

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ
СТРУКТУРЫ И НАНОСБОРКИ

УДК 548.313.25:548.52:545.545

СУБГЛОБУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НАНОСФЕР ФОТОННЫХ
КРИСТАЛЛОВ, ВЫРАЩЕННЫХ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО
КРЕМНЕЗЕМА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЯРНЫХ СООТНОШЕНИЯХ
ВОДА/ТЭОС В ИСХОДНЫХ СМЕСЯХ

© 2024 г. И. И. Юрасова^{1,*}, Н. И. Юрасов¹, А. А. Велигжанин², Г. С. Петерс²,
Д. Р. Стрельцов², Н. К. Галкин¹, А. Н. Захаров¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: yurasovaii@bmstu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 20.04.2024 г.

Принята к публикации 20.04.2024 г.

Исследованы фотонные кристаллы, полученные модифицированным методом Штобера с естественной седиментацией наносфер. Поверхность наносфер кремнезема исследована с помощью атомно-силовой микроскопии. Все образцы имеют структуру поверхности в форме цветной капусты. Структура фотонных кристаллов изучена методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения (МУРСИ). На кривых МУРСИ наблюдаются две или три области интенсивности рассеяния. Предложены три оригинальные методики анализа полученных данных. Обнаружена периодичность в зависимости логарифма интенсивности от вектора рассеяния при наименьших волновых числах, связанная с рассеянием на наносферах. Обнаружено влияние молярного соотношения вода/ТЭОС на размеры и концентрацию этих частиц. При низких концентрациях воды 6–8 моль/л наблюдаются два вида частиц: наносферы и субглобулы, а при концентрациях воды 13–23 моль/л – три: наносферы, субглобулы и зерна. Оценена морфология найденных частиц.

DOI: 10.56304/S1992722324601526

ВВЕДЕНИЕ

Внутренняя и внешняя структуры наночастиц (НЧ) в фотонных кристаллах на основе кремнезема привлекают все большее внимание, поскольку критически влияют на их оптические свойства [1–4]. Установлено, что оптические свойства фотонных кристаллов зависят от различных параметров синтеза (концентраций реагентов [5–9], химической природы растворителей [10, 11] и катализаторов [12], диэлектрической проницаемости [12], pH [13] и ионной силы растворов [12]; последовательности смешивания и скорости добавления реагентов [14], температуры [9, 15], условий самосборки частиц [3, 4] и других параметров [3, 6, 7, 15]).

В большинстве случаев влияние состава смеси на свойства получаемых фотонных кристаллов изучалось путем изменения концентрации одного или двух реагентов при фиксированной концентрации остальных компонентов [4, 6, 8, 9, 12, 16]. Несмотря на это, фотонные кристаллы, полученные разными авторами в соответствии с этим подходом, имели разные диаметры наносфер [3,

16] и проявляли разные оптические свойства при использовании одинаковых или близких условий [6, 8, 9, 11, 12, 16]. Ситуация с целенаправленным синтезом, позволяющим получать фотонные кристаллы на основе наносфер кремнезема с заданными оптическими свойствами, улучшилась, когда стала понятна роль других важных факторов, влияющих на процесс [8, 9, 17, 18]. В частности, Гиш установил, что способ смешивания реагентов (ТЭОС, воды, аммиака и органического растворителя) также является чрезвычайно важным параметром наряду с составом исходного раствора.

Тем не менее, несмотря на множество определяющих факторов, основными параметрами, контролирующими синтез фотонных кристаллов, по-прежнему остаются концентрации реагентов [12] (воды и ТЭОС) или, точнее, молярное соотношение вода/ТЭОС. Также было обнаружено, что размер и разброс по диаметрам (размерная дисперсность) во многом определяются механизмом зарождения НЧ кремнезема [3, 6, 12, 19, 20]. Различные модели роста НЧ в растворах были

предложены для объяснения внутренней структуры этих частиц [18].

Классическая теория нуклеации рассматривает стохастическое образование первичных ядер кремнезема с наименьшими размерами (1–5 нм) без подробного обсуждения механизма зарождения и роста НЧ [3, 10, 21]. В соответствии с моделью Ламера [22] диффузионно-ограниченной агрегации [12, 17, 20, 22–24] рост НЧ кремнезема происходит за счет диффузии мономеров, образовавшихся при гидролизе ТЭОС, к большим по размерам олигомерам. Показано, что обратимость гидролиза продуктов поликонденсации важна для объяснения роста более крупных НЧ кремнезема за счет мономеров (олигомеров), образующихся при частичном растворении более мелких частиц твердой фазы [12, 17, 18, 22, 25]. Кластерная модель роста НЧ кремнезема основана на слиянии первоначально образовавшихся олигомеров, выросших до критического размера, в виде линейных, разветвленных или циклических частиц, которые собираются в более крупное зерно посредством агрегации (в один акт) и упрочнения зерна за счет формирования внутренних силоксановых связей [5, 26, 27]. Затем зерна объединяются, образуя более крупные кластеры – субглобулы. Схема последующего роста НЧ разветвляется, и рост может продолжаться либо за счет вторичной коалесценции, либо за счет присоединения мономеров (или олигомеров) к поверхности нанокластеров [12]. Недавно было обнаружено, что обе модели агрегативного роста и классической нуклеации описывают образование наносфер кремнезема в разных условиях проведения синтеза [12, 14, 17–19].

Обобщая литературные данные, можно сделать вывод, что исходное молярное соотношение вода/ТЭОС в основном контролирует кинетику нуклеации, конечные размеры и морфологию поверхности сферических НЧ [18]. Данное исследование посвящено влиянию молярного соотношения вода/ТЭОС на размеры НЧ и субглобулярную структуру наносфер кремнезема.

