

УДК 539.4.015.1

Н.М. Никулин, А.К. Овсяников, Н.И. Поречная, А.В. Фокин, Е. Рысякевич-Пасек

ЭФФЕКТЫ СТАРЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ВНЕДРЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Исследованы процессы старения нанокомпозитных материалов (HKM) на основе пористых стекол, содержащих внедренные в поры нитрит (NaNO₂) и нитрат (NaNO₃) натрия. Показано, что при хранении в нормальных условиях наблюдается выход материала из пор с перекристаллизацией на поверхности образцов. Пространственное распределение олова, введенного в поры этих же стекол, изучено с использованием метода ионного травления и Оже-спектрометрии.

The ageing of nanocomposites (NCM) on the base of porous glasses with $NaNO_2$ and $NaNO_3$ embedded into pores has been studied. It is shown that storage of NCM at ambient conditions leads to creeping out of salts and recrystallization on sample surface. Space distribution of tin filled up the pores of porous glasses has been studied using a combination of ionic etching and Auger-spectroscopy.

Ключевые слова: старение, нанокомпозитные материалы, ионное травление, Оже-спектроскопия.

Key words: ageing, nanocomposite materials, ionic etching, Auger-spectroscopy.

Изучение свойств наноструктурированных материалов - одна из актуальных задач физики твердого тела, поскольку эти свойства представляют большой интерес для практического применения. В то же время исследования хорошо известных классических материалов, находящихся в условиях искусственно ограниченной геометрии, важны и для фундаментальной науки, так как их основные физические свойства претерпевают значительные изменения по сравнению с массивными материалами. Так, например, показано, что для наночастиц ряда магнетиков и сегнетоэлектриков происходит изменение рода фазового перехода [1; 2], при уменьшении размера изменяется кристаллическая структура внедренных материалов (In, Nb) [3; 4], обнаружен гигантский рост диэлектрической проницаемости [5; 6], существенная модификация фононных спектров [7-11] и т.п. В то же время практически не изучен вопрос о процессах старения подобных нанокомпозитных материалов (НКМ), что немаловажно для их практического использования, и не исследовано возможное изменение распределения внедренного материала по объему пористой матрицы в условиях длительного хранения. Решению именно этих задач и посвящена данная статья, в которой представлены результаты исследований НКМ на основе пористых боросиликатных стекол, в поры которых были введены легкоплавкие металлы (Sn), сегнетоэлектрик NaNO₂ и диэлектрик NaNO₃. В работе изучена морфология поверхностей данных НКМ после их приготовления и спустя полгода и разработан метод визуализации объемного распределения внедренного материала в этих образцах.

Все образцы НКМ были получены на основе трех типов матриц из пористого стекла, в которых поры образовывали случайную трехмерную систему взаимосвязанных сплошных (т.е. выходящих на поверхность) каналов со средними диаметроми каналов 7, 46, 370 нм (рис. 1). Средний диаметр каналов определялся по данным ртутной порометрии и/или (для стекол с большим средним диаметром пор) температурным зависимостям сорбции-десорбции азота в порах. Объем пор составлял 23-25 % общего объема образцов для стекол с порами 7 нм и ~ 40 % для остальных стекол. Металл в пористые стекла вводился из расплава под высоким давлением, степень заполнения составляла около 90% от общего объема пор. NaNO₂ вводился из расплава в условиях вакуума, а NaNO₃ – из водных растворов за несколько циклов заполнения с последующей сушкой (при ~ 150-200° С для удаления воды в порах), при этом заполняемость пор достигала 40-50%. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе JSM 6390 LV (JEOL, Япония) с разрешением 7 нм и на Оже-микроанализоторе JAMP - 9500F (JEOL, Япония) с применением режима травления поверхности ионами аргона с E = 500 эВ.



