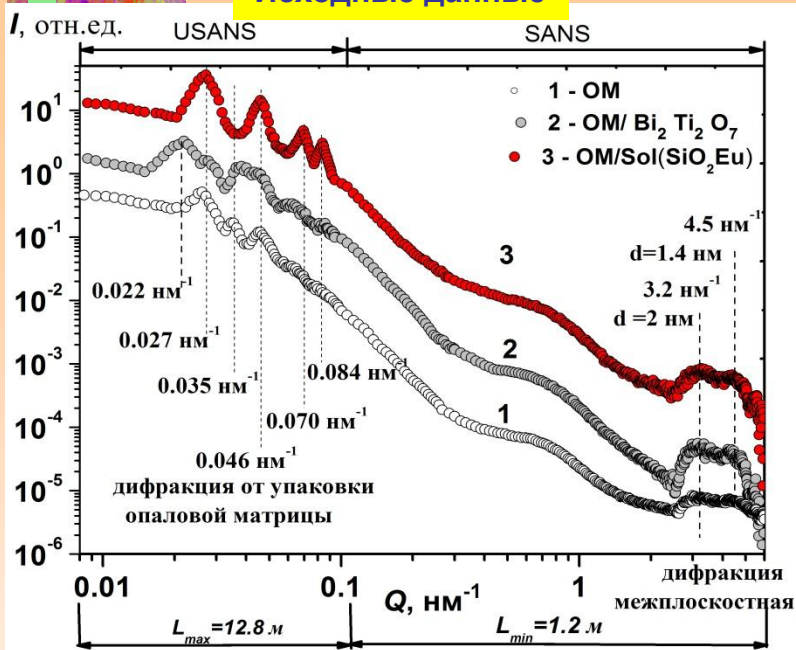
**в- OM/Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**



