

УДК 541.183; 666.11.02

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Ф. М. Алиев, К. С. Поживилко

Методами малоугловой рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии исследованы пористые стекла с различным размером пор и их объемной долей. Определены объемные доли пор, средние линейные размеры фазовых областей, удельные площади поверхности раздела фаз, функции распределения объемов рассеивающих элементов по их радиусам инерции. Найдено, что в исследованных образцах имеется корреляция в расположении их структурных элементов с характерным размером, который определяется по положению максимума на кривой рассеяния. Предложена структурная модель пористых стекол.

В последнее время достигнуты определенные успехи в создании и исследовании физических свойств композиционных материалов на основе пористых кварцевых стекол [1-5] и показана перспективность их применения для создания лазеров [5, 6], лазерных преобразователей [7], газоанализаторов [8], устройств отображения информации [9]. Для количественного описания и физической интерпретации явлений, протекающих в таких стеклах, необходима количественная информация об их структурных характеристиках. Таковыми являются: объемные доли пор и твердой фазы матрицы ω_1 и ω_2 , удельная площадь поверхности раздела фаз S/V , усредненные размеры фазовых областей $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ (рис. 1, а). $f(R_g) = n(R_g) V(R_g)$ — функция распределения объемов рассеивающих элементов по их радиусам инерции R_g (здесь $n(R_g)$ — число рассеивающих элементов структуры; $V(R_g) = kR_g^3$ — объем одного элемента; k — коэффициент, зависящий от формы элемента; R_{gm} — радиус инерции, соответствующий максимуму функции распределения $f(R_g)$). Именно эти характеристики определяют особенности флуоресценции и межмолекулярного энергетического обмена красителя в порах [2], особенности структурообразования [2, 3] и фазовых переходов в порах [4], повышенную термостойкость оптически прозрачных композиций полимер-пористое стекло [10], а также лазерное управление диффузией атомов и молекул через пористые мембраны [11, 12].

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния, дополненный электронной микроскопией, позволяет определить все перечисленные выше структурные характеристики пористых сред и тем самым дает их полное количественное описание. Сочетание этих методов позволяет более адекватно по сравнению с адсорбционными методами судить не только о параметрах, описывающих пористость, но и в первую очередь о структуре исследуемых объектов в целом. Высокая плотность упаковки областей неоднородности в пористых стеклах и сам механизм их фазового разделения могут служить причиной упорядоченности в расположении неоднородностей и приводить к возникновению модулированной структуры. В этом случае методы малоугловой дифрактометрии и электронной микроскопии явля-

ются фактически единственными прямыми методами исследования структурной упорядоченности. Отметим, что ранее эффективность метода малоуглового рассеяния для исследования структуры неорганических стекол показана в работах Порай-Кошица с сотрудниками (см., например, [13] и цитированную там литературу).

В настоящей работе методами малоугловой дифрактометрии и электронной микроскопии исследовано пять образцов: исходные непористые