Шесть образцов фотонных кристаллов на основе кремнезема были приготовлены по протоколу Штобера из водно-этанольных растворов с различным молярным соотношением вода/ТЭОС в диапазоне 30–111.5 [28].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы исследовали методами атомно-силовой микроскопии (**ACM**) (Veeco, США) и малоуглового рассеяния синхротронного излучения (**МУРСИ**) на станции BioSAXS Курчатовского источника синхротронного излучения (Москва, Россия) [29, 30].

ACM-измерения проводили в постукивающем режиме на воздухе при комнатной температуре с помощью ACM-системы Multimode 8 (Veeco, США), оснащенной контроллером Nanscope V. В качестве зондов ACM использовали поликремниевые кантилеверы Etalon HA_HR (НТ-МДТ, Россия) с номинальной резонансной частотой 380 кГц, силовой постоянной 34 Н·м⁻¹ и наконечник из монокристаллического кремния с радиусом кривизны менее 10 нм. ACM-изображения обрабатывали и анализировали с помощью программного обеспечения Gwyddion с открытым исходным кодом (версия 2.60).

Для измерений МУРСИ синтезированные образцы фотонных кристаллов измельчали в порошок и наносили на клейкую каптоновую ленту. Толщина и объем исследованных образцов составляли 0.5 мм и 25 мм³ соответственно. Измерения проводили при нормальном падении пучка синхротронного излучения ($\lambda = 0.1445$ нм) на образец. Интенсивность рассеяния измеряли детектором Pilatus 1M на расстоянии 2.5 м от образца. В качестве стандарта для калибровки угловой шкалы детектора использовали бегенат серебра [31]. Кривую МУРСИ измеряли в диапазоне векторов рассеяния $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ от 0.04 до 1.45 нм⁻¹. Точность измерения q составляла 3×10^{-3} нм⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ACM часто используется для изучения поверхности образцов. На рис. 1 представлены фрагменты ACM-изображений синтезированных фотонных кристаллов. Поверхность наносфер, по форме напоминающая цветную капусту, косвенно поддерживает коалесцентный механизм самосборки субклusterов, выращенных на первых стадиях синтеза [3, 10, 15, 17, 32]. На изображениях наносфер видны субглобулярные частицы диаметром ~10–30 нм.

Данные МУРСИ показаны на рис. 2. Для всех исследованных образцов в диапазоне $0.03 < q < 1.45$ нм⁻¹ наблюдаются две или три области, обозначенные I, II и III. Для волнового вектора в этих областях введем обозначения q_I , q_{II} , q_{III} , для интенсивности рассеяния в соответствующих областях – I_I , I_{II} , I_{III} . На вставке показан малый фрагмент области I в большом увеличении, чтобы рассмотреть различие откликов от образцов. Отчетливый волнистый рисунок $\ln I_I$ в зависимости от q_I наблюдался для всех образцов, для лучшей визуализации области I каждый график сместили по шкале $\ln I_I$ (рис. 3). Заметно, что правая граница интервала, в котором наблюдается волновой характер кривой $\ln I_I(q_I)$, постепенно уменьшается от $q_I = 0.294$ для образца 1 до $q_I = 0.237$ для образца 6. Волнистый рисунок объясняется ди-

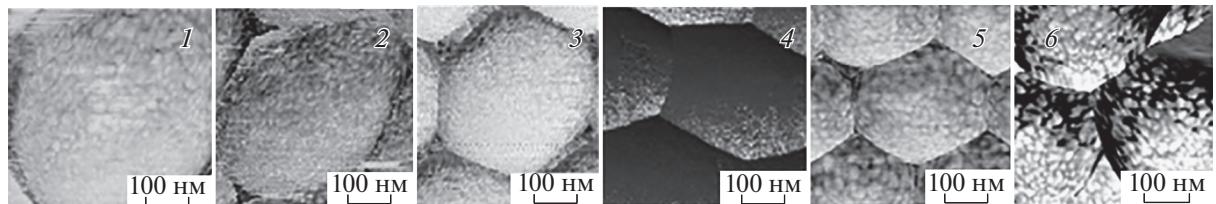
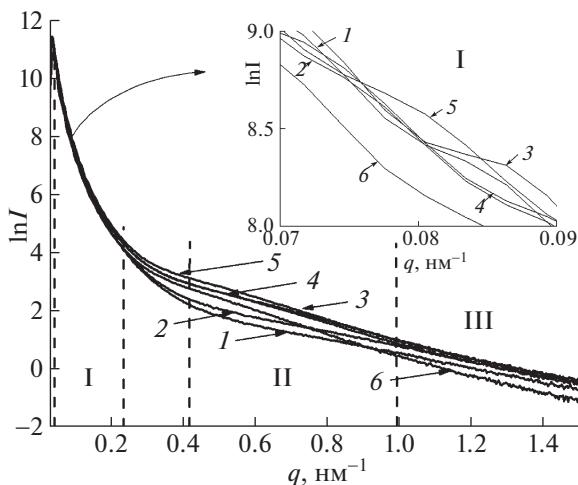
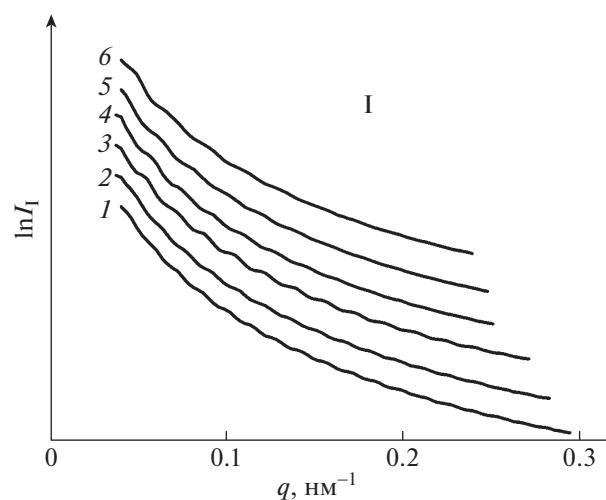


Рис. 1. Микрофотографии отдельных наносфер образцов 1–6.