# Рассеяние нейтронов: малоугловая дифракция

## после вычитания фона

### Исходные данные

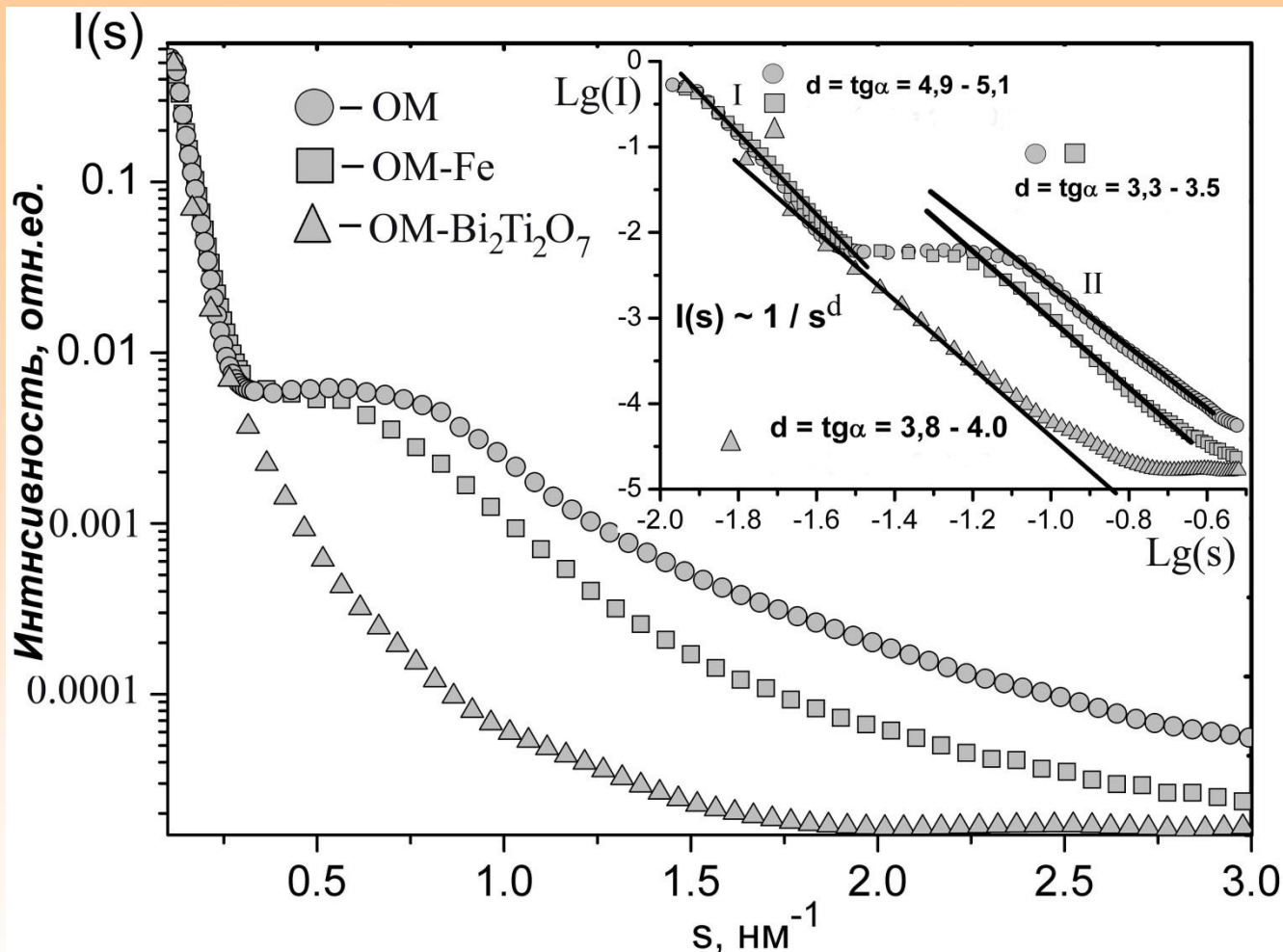




# Структурные характеристики нанокompозитов на основе OM, вычисленные по положениям рефлексов на кривых МУРН

Образец	$Q, \text{nm}^{-1}$	$Q_n/Q_1$	Межплоскостное расстояние $d, \text{nm}$	$hkl$	Период решетки $a, \text{nm}$	Размер глобул, слагающих OM, $D, \text{nm}$
OM	0,027	(1)	233	111	402	285
	0,035	(1,29)	203	200	405	287
	0,045	(1,66)	139	220	395	280
	0,051	(1,89)	122	311	408	288
OM/Sol SiO <sub>2</sub> Eu	0,027	1	233	111	402	285
	0,045	1,66	139	220	395	280
	0,069	2,56	91	331	397	277
	0,084	3,11	71,4	440	404	286
OM/Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,022	1*	286	110? 100?	404 286	286 286
	0,027	1,23* или (1)	232,6	111	402	285
	0,035	1,41* или (1,159)	203	200	405	287
	0,045	2,04* или (1,66)	139	220	395	280
	0,070	3,18* или (2,59)	89,7	331 или 420	391	276
	0,084	3,81* или (3,11)	71,4	440	404	286

# Малоугловое рентгеновское рассеяние: лабораторная установка HECUS (ЦКП ИКРАН)



Для исходной OM и OM с солями Fe выделяются два диапазона, характерны для рассеяния на фрактальных неоднородностях, для титаната висмута характерен один фрактальный масштаб неоднородностей.

I-первая, II- вторая система рассеивающих неоднородностей;

Рассеяние в первой системе описывается только законом Гинье, поскольку на остальной части основной вклад в рассеяние дает система II, т.о. интенсивность от образца может быть представлена в виде суммы:

$$I(s) = I_1(s Rg) + I_2(s \ell) S(sd) = I_{Guinier} + I_{DAB} \cdot S(s)$$

где  $R_g$ - радиус инерции, он связан с диаметром

$$d_1 = 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

$$I_2(s \ell) = \frac{4\pi}{V_D} \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr; \quad \text{где } V_D = \text{средний объем частицы}$$

Рассеяние на системе II получено для системы взаимодействующих частиц во фрактальной среде с размерностью D с автокорреляционной функцией:

P. Debye – R. Andersen – H. Brumberger (DAB):  $\gamma(r) = \exp(-r/\ell_c)$

$p_D(r) = r^{D-1} \exp(-r/\ell_c)$  - функция парных расстояний

$\ell$ -корреляционная длина,  $\mathbf{I}_2(\mathbf{s} \ell) = \frac{4\pi}{V_D} \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr$ ; где  $V_D$  - объём одной частицы;

$S(sd)$ : структурный фактор межчастичного взаимодействия для концентрированной системы - II,  
 $\Phi(\mathbf{sd})$  — функция радиального распределения частиц (ФРРЧ), где d- характерное расстояние межчастичного взаимодействия

При вычислении невязки кривые рассеяния домножались на  $s^2$ :  $Rf = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [s^2 \mathbf{I}(\mathbf{s})_{\text{exp}} - s^2 \mathbf{I}(\mathbf{s})_{\text{teor}}]^2$