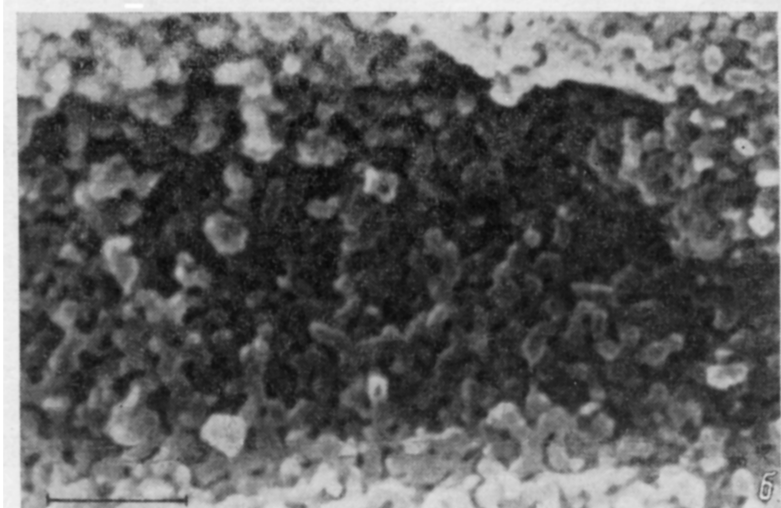
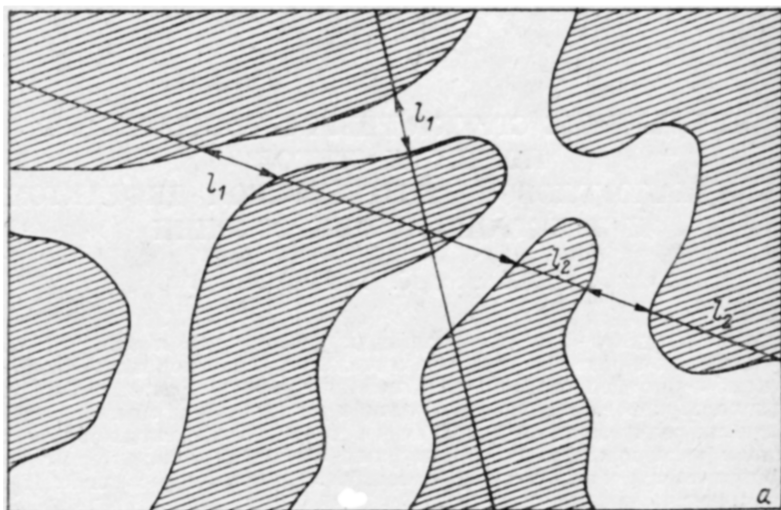


Рис. 1. Линейные размеры фазовых областей в двухфазной системе: l_1 — пор, l_2 — скелета матрицы (а). Электронная микрофотография ШПС ($\times 20\ 000$) (б).

стекла (СТ-1, СТ-2), полученные из них мелкопористые [1, 11] (МПС) и широкопористые [3, 10] (ШПС), на которых были проведены исследования в [1-12]. Пятый образец НПС — пористое стекло с нерасширенными порами — получали из СТ-2, но он в отличие от ШПС не подвергался дополнительной обработке в растворе КОН, что должно привести к уменьшению объемной доли и размера пор по сравнению с ШПС. Истинная плотность d_i исследованных образцов равна 2.26 . . 2.28 г/см³. Все исследованные образцы методами, использованными в настоящей работе, до последнего времени не изучались.

Измерения проводили на малоугловой камере Кратки [14] в угловом интервале от $1.5'$ до $120'$ на длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (CuK_α -линия), что соответствует диапазону характерных размеров $D_{\text{Бр}}$, рассчитываемых по формуле Брегга—Вульфа от 3500 до 40 \AA . В качестве монохроматора использовался никелевый фильтр. Порог накопления сигнала в каждой точке выбирался так, чтобы погрешность измерений интенсивности не превосходила 2% . Съемка рентгенограмм проведена при следующих параметрах камеры: ширина входной щели 20 мкм , размеры щели детектора $40 \text{ мкм} \times 8 \text{ мм}$, расстояние образец—приемник $a = 20 \text{ см}$. Эти параметры обеспечивают угловое разрешение не хуже чем 0.006° . Коллимационный пересчет на точечный источник не производился. Интенсивность первичного пучка P_0 определена методом,

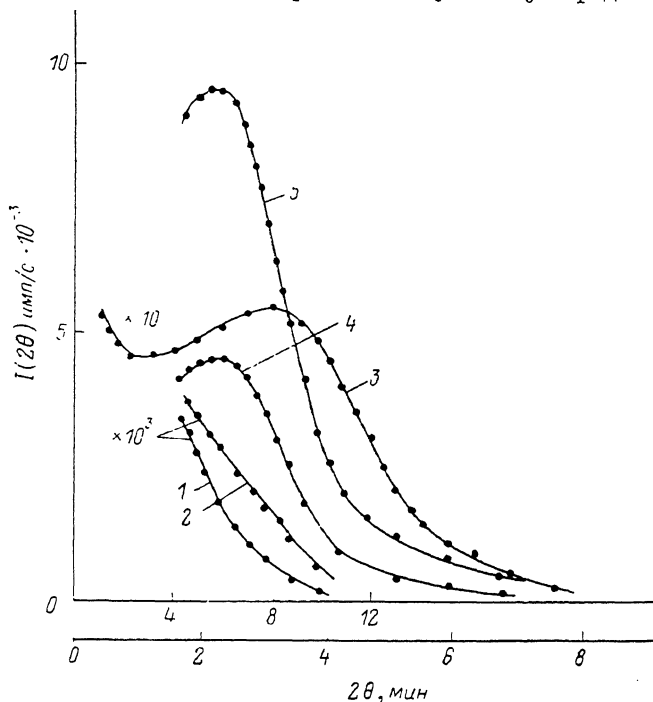


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы.