Рис. 2. Зависимости $\ln I$ от q для образцов 1–6 фотонных кристаллов на основе кремнезема; вставка – волновой характер кривых $\ln I(q)$ в области I.

фракцией на сферических нанообъектах с размерами, на несколько порядков превышающими длину волны рентгеновского излучения. Его обработка, приведенная ниже, была использована для расчета эффективных радиусов рассеивающих НЧ образцов 1–6. Размеры наносфер кремнезема рассчитывали с учетом того, что интенсивность рассеяния сферической частицей радиуса R можно описать формулой $I(q) = I_e(q)N^2\Phi^2(qR)$, где $I_e(q)$ – интенсивность рассеянного рентгеновского кванта электроном в направлении q , N – число электронов в частице, $\Phi^2(qR)$ – форм-фактор сферической частицы [33]. Функция $\Phi(qR) = \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3}$, имеет колебательный характер.

Для получения более четко выраженного характера экспериментальной функции $\ln I_1(q_1)$ ее продифференцировали, результат представлен на рис. 4 в виде сплошной осциллирующей кривой. Расстояние между минимумами $q = q_{n+1} - q_n$ (где n – номер минимума) однозначно связано с радиусом частицы: $R_l = (\pi + \varepsilon)/(q_{n+1} - q_n)$, где ε – по-

Рис. 3. Визуализация кривых $\ln I_1(q_1)$ в области I.

правка, зависящая от номера минимума, а q_{n+1} и q_n – координаты соседних минимумов по шкале q_1 . Для расчетов использовали минимумы с $n \geq 6$, поскольку поправочная величина ε в этом случае мала и ею можно пренебречь. Точность определения R_l определяется точностью расчета значения Δq . Диапазон значений Δq_l при $n \geq 6$, использованный для расчета размера наносфер кремнезема, и значение Δq для образца 1 показаны на рис. 4. Для всех образцов эти параметры приведены в табл. 1.

С помощью полученных значений Δq провели моделирование поведения экспериментальной кривой $\frac{d\ln I_1}{dq_1}$ от q_1 . Чтобы упростить описание графиков, показанных на рис. 3, использовали полные логарифмические координаты: $\ln I_1(\ln q_1)$ (рис. 5). Графики смешены по шкале $\ln I_1$, их можно аппроксимировать линейной зависимостью с углом наклона $\operatorname{tg}\beta = -4$. Очевидно, что все линейные графики имеют осциллирующую составляющую C_0 . Следовательно, их можно представить функцией $\ln I_1 = C_0(q_1) - 4\ln q_1$, дифференцирование которой дает

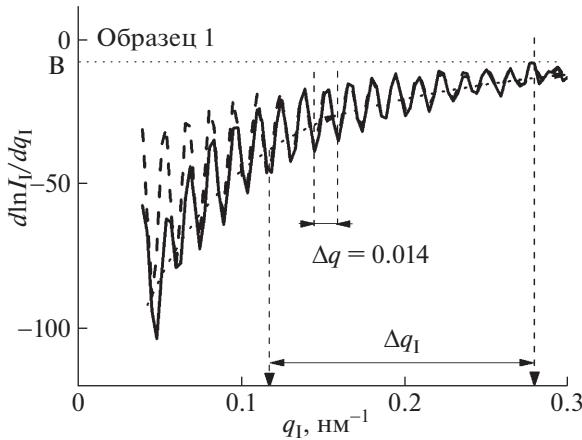


Рис. 4. Результаты обработки кривой интенсивности рассеяния $\ln I_1(q_1)$ для образца 1. Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктир — теоретическая.

$$\frac{d\ln I_1}{dq_1} = \frac{dC_0}{dq_1} - \frac{4}{q_1}. \quad (1)$$

Этот график представляет собой сумму двух функций — монотонно возрастающую экспоненту, достигающую определенной константы, и колеблющуюся, затухающую периодическую функцию. Сравнивая уравнение (1) с графиком дифференциальной кривой, полученной по экспериментальным данным для образца 1 (рис. 4), видим, что производную $\frac{dC_0}{dq_1}$ можно представить

как сумму двух функций: $\frac{dC_0}{dq_1} = f(q_1) + \frac{4}{q_1}$. Учитывая это в формуле (1), получаем

$$\frac{d\ln I_1}{dq_1} = f(q_1). \quad (2)$$

Смоделируем функцию $f(q_1)$. Затухание колебаний связано с дисперсией наносфер. Пред-

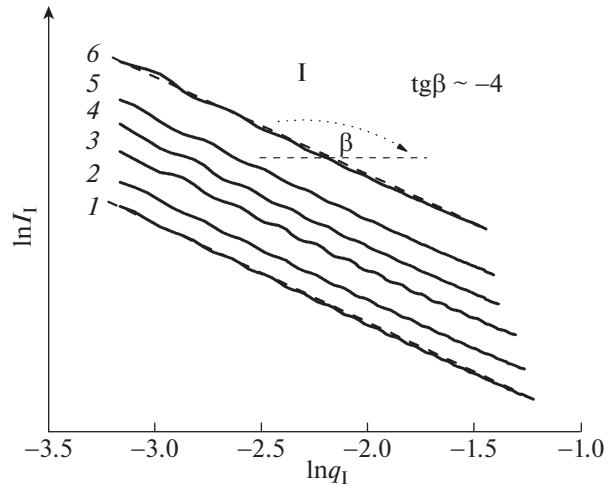


Рис. 5. Графики зависимости $\ln I_1$ от $\ln q_1$ для образцов фотонных кристаллов 1–6, построенные в области I.