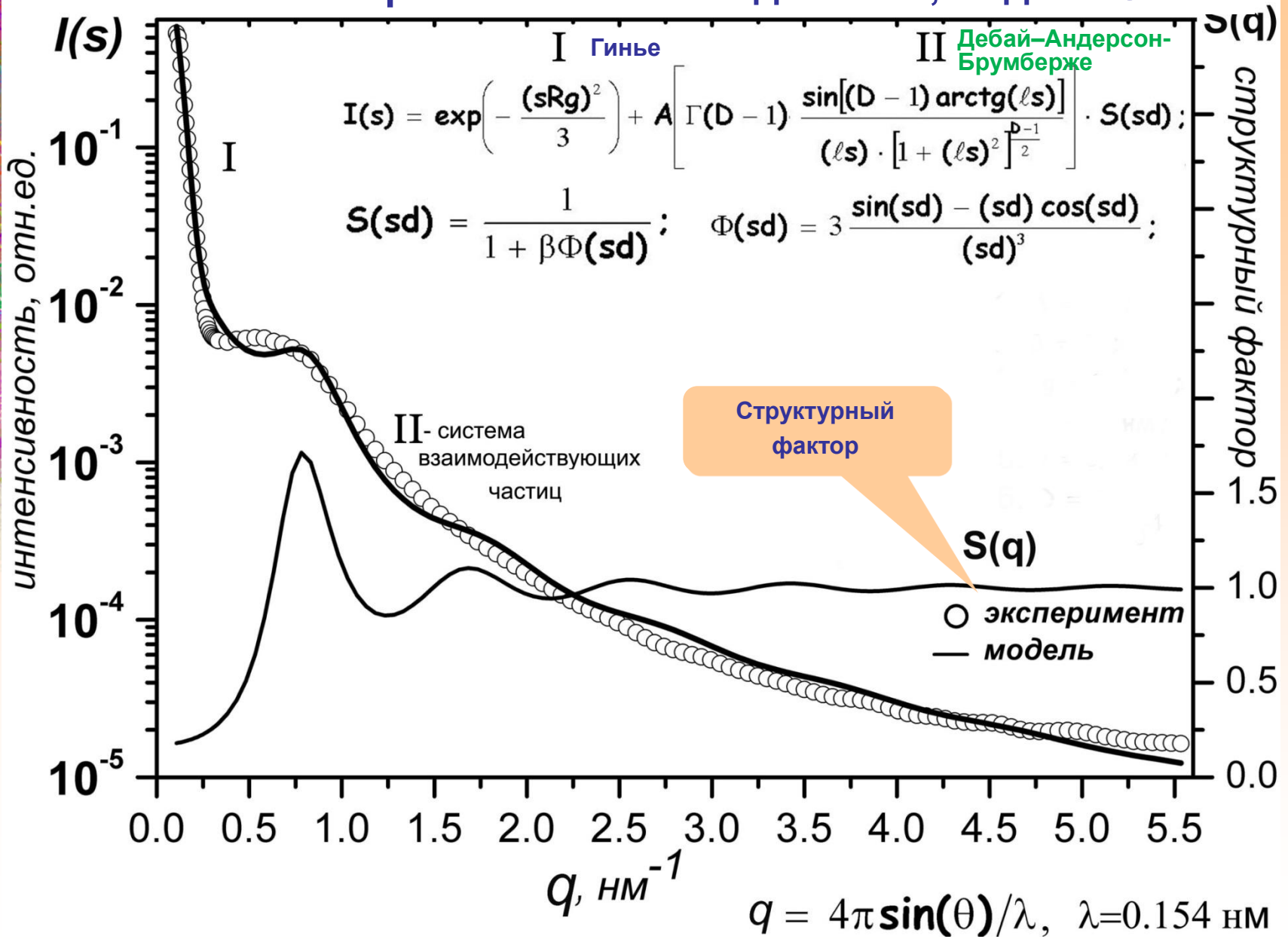
<p>Автокорреляционная функция <math>\gamma_0(r)</math></p>	$P_D = r^{D-1} \gamma(r)$	$I(q) = I_0(\omega/\omega_0)$ $\omega = \int_0^\infty P(r) \sin(qr)/(qr) dr; \omega_0 = \int_0^\infty P(r) dr$
<p><math>\exp(-r/l_c)</math></p>	$P_3(r) = r^2 \exp(-l_c q)$	$\frac{I_0}{(1 + (l_c q)^2)^2}$
	$P_D(r) = r^{D-1} \exp(-l_c q)$	$\frac{\sin[(D-1) \cdot \text{arctg}(l_c q)]}{(D-1) \cdot (l_c q) \cdot [1 + (l_c q)^2]^{(D-1)/2}}$

$$\begin{cases} \exp(-r/l_c) \cong 1 - r/l_c; \\ \gamma_0(r) = 1 - (\langle \Sigma \rangle / 4 \langle V \rangle) r \end{cases} \Rightarrow \frac{\langle \Sigma \rangle}{\langle V \rangle} = \frac{4}{l_c}; \quad \langle \Sigma \rangle / \langle V \rangle = 4/l_c$$

