

## Синтез и исследование наноструктур на основе асбестов, кремнезёмов и боратных стекол с включением 2-метилбензимидазола в систему нанотрубок или нанопор

© Е.В. Балашова, А.А. Левин, С.И. Павлов, В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, А.В. Фокин, А.Н. Старухин, Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Б.Б. Кричевцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 31 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Приводятся результаты исследования органических наноструктур, полученных введением гетероциклических молекул 2-метилбензимидазола (МБИ) в нанопоры боросиликатных стекол и нанотрубки мезопористого кремнезёма и хризотил-асбеста. Изучение наноструктур проведено с помощью рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии инфракрасного поглощения, фотолюминесценции и диэлектрической спектроскопии.

**Ключевые слова:** органические наноструктуры, XRD, FTIR, фотолюминесценция, диэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56728.4993k

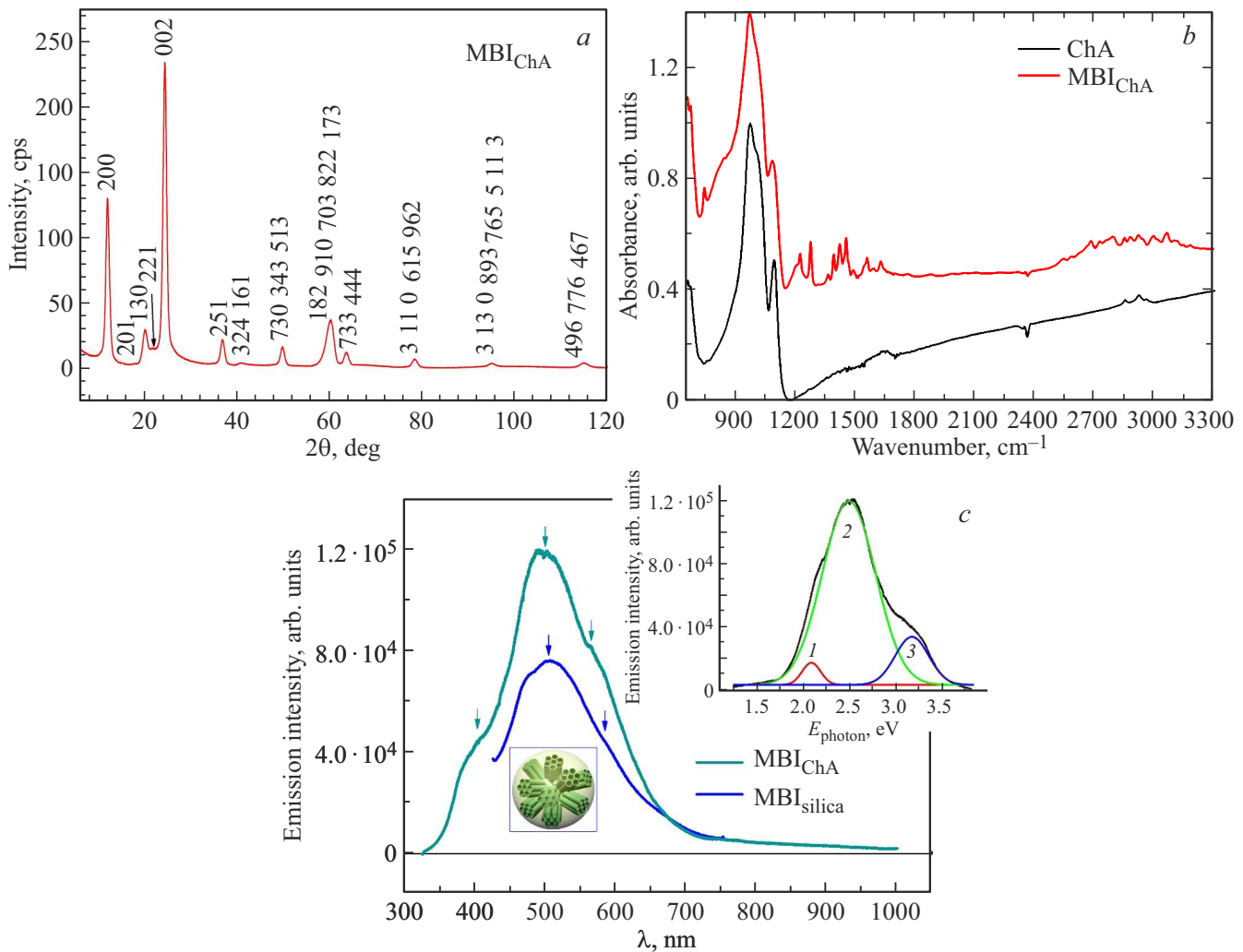
Наносистемы, образованные путем введения заполнителя, обладающего магнитными, сегнетоэлектрическими или сверхпроводящими свойствами, в матрицы, структура которых имеет наноразмерные пустоты (нанопоры или нанотрубки), вызывает большой интерес. Примерами таких матриц могут служить нанопористые боросиликатные стекла, хризотил-асбест (ChA), мезопористый кремнезём [1]. Особый интерес вызывают наносистемы, образованные органическими заполнителями, которые могут обладать сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [2]. Представленная работа посвящена изучению органических наноструктур, полученных введением гетероциклических молекул 2-метилбензимидазола  $C_8H_8N_2$  (МБИ) в пористые стекла, ChA и кремнезём. Кристаллы МБИ обладают сегнетоэлектрическими свойствами выше комнатной температуры [3]. Поскольку поры стекол, кремнезёма и трубки ChA имеют нанометровые размеры, представляет интерес исследовать образование в таких матрицах нанокристаллитов МБИ, изучить параметры их элементарной ячейки, характеристики микроструктуры, а также спектры инфракрасного поглощения, фотолюминесценции (PL) и диэлектрические свойства.