1 — СТ-1, 2 — СТ-2, 3 — МПС (на оси абсцисс — верхняя шкала), 4 — НПС, 5 — ШПС.

предложенным в работе [15]. Управление и контроль за процессом съемки рентгенограмм, сбор данных и их обработка осуществлялись с помощью ЭВМ.

Электронные микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOLS. На рис. 1, б представлена типичная микрофотография для ШПС.

Рентгенограммы исследованных образцов приведены на рис. 2. Для непористых стекол (кривые 1, 2) интенсивность монотонно убывает во всем интервале углов, что указывает на отсутствие крупномасштабного (с размером больше 40 \AA) порядка в их строении. Для всех пористых образцов (кривые 3—5) наблюдается сильное, на два-три порядка большее по сравнению с непористыми образцами, рассеяние, и рентгенограммы для этих образцов имеют размытые максимумы при различных углах рассеяния. Наблюдаемые на рентгенограммах 3—5 размытые максимумы свидетельствуют о наличии некоторого преимущественного размера в структуре исследованных образцов, значение которого может быть вычислено по формуле Брегга—Вульфа: $D_{\text{Бр}} = \lambda / \sin 2\theta$, где 2θ — угол рассеяния. Соответствующие значения $D_{\text{Бр}}$ приведены в таблице.

Исследованные образцы, объемные доли пор ω_1 ,
удельные поверхности раздела фаз S/V ,
средние размеры фазовых областей $\langle l_1 \rangle$ (пор) и $\langle l_2 \rangle$ (скелета матрицы),
радиусы инерции R_{gm} , соответствующие максимуму функции распределения,
и величины брэгговского периода D_{Br}

Образец	ω_1	$S/V, \frac{M^2}{CM^3}$	$\langle l_1 \rangle, \text{Å}$	$\langle l_2 \rangle, \text{Å}$	$R_{gm}, \text{Å}$	$D_{Br}, \text{Å}$
СТ-1	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
СТ-2	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
МПС	0.26	87	120	340	100	400
НПС	0.26	15	690	1970	550	2300
ШПС	0.4	20	800	1200	550	2300

Для вычисления основных структурных характеристик по экспериментальным рентгенограммам использованы следующие соотношения (1)—(3) из теории Порода [16], справедливые для рассеяния идеальной двухфазной системой:

$$Q = \omega_1 \omega_2 i_e (\rho_{s1} - \rho_{s2})^2 \cdot 2\pi \lambda D_R, \quad (1)$$

где i_e — сечение рассеяния электрона, D_R — толщина рассеивающего слоя, $\rho_{s1} - \rho_{s2}$ — разность электронных плотностей фаз. Электронная

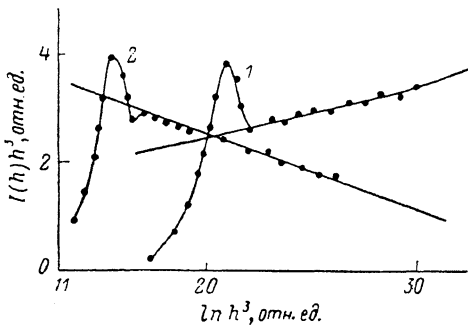


Рис. 3. Построение по Породу: 1 — МПС, 2 — ШПС.

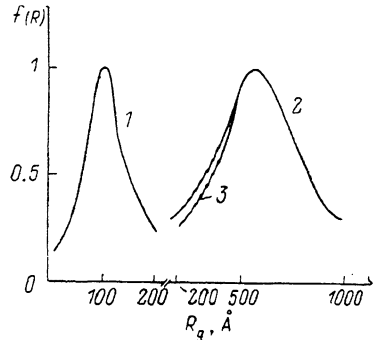


Рис. 4. Функция распределения объемов рассеивающих элементов по радиусам инерции: 1 — МПС, 2 — ШПС, 3 — НПС.