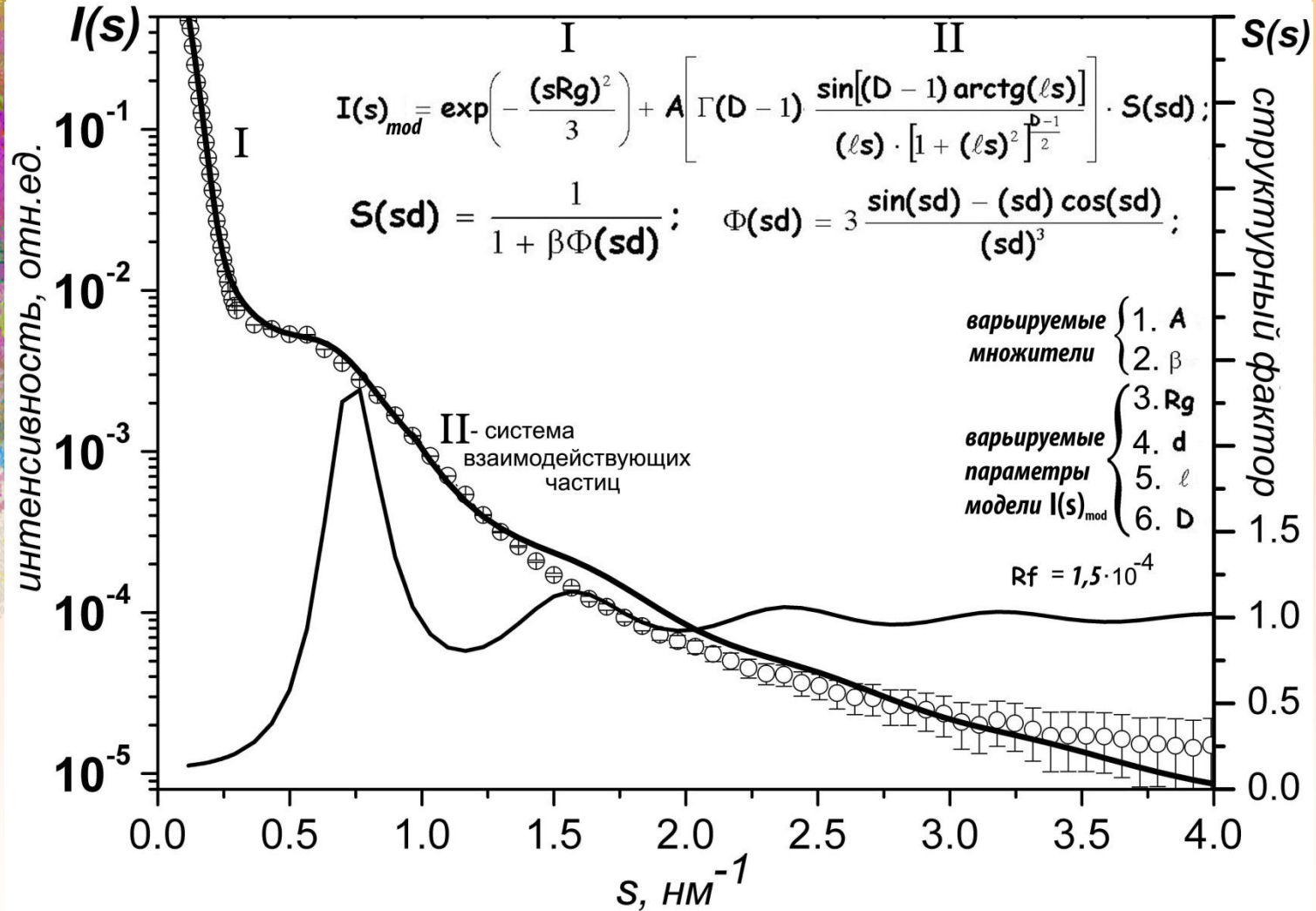
Автокорреляционная функция,  $r$  – расстояние между точками в прямом пространстве