Введение молекул МБИ в поры стекол с размерами пор  $\sim 7$  nm (МБИ7) и нанотрубки ChA (МБИ<sub>ChA</sub>) осуществлялось из расплава или газовой фазы МБИ. Сферические частицы кремнезёма были синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей порообразующее вещество — цетилтриметиламмония бромид [4]. Средний размер полученных частиц составил  $510 \pm 30$  nm, размер пор  $3.1 \pm 0.2$  nm. (вставка на рис. 1, c). МБИ в поры кремнезёма вводился методом капиллярной пропитки из

спиртового раствора. Образцы МБИ7 и МБИ<sub>ChA</sub> представляли собой пластинки размерами  $\sim 5 \times 5 \times 0.5$  mm<sup>3</sup>, а МБИ<sub>silica</sub> — порошок из частиц мезопористого кремния. Поры в МБИ7 расположены неупорядоченно, а нанотрубки МБИ<sub>ChA</sub> ориентированы параллельно поверхности пластинки. Диаметры пор и нанотрубок оценивались методами ртутной порометрии и газовой адсорбции. Степень заполнения пор (нанотрубок) образцов определялась по изменению веса матрицы и составила  $\sim 80\%$  в случае МБИ<sub>ChA</sub> и МБИ7 и  $\sim 20\%$  в случае МБИ<sub>silica</sub>.

Полученные образцы измерялись методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS, Германия). Ссылки на программы (Celsiz, SizeCr, TOPAS (версия 5), RietEsd), использованные для определения параметров элементарной ячейки, размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (кристаллитов) и микродеформаций в них графическими методами Размер кристаллита — Микродеформация (SSP) и Вильямсона–Холла (WHP), а также для Ритвельдовского количественного анализа, приведены в [5].

Для измерения спектров инфракрасного поглощения (FTIR) в диапазоне  $\nu = 650 - 5000$  cm<sup>-1</sup> использовался ИК-Фурье — спектрофотометр IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония). Измерения фотолюминесценции (PL) проводились на спектрометре LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, Лилль, Франция). Для возбуждения люминесценции использовалось лазерное излучение с длинами волн  $\lambda = 325$  nm ( $E_{\text{photon}} = 3.814$  eV) или 405 nm ( $E_{\text{photon}} = 3.061$  eV). Измерения емкости и диэлектрических потерь проводились в диапазоне частот ( $25 - 1 \cdot 10^6$ ) Hz с помощью LCR-метра E7-20 (МНИПИ, Минск, Беларусь).