Рис. 1. Пример дендритной структуры пористого стекла, полученной на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

Поверхность образцов с внедренными NaNO₂ и NaNO₃ после приготовления тщательно очищалась и проведенные на этих образцах исследования кристаллической структуры показали отсутствие макроскопических кристаллитов. Проведенные спустя полгода исследования поверхности показали, что у образцов с NaNO2 (введенным из расплава) на поверхности образуются макроскопические кластеры (кристаллиты) с характерным размером 28 мкм (рис. 2), и у пористых стекол с NaNO₃ (введенным из водного раствора) - хорошо структурированные кристаллиты с характерным размером около 100 мкм (рис. 3). Появление таких макроскопических структурированных агломератов может быть вызвано выходом материала из пор в результате многократной перекристаллизации в присутствии паров воды и капиллярного эффекта. Схема этого механизма представлена на рисунке 4. Пары воды способствуют возникновению водного раствора введенной в поры растворимой соли, который по интерфейсному слою высачивается на поверхность, вода испаряется, а соль кристаллизуется на границе «образец — окружающая среда». В таком случае следовало бы ожидать появления нитевидных кристаллов — вискеров (whiskers).





Рис. 2. Кластеры на поверхности образца с NaNO₂ в порах



Рис. 3. Кристаллы на поверхности образца с NaNO₃ в порах



Рис. 4. Схема возможного механизма образования нитевидных кристаллов

Проведенные повторные исследования еще через полгода хранения образцов при тех же условиях показали, что изменение морфологии поверхности является динамическим процессом: у стекла с NaNO₂ произошло разрушение крупных кластеров и разбиение их на существенно более мелкие (рис. 5, *a*). Размер кластеров уменьшился в 5-10 раз. У стекол, содержащих нитрат натрия (NaNO₃), помимо разрушения крупных кристаллитов (рис. 5, б) на отдельных участках этой же поверхности образца наблюдается рост нитевидных кристаллов со средним диаметром около 1 мкм (рис. 6), как и следовало бы ожидать. Поскольку для нитрита натрия (NaNO₂) образования вискеров не наблюдалось (во всяком случае в данном цикле измерений), то можно предположить, что причина такого разного поведения достаточно близких по своему составу материалов заключается в существенной разнице их макроскопических свойств. Так, NaNO2 при комнатной температуре (при которой проводились измерения) - сегнетоэлектрик, в то время как NaNO₃ — обычный диэлектрик. Является ли именно это различие принципиальным, необходимо выяснить.

Пространственное распределение атомов легкоплавкого металла по глубине образца для пористых стекол со средним диаметром пор 7 нм, заполненных Sn, было проведено на Оже-микроанализаторе. Травление происходило с помощью пучка ионов аргона (E = 500 эВ), при этом скорость травления матрицы составляла 28–40 нм/мин, а внедренного олова – 13 нм/мин. В результате из-за различия скоро-

40



стей матрица разрушалась быстрее, что позволило визуализировать распределение металла в порах в объеме образца. Сам процесс травления занимал 20 мин.



Рис. 5. Сканы поверхности образцов спустя 6 месяцев хранения: *a* – с внедренным NaNO₂; *б* – с внедренным NaNO₃



Рис. 6. Вискеры NaNO₃

На рисунке 7 представлен скан поверхности образца после травления ионным пучком аргона (время травления 20 мин), полученный на РЭМ с разрешением 7 нм. На скане видны нитевидные структуры, которые при детальном рассмотрении представляют собой «жгуты» диаметром около 100 нм. Элементный анализ, проведенный на Оже-микроанализаторе, показал, что нитевидная структура состоит из олова.

Наблюдаемое значительное различие в интенсивности сигнала легко объяснить, если учесть разницу в скорости травления матрицы и олова, а также тот факт, что мы имеем на рисунке не срез по плоскости, а проекцию на плоскость.

Таким образом, в результате проведенных измерений удалось осуществить визуализацию трехмерного распределения металла в порах стеклянной матрицы. Очевидно, что данный метод визуализации содержимого пор может быть применен и для других материалов с меньшими скоростями ионного травления по сравнению со скоростью травления матрицы. 41





Рис. 7. Вид поверхности образца «пористое стекло + олово»: *а* — после травления; *б* — карта распределения олова на поверхности, полученной после ионного травления (переход от темного цвета к светлому соответствует увеличению концентрации Sn)

Исследования временной эволюции морфологии поверхности пористых стекол, содержащих внедренные нитрит и нитрат натрия, показали, что при обычных условиях хранения происходит выход введенного материала из пор вследствие его перекристаллизации в присутствии водяного пара и капиллярного эффекта в интерфейсном слое «матрица — внедренный материал» внутри пор. Таким образом, длительное хранение НКМ с внедренными водорастворимыми солями возможно только в условиях отсутствия влажности. Изучение НКМ, содержащего введенное олово, методом Оже — спектроскопии в сочетании с ионным травлением позволило получить информацию об объемном распределении внедренного металла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, гранты 11-02-00739 и 12-02-00230.