*P. Debye, R. Anderson, and H. Brumberger. Scattering by an inhomogeneous solid. ii. the correlation function and its application. Journal of Applied Physics, 28(6):679, 1957*

# Рентгеновское рассеяние на исходной ОМ, модель G-DAB



## Рентгеновское рассеяние на ОМ-Fe



# Структурные характеристики нанокompозитов на основе OM, вычисленные по параметрам модели G-DAB

	1 п.м.	Диаметр зерна	2 п.м.	расчет	3 п.м.	4 п.м.	5 п.м.
образец	Rg нм	d <sub>1</sub> , нм	ℓ <sub>c</sub> , нм	$\langle \Sigma \rangle / \langle V \rangle$ нм <sup>-1</sup>	d <sub>0</sub> , нм	D	β
OM	65-75	~280	5.3	0.76	6.4	2.93	5.62
OM-Fe	60 - 70	~280	11.9	0.37	7.4	2.76	4.63
OM-Eu	55-65	~280	3.8	1.05	7.6	3.0	2.2

образец	$\langle \Sigma \rangle / \langle V \rangle$ × 10 <sup>9</sup> м <sup>-1</sup>	S <sub>уд</sub> м <sup>2</sup> /г	d <sub>n</sub> , нм
OM	0.76	330	7,9
OM-Fe	0.37	185	16.2
OM-Eu	1.05	525	5.7

$d_1 = 2 \cdot R_g \sqrt{5/3}$  Диаметр зерна

$S_{уд} = \langle \Sigma \rangle / \langle V \rangle / \rho$  Удельная поверхность

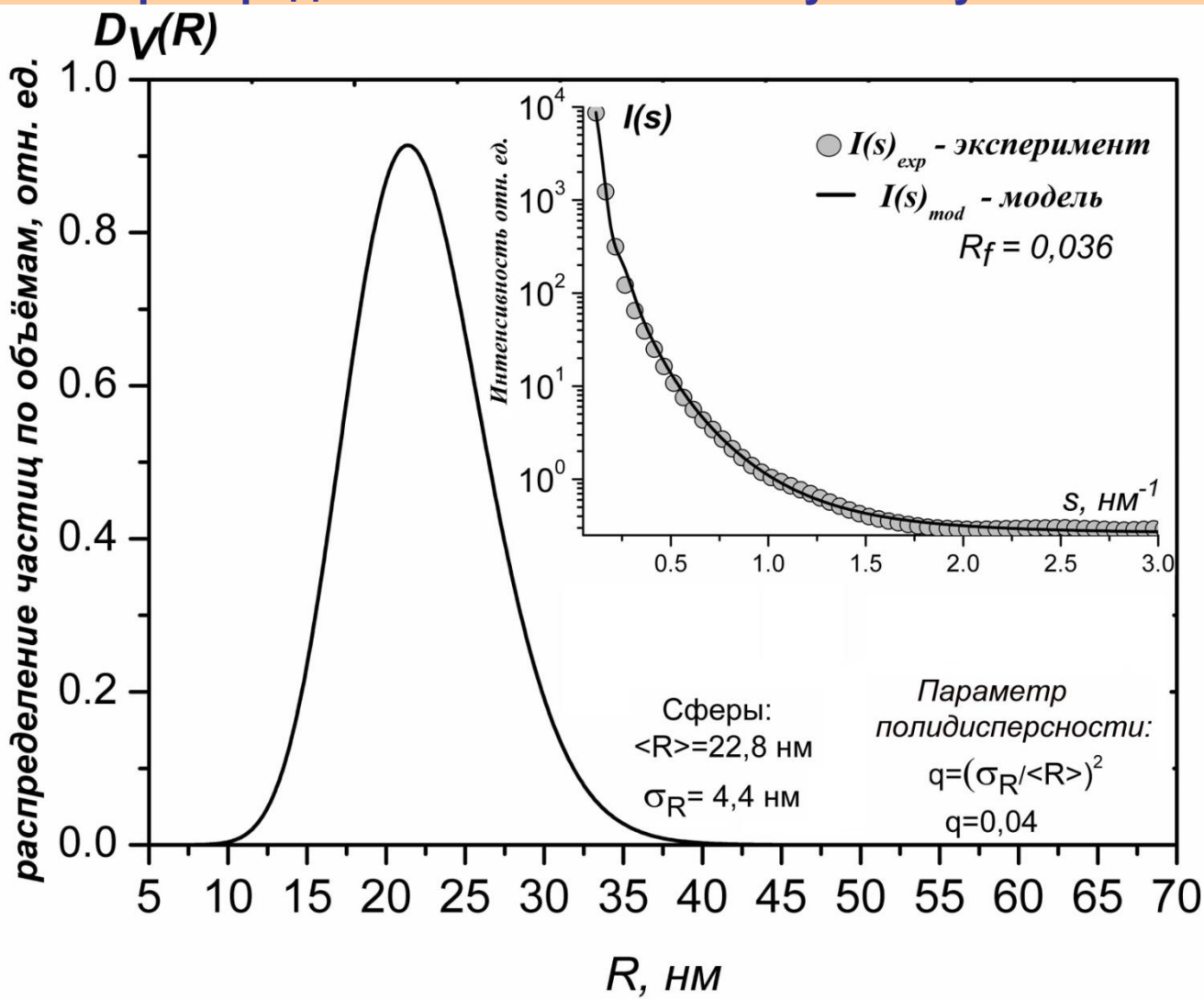
$\langle \Sigma \rangle / \langle V \rangle = 4 / \ell_c$  Обратная корреляционная длина