плотность ρ_s определена как $\rho_s = N_A d_i \left(\sum_j N_j / \sum_j M_j \right)$, где $\sum_j M_j$ и $\sum_j N_j$ — суммы атомных весов и номеров элементов, N_A — число Авогадро. Инвариант Порода Q определяется по экспериментальной зависимости $I_{\text{вхп}}(h)$, где $h = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ — модуль волнового вектора рассеяния, численным интегрированием соотношения

$$Q = \int_0^{\infty} I(h) |h| dh,$$

причем $I(h)$ вычислено в абсолютных единицах по формуле $I(h) = I_{\text{вхп}}(h) a / S_{\text{щ}} P_0$, $S_{\text{щ}}$ — площадь щели детектора.

Удельная поверхность раздела фаз S/V для двухфазной системы определяется соотношением

$$S/V = 4\omega_1 (1 - \omega_1) \lim_{h \rightarrow \infty} [I(h) h^3] / Q, \quad (2)$$

значения $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ равны

$$\langle l_1 \rangle = \frac{4V}{S} \omega_1, \quad \langle l_2 \rangle = \frac{4V}{S} \omega_2. \quad (3)$$

В качестве универсальной характеристики характерного размера рассеивающих элементов можно принять их радиус инерции R_g . В этом случае функция распределения $f(R_g)$ может быть рассчитана по методу, предложенному в [17].

В случае рассеяния идеальной двухфазной системой (постоянство электронной плотности в пределах каждой фазы и скачкообразное ее изменение на границе раздела фаз) теория Порода [16] предсказывает убывание интенсивности рассеянного излучения при увеличении h $I(h) = C_1/h^3$ (в случае бесконечной щели) начиная с некоторых значений h . Отклонение свойств исследуемых структур от идеальной модели двухфазной системы приводит к искажению этой зависимости, которое в данном случае может быть учтено введением коэффициента C_2 [18]; тогда $I(h) = C_2 + C_1/h^3$ и разность $I(h) - C_2$ соответствует «неискаженной» кривой рассеяния, фигурирующей в формулах (1) и (2). Наиболее простым и надежным способом [18] определения C_2 , т. е. нахождения «неискаженной» кривой, является построение графика зависимости $I(h) \cdot h^3$ от h^3 . Такое построение приведено на рис. 3 (на оси абсцисс масштаб логарифмический) для МПС и ШПС. Из рис. 3 видно, что при значениях $h_1 > 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ и $h_2 > 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ зависимости $I(h) \cdot h^3$ от h^3 могут быть аппроксимированы по методу наименьших квадратов прямыми и наклон этих прямых дает значение коэффициента C_2 .

Величины ω_1 , S/V , $\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$, рассчитанные по формулам (1)–(3), и значения радиусов инерции R_{gm} , соответствующих максимуму функции распределения $f(R_g)$, приведены в таблице, а функции распределения — на рис. 4.

Используя значения R_{gm} , D_{Br} , $\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$ для МПС (см. таблицу) и полагая форму структурных элементов сферической, можно представить реальную структуру МПС моделью (рис. 5), состоящей из непересекающихся сфер двух видов, одни из которых с радиусом R_1 представляют собой поры, а другие с радиусом R_2 — элементы скелета матрицы (для сферы $R = 3/4 \langle l \rangle$ [16]). Величину D_{Br} можно приписать расстоянию между центрами сфер, представляющих поры. Несоответствие R_{gm} и диаметра модельной поры D можно связать с наличием горловин, близких по форме к цилиндру с длиной $L = D_{Br} - 2R_1$ и с диаметром, равным $R_1/2$. Тогда радиус инерции R_{gm} будет соответствовать эллипсоиду вращения с полуосями, равными 200 и 50 \AA , включающему в себя две сферы и горловину (рис. 5, штриховая линия). Общий вид $f(R_g)$ и положение ее максимума не связаны со степенью анизотрии рассеивающих элементов и определяются только морфологией системы. Используя предложенную модель, можно оценить средний радиус микропор в МПС в 90 \AA . Расчет объемной доли пор и их удельной поверхности для предложенной модели МПС (рис. 5) дает $\omega_1 \approx 0.25$, $S/V \approx 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, что согласуется с экспериментальными значениями.