**Рис. 1.** (a) Дифрактограмма наноструктуры  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$ . Указаны индексы Миллера  $hkl$  наблюдаемых рефлексов кристаллической фазы МБИ. (b) ИК-спектры поглощения образца асбеста и  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$ . Для наглядности спектры сдвинуты по вертикали. (c) Спектры PL МБИ в ChA ( $\text{MBI}_{\text{ChA}}$ ) при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$  и в кремнеземе ( $\text{MBI}_{\text{silica}}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ ). На вставке слева представлена схема расположения нанопор в микрочастице кремнезема, на вставке справа — разложение спектра  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$  на три гауссовские компоненты.

## 1. МБИ в хризотиле асбесте и кремнеземе

Волокна ChA ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ) образуют гексагональную плотную упаковку. Стенки трубок состоят из примерно 20 двойных ленточных слоев, которые закручиваются в трубки с внутренним диаметром  $\sim 2\text{--}8 \text{ nm}$  и наружным  $\sim 20\text{--}40 \text{ nm}$  [1]. На рис. 1, a представлена рентгеновская дифрактограмма  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$ , измеренная от наибольшей грани пластинки, когда рассеяние рентгеновских лучей происходит перпендикулярно нанотрубкам. Рентгенофазовый анализ показал, что все наблюдаемые рефлексы относятся к МБИ фазе ( $a = 13.950(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.145(11) \text{ \AA}$  согласно вычислению с помощью программы Celsiz), рефлексов ChA не наблюдалось. Оценка размеров кристаллитов по полуширинам (FWHM) ре-

флексов с углами Брэгга до 38 градусов в приближении нулевой микродеформации ( $\epsilon_s = 0$ ) по уравнению Шеррера (с коэффициентом  $K_{\text{Sherrer}} = 0.94$ ), дает средний размер кристаллитов  $D \sim 9.1(9) \text{ nm}$ , что удовлетворительно соответствует внутреннему диаметру нанотрубок ChA.

Присутствие МБИ в структуре  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$  подтверждается спектрами FTIR (рис. 1, b, табл. 1). Кроме пиков ChA в ИК-спектре  $\text{MBI}_{\text{ChA}}$  наблюдаются пики в диапазонах  $1150\text{--}1750 \text{ cm}^{-1}$  и  $2500\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ , связанные с колебаниями в молекулах МБИ [6].

Фотолюминесценция „чистого“ ChA весьма слаба. Введение МБИ в ChA сопровождается появлением яркой люминесценции (рис. 1, c). Основной вклад в спектр PL дают полосы с энергиями  $E_{\text{photon}} = 2.08, 2.48$  и  $3.16 \text{ eV}$ . Аналогичная структура наблюдается и в спектре излучения МБИ, введенного в нанопоры мезопо-

**Таблица 1.** Положение пиков поглощения МВИ в спектрах FTIR образца МВИ<sub>ChA</sub>. Во втором столбце показана интерпретация линий МВИ [6]. Сокращения:  $\Gamma$  — внеплоскостной изгиб,  $\delta$  — плоскостной изгиб,  $\nu$  — растяжение (валентные колебания), М — метильная группа.

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Интерпретация на основе литературных данных [6]
1219	$\delta\text{CCH}+\nu\text{CN}+\nu\text{CC}$
1271	$\nu\text{CN}+\nu\text{CC}+\delta\text{CCH}$
1360	$\nu\text{CCH}+\nu\text{CN}$
1389	$\nu\text{CC}+\nu\text{CN}+\text{M}\delta\text{CH}_2$
1418	$\text{M}\delta\text{CH}_2+\delta\text{CCH}$
1448	$\delta\text{CCH}+\nu\text{CC}$
1485	$\text{M}\delta\text{CH}_2+\text{ГCCCN}+\delta\text{CCH}$
1555	$\nu\text{CN}+\nu\text{CC}$
1624	$\nu\text{CC}+\nu\text{CN}$