положим, имеем k типов наносфер диаметром D_i . Обозначим количество наносфер каждого типа как $N_i(D_i)$. Тогда число наносфер в выборке будет равно $\sum_{i=1}^k N_i(D_i)$. Правую часть формулы (2) аппроксимировали зависимостью, которая удовлетворительно описывает характер функции, представленной на рис. 4:

$$\frac{d\ln I_1}{dq_1} = A \left(1 + C \sin \left(\frac{2\pi}{\Delta q} q_1 + \alpha \right) \right) e^{-\frac{rq_1}{2}} + B, \quad (3)$$

$$\sin \alpha = \frac{\frac{r}{2}}{\left[\left(\frac{r}{2} \right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\Delta q} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (4)$$

Таблица 1. Результаты обработки области I графика $\ln I_1(q)$ для образцов 1–6

Параметр	Образцы фотонных кристаллов					
	1	2	3	4	5	6
$\Delta q_1, \text{ нм}^{-1}$	0.117–0.294	0.125–0.282	0.126–0.271	0.131–0.250	0.143–0.246	0.158–0.237
$\Delta q, \text{ нм}^{-1}$	0.014	0.015	0.017	0.018	0.019	0.021
$D_1, \text{ нм}$	440 ± 20	420 ± 20	370 ± 20	360 ± 30	330 ± 30	300 ± 30
$\delta D_1, \%$	4.5	5.4	5.7	8.0	10	11
вода/ТЭОС	30.0	39.5	68.5	83.0	97.5	111.5

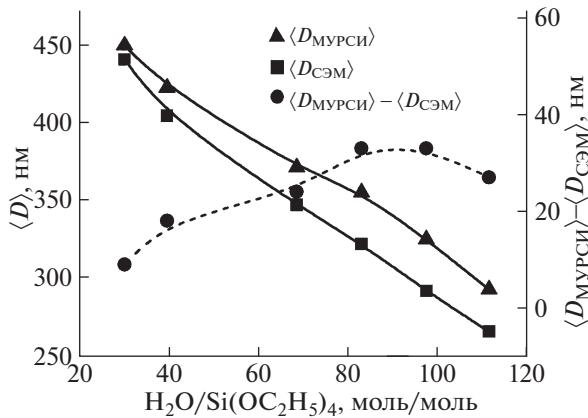


Рис. 6. Графики среднего диаметра кремнеземных наносфер, рассчитанные по данным МУРСИ ($\langle D_{\text{МУРСИ}} \rangle$), СЭМ ($\langle D_{\text{СЭМ}} \rangle$), и разница между ними $\langle D_{\text{МУРСИ}} \rangle - \langle D_{\text{СЭМ}} \rangle$ в зависимости от молярного соотношения вода/ТЭОС для образцов 1–6 фотонных кристаллов кремнезема.

$$\text{где } r = \sqrt{\langle D_1^2 \rangle - \langle D_1 \rangle^2}, \langle D_1^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^k D_i^2 N_i(D_i)}{\sum_{i=1}^k N_i(D_i)}, \langle D_1 \rangle^2 = \\ = \left(\frac{\sum_{i=1}^k D_i N_i(D_i)}{\sum_{i=1}^k N_i(D_i)} \right)^2, r^2 - \text{среднеквадратичное от-} \\ \text{клонение диаметров наносфер от среднего значения их диаметра для всех типов наносфер (дис-} \\ \text{персия по ее математическому определению),} \\ \langle D_1^2 \rangle - \text{среднее значение квадрата диаметра,} \langle D_1 \rangle^2 - \text{квадрат среднего значения диаметра,} \alpha - \text{посто-} \\ \text{янный член фазы колебаний. Другие константы:} \\ C - \text{относительная амплитуда колебаний,} B - \\ \text{предел монотонно возрастающей функции,} A - \\ \text{масштабный коэффициент, пропорциональный} \\ \text{интенсивности потока рентгеновских квантов.} \\ \text{Учитывая, что первое слагаемое в знаменателе} \\ \text{формулы (4) намного меньше второго, эту фор-} \\ \text{мулу можно преобразовать: } \alpha = \frac{r \Delta q}{4\pi} = \frac{r}{2\langle D_1 \rangle}. \text{ В} \\ \text{этом случае слагаемое } \alpha \text{ в формуле (4) имеет} \\ \text{смысл относительной дисперсии диаметров.}$$

Для образца 1 $\Delta q = 0.014 \text{ нм}^{-1}$ (рис. 4), что соответствует размеру сферы 440 нм. Выбор значения $r = 20$, подстановка которого в уравнение (3) удовлетворительно описывает экспериментальные данные (пунктир на рис. 4), позволяет оценить разброс диаметров сфер: $D_1 = 440 \pm 20 \text{ нм}$. Подгоночные параметры: $A = -80$, $B = -7.96$, $C = 0.6$. Относительная дисперсия диаметра составляет $\delta D_1 = (20/440) \times 100 = 4.5\%$. Данные для образцов 1–6 сведены в табл. 1.