$\rho \cong 2 \text{ г/см}^3 = 2 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$   
 $d_n = \frac{6}{S_{уд} \rho}$  Диаметр пор в зерне OM

Экспериментальная кривая малоуглового рассеяния от образца:

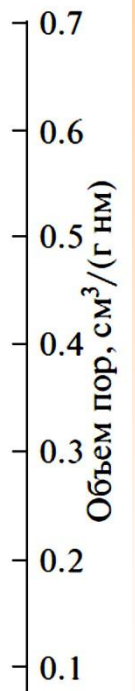
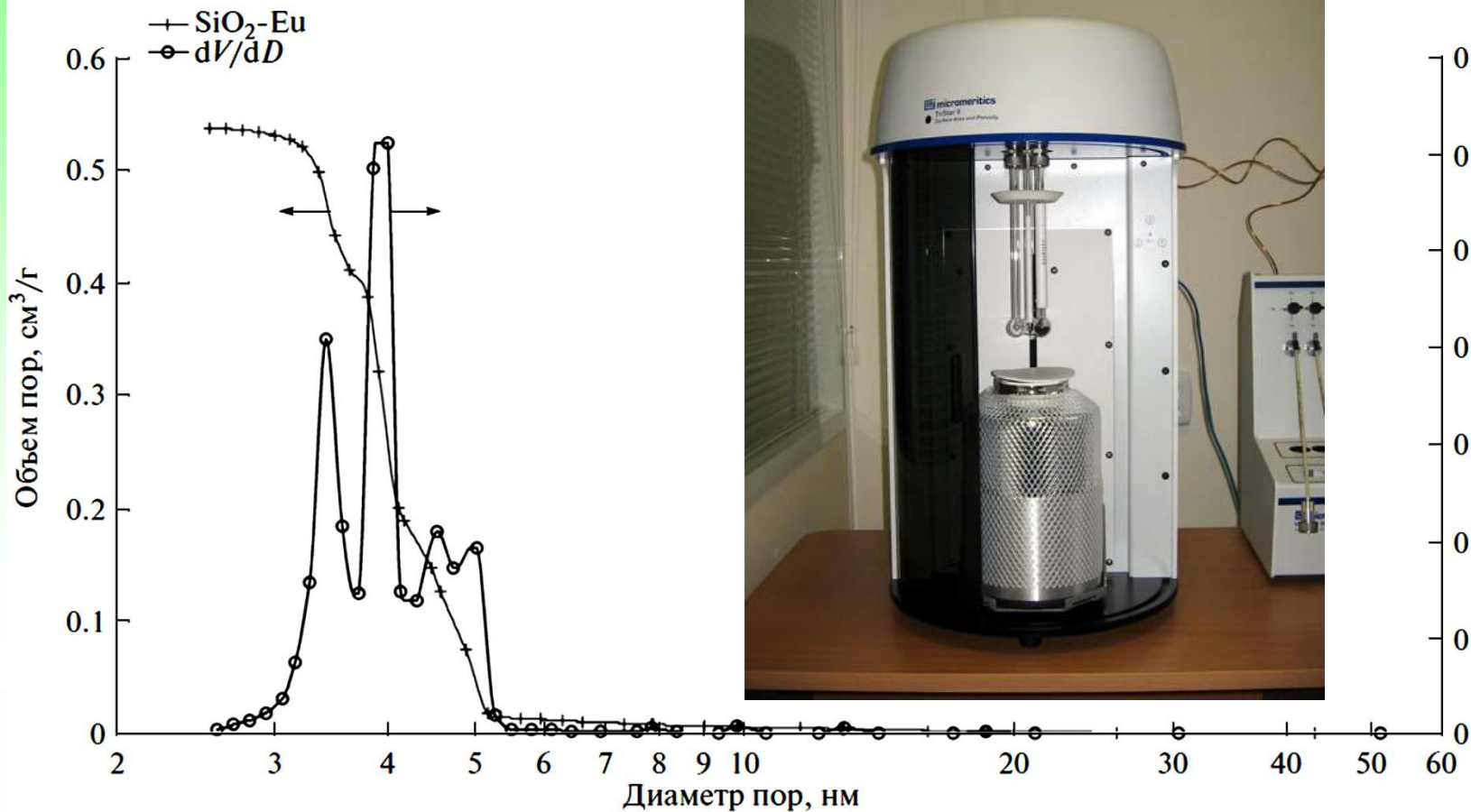
ОМ -  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  на вставке представлен результат подгонки от модели в виде полидисперсной системы сфер, радиусы которых подчиняются распределению Шульца:

**информация о размерах и  
распределении титаната висмута в пустотах ОМ**

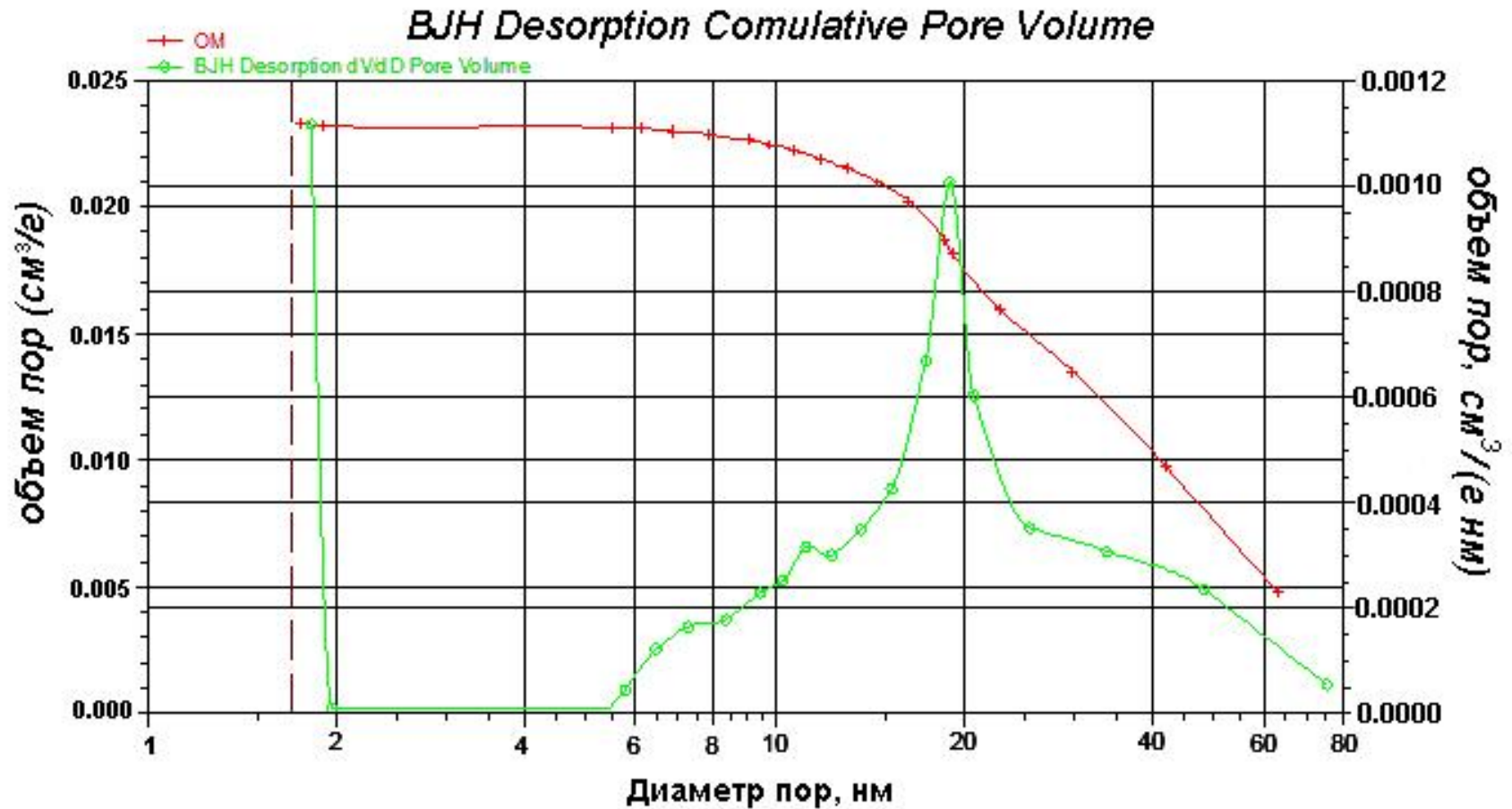




Независимое определение диаметра пор проводят из данных по **удельной поверхности** наноматериалов, находимой методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), что реализовано на **сорбционной** установке TriStar 3020 производства Micromeritics (США).  
 Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота.

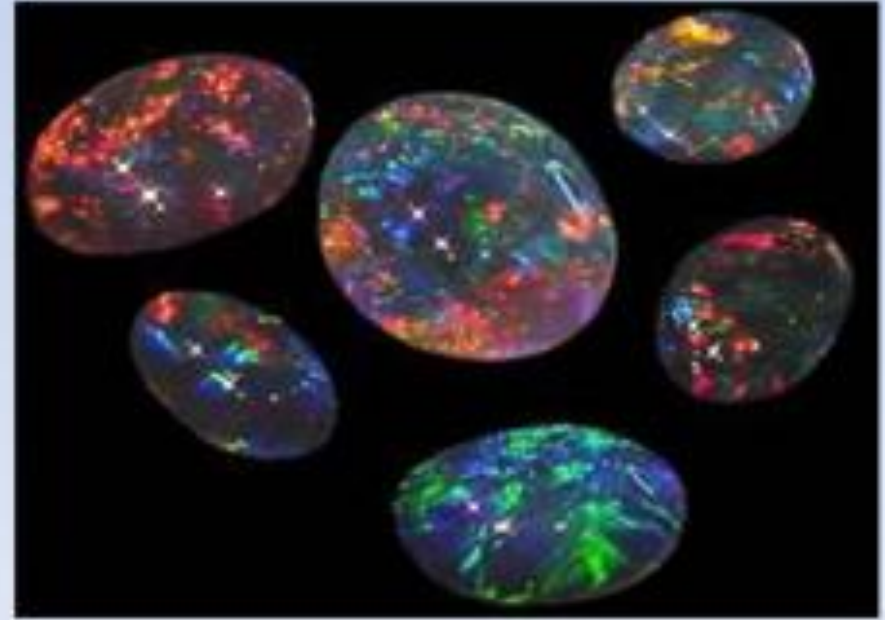


Для исходной опаловой матрицы картина другая:  
максимум на диаметре пор  $\sim 19$  нм, тогда как для  
ОМ-Еи  $\sim 4$  нм



## Основные результаты

1. Для раствора вторичных частиц кремнезоля TM-50 из данных SAXS определена удельная поверхность  $S_{уд}=33$  м<sup>2</sup>/г и проведено сравнение с известными отечественными силикагелями.
2. Из данных SAXS показано, что сферические частицы формирующие OM (200-800)нм, являются вторичными образованиями, состоящими из более мелких глобул кремнезоля (20-30) нм. При формировании крупных частицы OM возникает центральное ядро окруженное слоями мелких частиц.
3. Из данных рентгеновской дифрактометрии следует, что при заполнении межпорового пространства OM титанатом висмута при отжиге 800 °С происходит кристаллизация со структурой пирохлора.
4. При заполнении межпорового пространства OM титанатом висмута и оксидом железа происходит по данным USANS выявлено искажение ГЦК решетки.
5. По данным SAXS построена двухуровневая модель G – DAB (Гинье – Дебай-Андерсон-Брумберже) нанокомпозита из которой определены диаметры рассеивающих неоднородностей, удельная поверхность и диаметр пор. В сферическом приближении получено унимодальное распределение включений титаната висмута в пустотах OM.
6. Проведена оценка параметров пористой структуры с помощью газо-адсорбционного анализатора, выявлено что при образовании нанокомпозита межзеренное пространство OM Eu заполняется не полностью.



Крылья бабочки- природный  
инвертированный опал

опал - минералоид

#### Публикации

- [1] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков  
// Российские нанотехнологии 2018, Т.13. № 7- 8. С.10-17.
- [2] С.Н. Ивичева, С.В. Амарантов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков  
// Российские нанотехнологии 2018. Т.13. № 11-12. С.12-22.

**•Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-02-00662-а)**