ристого кремнезема (рис. 1, *c*). Отметим, что на XRD дифрактограмме МВИ<sub>silica</sub> отсутствуют рефлексы МВИ, поскольку образующиеся кристаллиты МВИ слишком малы ( $\lesssim 2$  nm). В этих условиях существенны данные оптической спектроскопии: наблюдение в МВИ<sub>silica</sub> PL-спектра, подобного МВИ<sub>ChA</sub>, доказывает вхождение МВИ в поры частиц мезопористого кремнезема. Отметим, что близкие по энергии полосы наблюдались и в спектрах PL кристаллов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -глицина, а также триглицинсульфата, допированных кроконовой кислотой [7,8]. Плоские циклические молекулы кроконовой кислоты (CA),  $\text{C}_5\text{O}_5\text{N}_2$ , попадая в поры кристаллов образуют водородные связи типа  $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$  и  $\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$ , которые, могут вызывать появление сильной PL. Плоские гетероциклические молекулы МВИ ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ ) имеют в имидазольном кольце два атома азота. Присутствующие в ChA и мезопористом кремнеземе гидроксильные группы также могут образовывать с МВИ водородные связи типа  $\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$ . Изучение влияния указанных водородных связей на PL представляет несомненный интерес.

## 2. МВИ в боросиликатном стекле

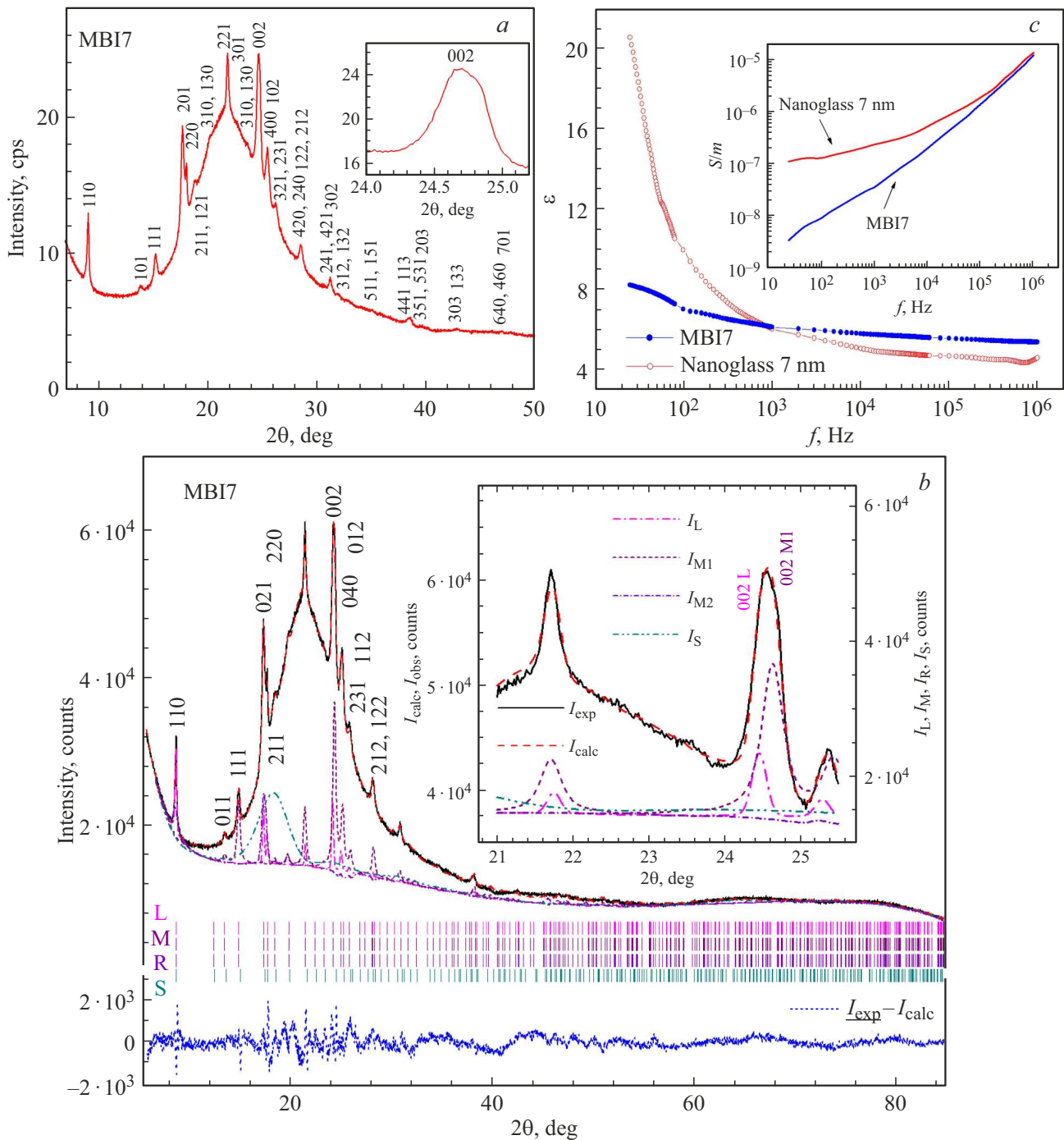
На рис. 2, *a* представлена рентгеновская дифрактограмма образца МВИ7. Рентгенофазовый анализ показал, что все наблюдаемые рефлексы могут быть отнесены к МВИ (рис. 2, *a*). Анализ профилей рефлексов свидетельствует о том, что ширина рефлексов может сильно различаться, некоторые рефлексы даже раздваиваются. Этот факт свидетельствует о присутствии в образцах нанокристаллитов, относящихся к одной кристаллической фазе (МВИ), но имеющих разные размеры и харак-