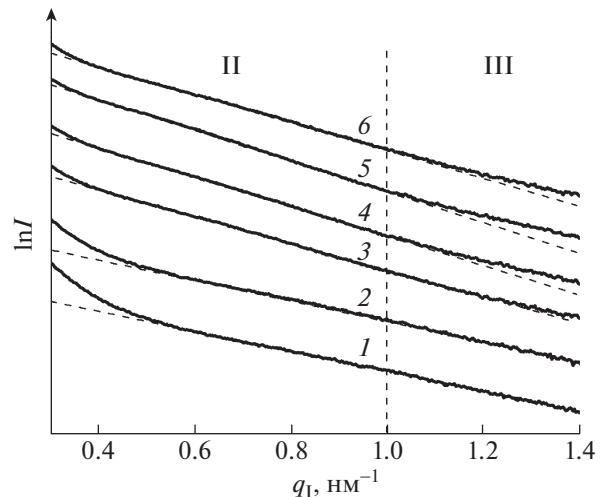


Рис. 7. Смещенные по вертикали графики интенсивностей рассеяния образцов 1–6 в областях II и III.

На рис. 6 показана зависимость среднего размера наносфер, определенного двумя методами – МУРСИ $\langle D_{\text{МУРСИ}} \rangle$ и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) $\langle D_{\text{СЭМ}} \rangle$, от молярного отношения вода/ТЭОС [28] в исходной смеси. Хотя общая тенденция уменьшения размера НЧ остается постоянной с ростом соотношения, их средние диаметры различаются: $\langle D_{\text{СЭМ}} \rangle < \langle D_{\text{МУРСИ}} \rangle$. Расхождение между этими двумя кривыми можно объяснить различиями в методах измерения. Действительно, размеры наносфер кремнезема, рассчитанные методом СЭМ, несколько меньше, так как согласно седиментации Стокса верхние слои образца обогащены более мелкими частицами. С другой стороны, рентгеновская дифракция дает средний размер всех НЧ образца, включая нижние слои, обогащенные более крупными наносферами кремнезема. На рис. 6 также заметно, что разность между $\langle D_{\text{МУРСИ}} \rangle$ и $\langle D_{\text{СЭМ}} \rangle$ с ростом молярного соотношения вода/ТЭОС увеличивается. Этот результат связан с увеличением дисперсии наносфер по размерам (табл. 1, [28]).

Рассмотрим области II и III кривых $\ln I(q)$ (рис. 2), интенсивности МУРСИ при больших q хорошо описываются одной линейной функцией (5) для образцов 1, 2 и двумя линейными функциями (5), (6) для образцов 3–6 (рис. 7):

$$\ln I_{\text{II}} = \ln I_{\text{II}(0)} - b_{\text{II}} q_{\text{II}}, \quad (5)$$

$$\ln I_{\text{III}} = \ln I_{\text{III}(0)} - b_{\text{III}} q_{\text{III}}. \quad (6)$$

Протяженность областей II и III обозначена в табл. 2 как Δq_{II} и Δq_{III} . Размерные коэффициенты $-b_{\text{II}}$, $-b_{\text{III}}$ и константы функций (5), (6) сведены в табл. 2.

Таблица 2. Диапазоны линейных участков областей II и III; параметры касательных для области I; линейные функции для участков II, III; координаты точек пересечения и размеры частиц для образцов 1–6

Параметр	Образцы фотонных кристаллов					
	1	2	3	4	5	6
Δq_{II} , нм^{-1}	0.55–1.40	0.50–1.40	0.43–1.10	0.40–1.05	0.40–0.95	0.35–0.90
Δq_{III} , нм^{-1}			1.30–1.40	1.25–1.40	1.15–1.40	1.10–1.40
q_i , нм^{-1}	0.161	0.153	0.144	0.136	0.133	0.131
q_k , нм^{-1}			1.220	1.153	1.088	1.049
$-b_1^{\text{tg}}$, нм	71.13	72.30	69.89	75.08	74.31	75.74
$-b_{II}$, нм^*	2.46	2.55	3.33	3.58	3.78	4.13
$-b_{III}$, нм^*			2.33	2.61	2.75	2.87
$\ln I_{I(0)}^{\text{tg}}$	14.04	14.04	13.92	14.14	14.11	13.90
$\ln I_{II(0)}$	3.00	3.34	4.34	4.46	4.74	4.50
$\ln I_{III(0)}$			3.12	3.41	3.63	3.21
D_{II} , нм^*	19.5	20.5	21.8	23.1	23.6	23.9
D_{III} , нм^*			2.6	2.8	2.9	3.1

*Наибольшая погрешность графического определения согласования точек пересечения q_i и q_k не превышает 0.003 нм^{-1} .

Предположим, что область II определяется рассеянием на субглобулах, обнаруженных с помощью ACM (рис. 1). Линейность $\ln I_{II}(q_{II})$ указывает на наличие рассеивающих частиц примерно одинакового размера и формы. Найдем точку пересечения линейной функции (5) и касательной в точке максимальной интенсивности к функции $\ln I_I(q_I)$ в области I. Для этого участки графиков $\ln I_I(q_I)$ от $q_I = 0.04 \text{ нм}^{-1}$ до правой границе области q_I каждого образца (табл. 1) опишем экспонентой. Касательную в точке $q_I = 0.04 \text{ нм}^{-1}$,

обозначенную как $\ln I_I^{\text{tg}}$ (рис. 8), рассчитывали аналитически, ее наклон обозначен $-b_I^{\text{tg}}$ (табл. 2). Пересечение касательной $\ln I_I^{\text{tg}}$ и функции (5) дает точку q_i (рис. 8). Положение точек q_i во многом определяется наклоном функции (5), который закономерно увеличивается от образца 1 к образцу 6 по мере увеличения доли воды при синтезе (табл. 2).