Из сравнения рентгенограмм 4, 5 видно, что интенсивности для образцов ШПС и НПС отличаются приблизительно вдвое, а координаты максимумов и форма кривых рассеяния существенно не изменяются. Равенство значений D_{Br} в этом случае можно связать с сохранением характерного размера в построении скелета матрицы (его твердой фазы), а увеличение интенсивности пика для ШПС — с увеличением количества элементов структуры, содержащих этот размер.

Для ШПС в отличие от МПС более адекватной является глобулярная

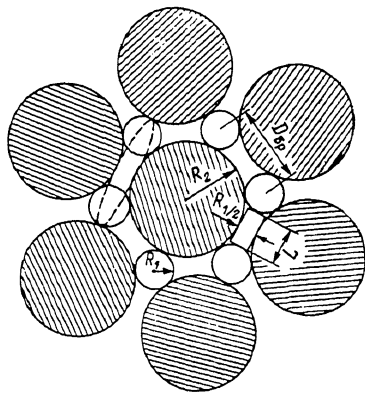


Рис. 5. Сферическая модель МПС.

D_{Br} — расстояние между порами, R_1 — радиус поры, R_2 — радиус элемента скелета, L — длина горловины.

модель [19], что следует из рис. 1, б. Аналогичный вывод справедлив и для НПС. Выбор такой модели позволяет связать функцию распределения $f(R_g)$ для ШПС и НПС с глобулами.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Альтшулер Г. Б., Баханов В. А., Дульнева Е. Г. и др.* Опт. и спектр., 1983, т. 55, № 2, с. 369—374.
- [2] *Земский В. И., Колесников Ю. Л., Сечкарев А. В.* Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, № 13, с. 781—786.
- [3] *Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Мешковский И. К.* Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 16, с. 1003—1006.
- [4] *Алиев Ф. М.* Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 6, с. 254—256.
- [5] *Земский В. И., Колесников Ю. Л., Мешковский И. К.* Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 6, с. 331—335.
- [6] *Дульнев Г. Н., Земский В. И., Крынецкий Б. Б. и др.* Изв. АН СССР, 1979, т. 43, № 2, с. 237—238.
- [7] *Еременко А. С., Земский В. И., Колесников Ю. Л. и др.* Опт. и спектр., 1986, т. 61, № 5, с. 1114—1117.
- [8] *Мешковский И. К., Новиков А. Ф., Шавкунова В. А.* Ж. аналит. химии, 1985, т. 40, № 9, с. 1630—1633.
- [9] *Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Дульнев Г. Н. и др.* ДАН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 598—600.
- [10] *Алиев Ф. М., Замойская Л. В., Зарубин А. Б. и др.* Высокомолек. соед. Б., 1986, т. 28, № 10, с. 760—762.
- [11] *Карлов Н. В., Мешковский И. К., Петров Р. П. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, № 1, с. 48—52.
- [12] *Орлов А. Н., Петров Р. П., Петров Ю. Н.* ЖТФ, 1983, т. 53, № 5, с. 883—887.
- [13] *Голубков В. В., Титов А. П., Василевская Т. Н., Порай-Кошиц Е. А.* Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 6, с. 633—642.
- [14] *Kratky O., Stabinger H.* Coll. and Polim. Sci., 1984, N 262, p. 1—16.
- [15] *Kratky O.* Macromol. Chem., 1978, vol. 179, N 6, p. 1655—1659.
- [16] *Small-angle X-ray scattering* / Ed. O. Glatter, O. Kratky. N. Y.: Acad. Press, 1982, p. 15—52.
- [17] *Плавник Г. М.* Кристаллография, 1985, т. 30, № 6, с. 1064—1071.
- [18] *Rulland W. J.* Appl. Cryst., 1971, vol. 4, N 1, p. 70—77.
- [19] *Хейфец Л. И., Неймарк А. В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982, с. 319.

Ленинградский институт
точной механики и оптики
Ленинград

Поступило в Редакцию
16 февраля 1988 г.