теризуемых несколько разными величинами параметров элементарной ячейки.

Для образца МВИ7 экспериментальные данные описываются в модели четырех фаз МВИ (МВИ<sub>large</sub>, МВИ<sub>mean1</sub>, МВИ<sub>mean2</sub> и МВИ<sub>small</sub>) с различными размерами кристаллитов и, соответственно, разной характерной величиной FWHM рефлексов этих фаз. Результаты Ритвельдовской подгонки (программой TOPAS) дифрактограмм МВИ7 представлены на рис. 2, *b* и в табл. 2. В структуре МВИ7 присутствуют фазы с размерами кристаллитов  $D = 61(3)$  nm (МВИ<sub>large</sub>),  $D = 28(1)$  nm (МВИ<sub>mean1</sub>) и  $D = 17(1)$  nm (МВИ<sub>mean2</sub>). Также присутствует фаза МВИ<sub>small</sub> с размерами кристаллитов  $D = 2.7(1)$  nm, меньшими, чем размеры пор  $\sim 7$  nm. Учет этой фазы приводит к существенному снижению факторов расходимости (весовой профильный фактор  $R_{wp} = 1.64\%$  и весовой профильный фактор с вычитанием вклада фона  $cR_{wp} = 13.02\%$ ) по сравнению с моделью без учета МВИ<sub>small</sub> ( $R_{wp} = 2.53\%$  и  $cR_{wp} = 30.40\%$ ), что подтверждает наличие фазы МВИ<sub>small</sub>. Размеры кристаллитов, полученные в Ритвельдовской подгонке, хорошо совпадают с результатами, полученными с помощью программ SizeCr и графическими методами SSP и Вильямсона–Холла (WHP).

Таким образом, в системе МВИ7 имеется очень небольшое количество ( $\sim 0.8$  wt.%) кристаллитов фазы МВИ<sub>large</sub> ( $D \sim 61$  nm). Две фазы со средними размерами кристаллитов  $\sim 28$  nm (фаза МВИ<sub>mean1</sub>) и  $\sim 17$  nm (фаза МВИ<sub>mean2</sub>) занимают в сумме  $\sim 15.41$  wt.%. Наибольший объем  $\sim 83.79$  wt.% занимают кристаллиты размерами  $\sim 2.7$  nm (табл. 2). Фазы МВИ с размерами больше диаметра пор стекла формируются, по-видимому, на участках пор, идущих непараллельно поверхности образца МВИ7.