В качестве модели рассеяния в области II рассматривали малоугловое упругое отражение рентгеновских лучей от сферической субглобулы. Значение вектора рассеяния q_{II} связано с длиной волны внутри субглобулы λ_s равенством $q_{II} = 2\pi/\lambda_s$. Длина оптического пути волны с $\lambda = \lambda_s$ должна быть равна $2D_{II}$, с одной стороны, и $m\lambda_s$, с другой, где $m = 1$. Показатель преломления рентгеновских лучей для λ и для λ_s полагается равным единице. Поэтому имеем соотношение

$$D_{II} = \pi/q_i. \quad (7)$$

С помощью формулы (7) получаем размер субглобул D_{II} (табл. 2). Они согласуются с оценкой размеров частиц, наблюдаемых с помощью ACM на поверхности наносфер (рис. 1).

Оценим количественную связь между наносферами и субглобулами. Очевидно, что количество субглобул N_s должно намного превышать количество наносфер N_n (рис. 1). Предположим, что субглобулы внутри наносферы представляют

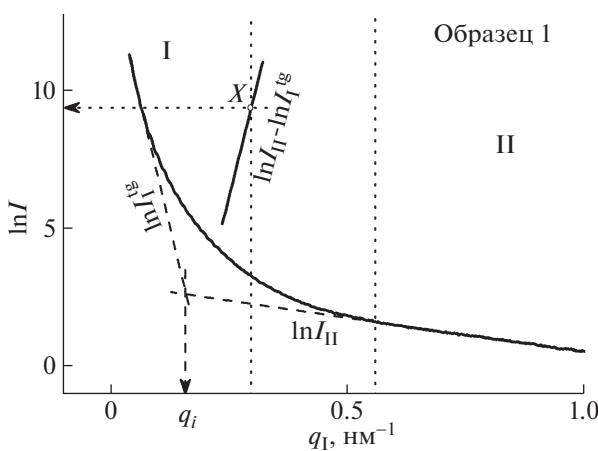


Рис. 8. Нахождение характерных точек при анализе кривой рассеяния для образца 1.

собой сильно деформированные сферы, которые в процессе роста плотно заполняют объем наносфер, не образуя заметных пустот, и поэтому не определяются МУРСИ. В таком случае очевидно, что $N_s/N_n \approx 10^4$, и разность между $\ln I_{\text{II}}$ и $\ln I_{\text{I}}^{\text{tg}}$ составляет ~ 9 (табл. 3). График зависимости $\ln I_{\text{II}} - \ln I_{\text{I}}^{\text{tg}}$ от q пересекает правую границу области I образца 1 в точке X (рис. 8). Абсцисса точки X соответствует затуханию дифракционного изображения от крупных наносфер, ордината этой точки указывает на количественную связь между субглобулами и наносферами N_s/N_n .

На рис. 9 показаны прямые (5), (6) для образцов 3–6 и положения их точек пересечения q_k (табл. 2). Абсциссы точек q_k монотонно сдвигаются в сторону меньших значений q для образцов 3–6 соответственно. На основе этих данных по формуле (7) были получены оценки размеров минимальных центров рассеяния D_{III} (табл. 2). Значения D_{III} , имеющие практически одинаковую монотонно возрастающую величину (2.7 – 3.1 нм), характерны для размеров первичных частиц (зерен).

Оценка количества зерен N_g в субглобуле с учетом предположения, что зерна без пустот заполняют их объем, показывает, что для всех образцов это значение близко к 500. Натуральный логарифм этой величины равен 6, с другой стороны, имеем $\ln \frac{N_s}{N_g} = \ln I_{\text{III}} - \ln I_{\text{II}}$. Очевидно, что такую разницу в интенсивностях рассеяния на субглобулах и зернах на экспериментальных кривых не увидим (рис. 2). Максимальное значение разницы фиксируется при максимальном $q = 1.4$ и составляет 0.2. Это свидетельствует о том, что количество зерен превышает количество субглобул примерно в 1.2 раза. Для образцов 1, 2 эта разница полностью отсутствует. Зерна в них не обнаружены. Таким образом, можно заключить, что практически все зерна теряют свою идентичность при формировании субглобулы. Та часть зерен, которая определяется по данным МУРСИ, скорее всего расположена на поверхности наносфер и субглобул.

Предполагая, что все типы частиц построены из олигомеров и не образуют внутренних пустот, можно определить количество олигомеров N_o в каждом типе частиц и рассчитать концентрацию всех типов частиц в образцах. Оценим объем олигомера. По данным ЯМР-спектроскопии [13] в щелочном катализе подавляющее большинство олигомеров представляют собой молекулы с числом атомов кремния, равным 2. В этом случае найдем средний объем олигомера, полагая, что олигомер имеет химическую структуру состава

Таблица 3. Расчетные количества частиц в образцах

Параметр	Образцы фотонных кристаллов					
	1	2	3	4	5	6
N_s/N_n	11 500	8600	4900	3800	2700	2000
$\ln(N_s/N_n)$	9.3	9.1	8.5	8.2	7.9	7.6
N_g/N_s			590	560	540	510
$\ln(N_g/N_s)$			6.4	6.3	6.3	6.2
N_o/N_g			23	29	32	35

$\text{Si}_2\text{O(OH)(OC}_2\text{H}_5)_5$. Считая раствор идеальным, вычислим объем олигомера по формуле $V_{\text{Si}_2\text{O(OH)(OC}_2\text{H}_5)_5} = 2V_{\text{TEOS}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}} - 3V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, где $V_{\text{Si}_2\text{O(OH)(OC}_2\text{H}_5)_5}$, V_{TEOS} , $V_{\text{H}_2\text{O}}$, $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – объемы молекул олигомера, ТЭОС, воды и спирта соответственно. Простой расчет дает искомое значение $5.13 \times 10^{-28} \text{ м}^3$. Число олигомеров N_o соответствует половине числа атомов кремния в образце. На рис. 10 показано распределение НЧ по средним диаметрам и количествам в исследованных образцах. В диффузионной области синтеза [34] число разновидностей частиц меньше. Число субглобул уменьшается с ростом их размера, поэтому объединение в наносферы происходит с относительно небольшой скоростью, что приводит к большему диаметру наносфер. В кинетической области видов частиц больше. Размеры зерен и субглобул постепенно растут, и их самосборка происходит чаще и быстрее с образованием все меньших по диаметру наносфер. Этот факт можно объяснить концентрацией ионов в растворе.