Список литературы

1. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Sakhnenko V.P. et al. Evolution of the magnetic phase transition in MnO confined to channel type matrices: Neutron diffraction study // Physical Review. 2005. B72. P. 144409-1-144409-5.

2. *Fokin A. V., Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A. et al.* Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry// Physical Review Letters. 2002. Vol. 89. P. 175503-1-175503-4.

3. *Balamurugan B., Kruis F.E., Shivaprasad S.M. et al.* Size-induced stability and structural transition in monodispersed indium nanoparticles // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86. P. 083102-1-083102-3.

4. *Chattopadhyay P.P., Nambissan P.M. G., Pabi S.K., Manna I.* Polymorphic bcc to fcc transformation of nanocrystalline niobium studied by positron annihilation // Physical Review. 2001. B63. P. 054107-1-054107-7.

5. *Colla E. V., Fokin A. V., Koroleva E.Yu. et al.* Ferroelectric phase transition in materials embedded in porous media // NanoStructured Materials. 1999. Vol. 12. P. 963–966.



6. *Pan'kova S. V., Poborchii V. V., Solov'ev V.G.* The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrate nanoparticles // Journal of Physics: Condensed Matter. 1996. Vol. 8. P. L203–L206.

7. *Golosovsky I.V., Delaplane R.G., Naberezhnov A.A., Kumzerov Y.A.* Thermal motions in lead confined within porous glass // Physical Review. 2004. B69. P. 132301-1–132301-4.

8. *Golosovsky I.V., Smirnov O.P., Delaplane R.G. et al.* Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix // European Physical Journal. 2006. B54. P. 211–216.

9. Паршин П.П., Землянов М.Г, Панова Г.Х. и др. Особенности атомной динамики свинца, внедренного в нанометровые поры стекла// Журнал экспериментальной и технической физики. 2010. Т. 138 (6). С. 1127—1134.

10. Вахрушев С.Б., Иванов А., Кумзеров Ю.А. и др. Исследование продольных колебаний О-Н групп в хризотиловом асбесте методами нейтронного рассеяния и поляризационной ИК-спектроскопии // Физика твердого тела. 2011. Т. 53(2). С. 381–385.

11. Шиков А.А., Панова Г.Х., Землянов М.Г. и др. Низкотемпературные колебательные свойства наночастиц олова в пористом стекле // Физика твердого тела. 2011. Т. 53(12). С. 2389–2392.

Об авторах

Николай Михайлович Никулин — канд. физ.-мат. наук, доц., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: NNikylin@kantiana.ru

Александр Константинович Овсяников — студ., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: ovsyanikov_a_k@mail.ru

Надежда Ивановна Поречная – асп., Санкт-Петербургский государственный технический университет.

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

Александр Витальевич Фокин – науч. сотр., Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.

E-mail: fokin@mail.ioffe.ru

Ева Рысякевич-Пасек – д-р, науч. сотр., Институт физики, Вроцлавский технический университет, Польша.

E-mail: Rysiakiewicz-Pasek@gd.em.pl

About authors

Nickolai Nikulin – PhD, associate professor, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E-mail: NNikylin@kantiana.ru

Alexander Ovsyannikov — student, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad. E-mail: ovsyanikov_a_k@mail.ru

Nadezhda Porechnaya — PhD student, Saint-Petersburg State Institute of Technology. E-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Alexander Fokin — sci. col., Ioffe Physical Technical Institute, S.-Petersburg. E-mail: fokin@mail.ioffe.ru

Eva Rysiakiewicz-Pasek – Dr, sci. col., Pfys. Inst. Vrotslav, Poland. E-mail: Rysiakiewicz-Pasek@gd.em.pl