На рис. 2, *c* показаны зависимости эффективной диэлектрической проницаемости боратного стекла без включения (nanoglass) и с включением МВИ (МВИ7). Введение МВИ приводит к увеличению эффективной диэлектрической проницаемости на высоких частотах из-за более высокой диэлектрической проницаемости МВИ ( $\epsilon \cong 8-10$ ) по сравнению со стеклом. Однако, на низких частотах более высокое  $\epsilon$  наблюдается в „чистых“ наноструктурах, без включения МВИ. Это может быть связано с присутствием в нанопорах различных молекул, адсорбированных из воздуха. Частотные зависимости проводимости (вставка на рис. 2, *c*) показывают, что эти молекулы определяют проводимость по постоянному току  $\sigma \approx 8 \cdot 10^{-8}$  S/m. В тоже время, включение диэлектрика МВИ в нанопоры значительно уменьшает проводимость наноструктуры на низких частотах. Частотные зависимости проводимости в области высоких частот обычно описываются степенной зависимостью  $\sigma_{AC} \sim \omega^s$  ( $s \leq 1$ ). Для наноструктур МВИ наблюдается показатель степени  $s \cong 0.92$ . Уменьшение  $s < 1$  может быть связано с проявлением специфического механизма прыжковой проводимости [9] или с проявлением размерного эффекта.



**Рис. 2.** (a) Рентгеновская дифрактограмма образца MBI7. Показаны индексы Миллера  $hkl$  наблюдаемых рентгеновских рефлексов. Вставка иллюстрирует уширение рефлекса 002. (b) Результаты ритвельдовской подгонки дифрактограммы MBI7 в рамках модели четырех фаз MBI (L (MBI<sub>large</sub>), M1 (MBI<sub>can1</sub>), M2 (MBI<sub>mean2</sub>) и S (MBI<sub>small</sub>)) с разным размером кристаллитов, характеризующихся несколько отличающимися параметрами элементарной ячейки и разными направлениями преимущественной ориентации. Показаны индексы Миллера  $hkl$  избранных наблюдаемых рентгеновских рефлексов. Вставка иллюстрирует вклад различных фаз в суммарный наблюдаемый рефлекс 002. (c) Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в пористой матрице боратного стекла (nanoglass 7 nm) и в пористой матрице стекла с включением MBI (MBI7). На вставке показаны частотные зависимости проводимости  $S/m$  для тех же образцов.

В отличие от образцов на основе ChA, введение MBI в пористое стекло не приводит к сильному увеличению PL, как это происходит в MBI<sub>ChA</sub>. При той же ин-

тенсивности возбуждающего света интенсивность PL в наностекле с наполнением MBI увеличивается примерно в 2–3 раза по сравнению с чистым стеклом.

**Таблица 2.** Результаты Ритвельдовского количественного анализа (координаты атомов кристаллических фаз не уточнялись) образца MBI7 и факторы согласия, характеризующие качество подгонки ( $R_B$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $cR_{wp}$  и  $cR_p$ )<sup>a</sup>

Crystalline Phase <sup>b</sup>	$a$ , Å $c$ , Å	$D$ , nm $\varepsilon_s$ , % <sup>c</sup>	$D^{SSP}$ , nm <sup>cd</sup> $\varepsilon_s^{SSP}$ , % <sup>cd</sup>	$Wt$ , wt.% $B_{iso}^{ovl}$ , Å <sup>-2e</sup>	$R_B$ , % $r^f$	$R_{wp}$ , % $R_p$ , % $m_{e.s.d.g}$	$R_{wp}$ , % $R_p$ , %
Model MBI <sub>large</sub> + MBI <sub>mean1</sub> + MBI <sub>mean2</sub> + MBI <sub>small</sub>							
MBI <sub>large</sub>	13.943(9) 7.272(3)	61(3) 0.014(6)	57(5) 0.06(12)	0.80(2) 1.0(4)	0.47 1.24(3)	1.63 1.27	13.02 16.15
MBI <sub>mean1</sub>	14.025(2) 7.221(1)	28.7(3) 0	31(3) 0	12.52(6) 4.3(6)	0.77 0.62(1)	5.83	
MBI <sub>mean2</sub>	14.014(17) 7.190(12)	17(1) 0	18(4) 0	9.71(17) 3.9(5)	1.26 0.21(1)		
MBI <sub>small</sub>	13.910(16) 7.176(34)	2.7(1) 0	— —	83.79(29) $B_{iso}^{ovl}$ MBI <sub>mean2</sub>	0.27 0.10(1)		