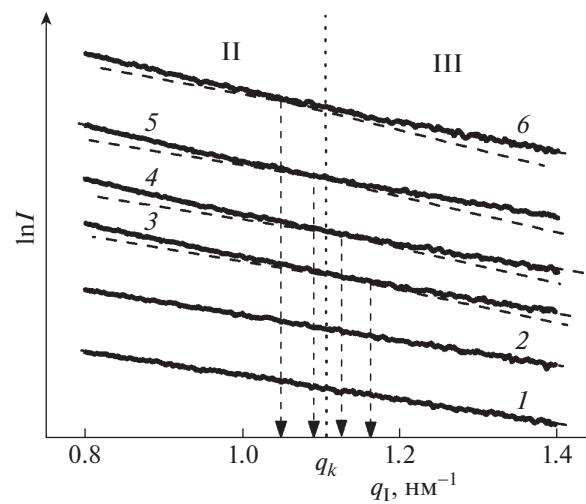


Рис. 9. Определение точки пересечения линейных функций (5) и (6) для областей II и III рентгеновской картины.

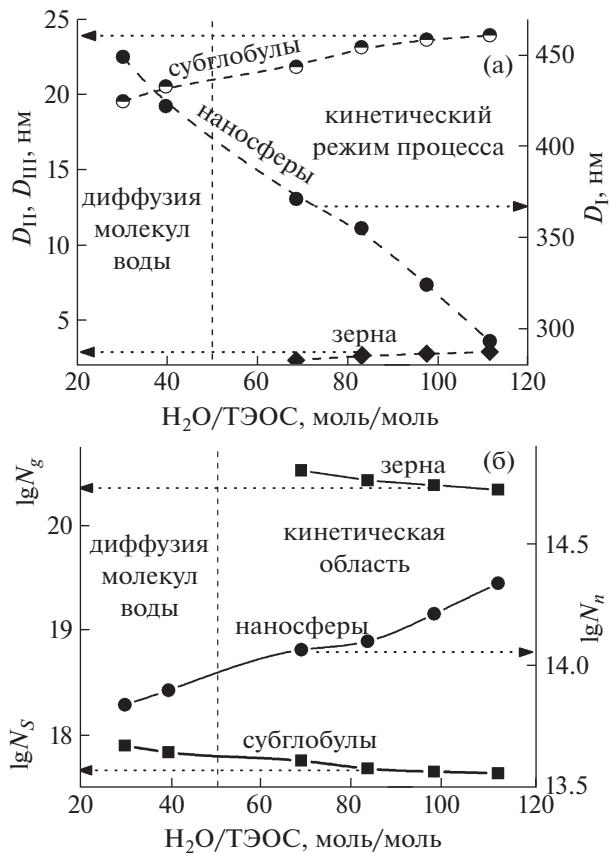


Рис. 10. Зависимости средних размеров (а) и числа (б) наночастиц в образцах 1–6 от молярного соотношения вода/ТЭОС в исходной смеси.

При меньших концентрациях воды и числе ионов меньше, что делает процесс медленным и постепенным. Случайно образованные олигомеры дифундируют и, слипаясь, образуют зародыш твердой фазы. Вновь образованные мономеры и олигомеры, дифундируя к зародышу, увеличивают его до размера зерна. За счет того, что зерно меньше, плотность заряда на нем выше, их устойчивость выше и их слипание происходит реже (или медленнее).

Некоторую информацию о морфологии частиц кремнезема, из которого построены глобулярные фотонные кристаллы, дают графики зависимости $\ln I$ от $\ln q$ [35, 36] (рис. 11). Заштрихованные участки рис. 11 соответствуют областям Δq_I , Δq_{II} и Δq_{III} . Известно, что если некоторые неоднородности структуры обнаруживают фрактальную природу, то кривые рассеяния $I(q)$ должны уменьшаться по степенной функции с ростом q согласно уравнению (8) [37]: $I(q) \sim q^{-P}$, где $P = 6 - D_s$, а D_s – фрактальная размерность поверхности. Когда $D_s = 2$ [35, 36], это уравнение

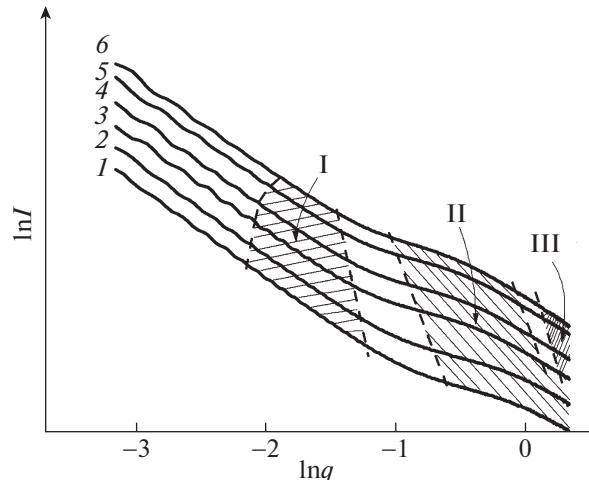


Рис. 11. Кривые малоуглового рассеяния в координатах Порода.