Примечание: <sup>a</sup> Фактор согласия Брэгга  $R_B$ , весовой профильный ( $R_{wp}$ ) и профильный ( $R_p$ ) факторы согласия и их аналоги  $cR_{wp}$  и  $cR_p$ , скорректированные на вклад фона.

<sup>b</sup> Пространственная группа фаз MBI —  $P4_2/n$  (86). Параметры элементарной ячейки согласно базе данных CCDC,  $a = 13.950(9)$  Å,  $c = 7.192(3)$  Å (код CCDC 1199885). При Ритвельдовском количественном анализе (при Ритвельдовской подгонке рентгеновской дифрактограммы) координаты атомов брались из CCDC 1199885 и не уточнялись.

<sup>c</sup> Микродеформация  $\varepsilon_s$  пересчитывалась как  $\varepsilon_s = 2 \cdot e_0 \cdot 100\%$  из параметра микродеформации  $e_0$ , полученного с помощью TOPAS.

<sup>d</sup> Показаны значения размеров средних кристаллитов  $D^{SSP}$  и микродеформаций  $\varepsilon_s^{SSP}$ , полученные методом SSP. Метод WHP дает близкие значения, но с большими оценочными стандартными отклонениями (e.s.d.s.).

<sup>e</sup> Изотропный температурный фактор атомов, общий для всех атомов структуры.

<sup>f</sup> Параметр March-Dollase предпочтительной ориентации кристаллитов вдоль [001], [012], [241] и [211] для MBI<sub>large</sub>, MBI<sub>mean1</sub>, MBI<sub>mean2</sub> и MBI<sub>small</sub> соответственно.

<sup>g</sup> e.s.d.s, показанные в табл. 2 в круглых скобках, скорректированы на занижение из-за сериальных корреляций путем умножения e.s.d.s, полученных при уточнении параметров в процессе Ритвельдовской подгонки, на коэффициент  $m_{e.s.d.}$ .

## Финансирование работы

Рентгенодифракционные исследования выполнены на оборудовании Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Yu.A. Kumzerov, S. Vakrushev. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ. (2004). V. VII. P. 811–849. <https://doi.org/10.1166/000000004323036991>.
- [2] D. Lombardo, L. Pasqua, S. Magazú. Materials **13**, 1048 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13051048>.
- [3] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura. Nature Commun. **3**, 1308 (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms2322>.
- [4] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. Nanotechnology **24**, 155601 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/15/155601.

- [5] E.V. Balashova, F.B. Svinarev, A.A. Zolotarev, A.A. Levin, P.N. Brunkov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, A.V. Redkov, G.A. Pankova, B.B. Krichevstov. Crystals **9**, 573 (2019). DOI: 10.3390/cryst9110573.
- [6] M.T. Güllüoğlu, M. Özdurana, M. Kurt, S. Kalaichelvan, N. Sundaraganesan. Spectrochimica A **76**, 107 (2010). DOI: 10.1016/j.saa.2010.02.032.
- [7] E. Balashova, A.A. Levin, V. Davydov, A. Smirnov, A. Starukhin, S. Pavlov, B. Krichevstov, A. Zolotarev, H. Zhang, F. Li, H. Ke. Crystals **12**, 5, 679 (2022). DOI: 10.3390/cryst12050679.
- [8] E. Balashova, A.A. Levin, V. Davydov, A. Smirnov, A. Starukhin, S. Pavlov, B. Krichevstov, A. Zolotarev, H. Zhang, F. Li, H. Ke. Crystals **12**, 10, 1342 (2022). DOI: 10.3390/cryst12101342.
- [9] G.E. Pike, Phys. Rev. B **6**, 1572 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.1572

Редактор К.В. Емцев