сводится к закону Порода: $I(q) \sim q^{-4}$. Графики интенсивности рассеяния $\ln I_I$ ($\ln q_I$) представлены прямыми линиями с наклоном P для области $I \sim 4$ (рис. 5). Это свидетельствует о том, что поверхности наносфер образцов 1–6 достаточно гладкие.

Область II на рис. 11 представлена кривыми $\ln I_{II}$ ($\ln q_{II}$), которые описываются полиномом второго порядка. Возможно, процессы, происходящие на стадии формирования субглобул, носят сложный (бимодальный) характер.

Для образцов 3–6 появляется область III, размер которой постепенно увеличивается. Этот фрагмент можно описать полиномом любого порядка. Если считать его линейной функцией, то ее наклон изменяется в пределах от 3.5 до 3.8, подтверждая, что поверхность зерен постепенно становится более гладкой при переходе от образца 3 к образцу 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выявлено, что внешняя структура наносфер кремнезема предполагает сложное внутреннее строение, наносфера состоит из одного или двух видов частиц, молярное соотношение вода/ТЭОС в исходной смеси сильно влияет на размеры и количества частиц, образующих наносферы, а также на их дисперсию. Предложены три оригинальных методики для оценки размеров и количеств частиц в системе.

Авторы выражают благодарность В.В. Волкову и С.В. Амарантову (Институт кристаллографии, Москва) за помощь в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yi Jian Wong, Liangfang Zhu, Wei Shan Teo et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 11422. <https://doi.org/10.1021/ja203316q>
2. *Pariente J.A., Blanco A., Lopez C.* // Nanophotonics. 2022. V. 11 (14). P. 3257. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2022-0127>
3. *Ghimire P.P., Jaroniec M.* // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 584. P. 838. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.014>
4. *Cai Z., Li Z., Ravaine S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 5898. <https://doi.org/10.1039/D0CS00706D>
5. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. P. 95. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
6. *Lee K., Look J.-L., Harris M.T., McCormick A.V.* // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 194. P. 78. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5089>
7. *Wang X.D., Shen Z.X., Sang T. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 341 (1). P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.018>
8. *Giesche H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1994. V. 14 (3). P. 205. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90088-4)
9. *Giesche H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1994. V. 14 (3). P. 189. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90088-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90088-4)
10. *Matsoukas T., Gulari E.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 132 (13). P. 13. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90210-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90210-5)
11. *Green D.L., Lin J.S., Lam Y.-F. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 266 (2). P. 346. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00610-6](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00610-6)
12. *Bogush G.H., Zukoski C.F.* // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 142 (1). P. 1. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90030-C](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90030-C)
13. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science. San Diego: Academic Press, 1990. <https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>
14. *Nozawa K., Gailhanou H., Raison L. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21 (4). P. 1516. <https://doi.org/10.1021/la048569r>
15. *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emelchenko G.A.* // Phys. Solid State. 2011. V. 53 (6). P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S1063783411060229>
16. *Vacassy R., Flatt R.J., Hofmann H. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 227. P. 302. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6860>
17. *Matsoukas T., Gulari E.* // J. Colloid Interface Sci. 1988. 124 (1). P. 252. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90346-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90346-3)
18. *Carcouët C.C.M.C., van de Put M.W.P., Mezari B. et al.* // Nano Lett. 2014. 14 (3). P. 433. <https://doi.org/10.1021/nl404550d>
19. *Han Y., Lu Z., Teng Z. et al.* // Langmuir. 2017. V. 33 (23). P. 5879. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01140>
20. *Witten T.A., Sander L.M.* // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1400. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>
21. *Fouilloux S., Désert A., Taché O. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 346 (1). P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.052>
22. *LaMer V.K., Dinegar R.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72 (11). P. 4847. <https://doi.org/10.1021/ja01167a00>
23. *LaMer V.K.* // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 1270. <https://doi.org/10.1021/ie50510a027>
24. *Witten T.A., Sander L.M.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 27 (9). P. 5686. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5686>
25. *Brinker C.J.* // J. Non-Crystalline Solids. 1988. V. 100. P. 31. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1)
26. *Verwey E.J.W.* // J. Phys. Colloid Chem. 1947. V. 51 (3). P. 631. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>
27. *Kim S., Zukoski C.F.* // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 139 (1). P. 198. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90457-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90457-Y)
28. *Yurasova I.I., Yurasov N.I., Galkin N.K. et al.* // Russ J. Gen. Chem. 2022. V. 92 (10). P. 2005. <https://doi.org/10.1134/S1070363222100140>
29. *Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2019. V. 945. P. 162616. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162616>
30. *Peters G.S., Gaponov Y.A., Konarev P.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2022. V. 1025. P. 166170. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.166170>
31. *Huang T.C., Toraya H., Blanton T.N., Wu Y.* // J. Appl. Cryst. 1993. V. 26. P. 180. <https://doi.org/10.1107/S0021889892009762>
32. *Masalov V.M., Kudrenko E.A., Grigoryeva N.A. et al.* // Nano. 2013. V. 8. P. 1350036. <https://doi.org/10.1142/S1793292013500367>
33. *Feigin L.A., Svergun D.I.* // Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New York: Plenum Press, 1987.
34. *Yurasova I.I., Yurasov N.I., Plokikh A.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95 (6). P. 1207. <https://doi.org/10.1134/S0036024421060297>
35. *Porod G.* // Kolloid. Z. 1951. B. 124. S. 83. <https://doi.org/10.1007/BF01512792>
36. *Porod G.* // Kolloid. Z. 1952. V. 125. P. 51. <https://doi.org/10.1007/BF01519615>
37. *Bale H.D., Schmidt P.W.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53 (6). P. 596. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.596>