

УДК 666.1.001.5

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

**А. А. АЛЕКСЕЕНКО, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО,
О. А. ТИТЕНКОВ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Введение

На данный момент имеется достаточно много публикаций, посвященных как теоретическим основам оптических и нелинейно-оптических явлений, возникающих в твердых телах, структурированных наночастицами металлов [1], [2], так и существующим технологиям их получения [3]–[5]. Однако синтез радиационно-стойких материалов, не поддающихся деструкции при воздействии интенсивного лазерного излучения ($I > 10^{11}$ Вт/см²) в виде объемных монокристаллических оптически прозрачных матриц, содержащих отдельно локализованные наночастицы металлов узкой дисперсии размеров и правильной геометрической формы традиционными способами практически невозможен. Существует известный метод имплантации тяжелых ионов в матрицу монокристалла Al_2O_3 , с помощью которого удастся получать наноконпозиционные материалы в виде квазидвумерных структур, применяемых в нелинейно-оптических устройствах субпикосекундного диапазона, а также плазмонике, биосенсорах или в качестве сред с отрицательным коэффициентом преломления [3]. Необходимо отметить, что такие материалы, по сути, являются наноструктурированными покрытиями, обладающими определенным градиентом концентраций и размеров наночастиц по глубине, в таких структурах также сложно контролировать однородность формируемого наноконпозиционного слоя при большой площади покрытия.

Эффекты усиления комбинационного рассеяния света поверхностью, ИК-поглощение или генерация 2-й гармоники определяются не только электромагнитными составляющими, но и физико-химическими особенностями формирования рассматриваемого объекта, и, в частности, границей раздела между матрицей-носителем наночастицы и самой наночастицей [4]. Таким образом, при изучении особенностей проявления объемных нелинейно-оптических эффектов становится достаточно сложно подобрать метод исследования, который бы оптимально отразил все особенности взаимодействия лазерного излучения с наночастицей металла, локализованной в диэлектрической матрице (как без разрушения наночастицы, так и без разрушения самой матрицы). В настоящее время используются хоть и эффективные, но достаточно трудоемкие методы исследования таких материалов, причем в большинстве случаев они представляют собой тонкие наноструктурированные покрытия [5].

Известно, что золь-гель технология в настоящее время предоставляет широкие возможности получения стекол различных составов, ультрапористых катализаторов, тонких пленок и волокон, обладающих заданными функциональными характеристиками [6], [7]. В частности, получение новых материалов для современной оптоэлектроники с применением методов коллоидной химии привлекает простотой техноло-

гического процесса, позволяющего получать целый ряд силикатных покрытий, порошковых материалов и стекол различного прикладного назначения.

Данная статья посвящена проблемам разработки технологии получения и свойствам нанокompозитов нового типа – оптически однородных высококремнеземных стекол, содержащих допанты в виде наночастиц восстановленных металлов в пределах концентраций 0,001–0,03 мас. % с малой дисперсией размеров наночастиц и практически правильной сферической формы. Исследование структурных характеристик нанокompозитов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии в центре коллективного пользования приборами «Лазерный фемтосекундный комплекс» (ИФ НАН Украины, г. Киев) при проведении совместных исследований [8].

Экспериментальная часть. Приготовление образцов

Получение высококремнеземных стекол золь-гель методом, содержащих наночастицы восстановленных металлов различного химического типа, ограничено особенностями восстановления и последующей структурной локализацией этих наночастиц в матрице кварцевого стекла. Экспериментально было установлено, что для получения композиционных материалов в виде монолитной SiO_2 -матрицы, допированной наночастицами восстановленных металлов, наиболее подходящими являются такие металлы, как Au, Ag, Cu и Ni. Были также проведены исследования по легированию матрицы стекла биметаллическими наночастицами указанных металлов. Образцы нанокompозитов на основе высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы, получали по следующей схеме:

1) формирование водной дисперсии аэросила А-380 (путем УЗ-обработки в течение 1 ч, $\nu = 18$ кГц, $P = 400$ Вт);

2) получение гидролизата тетраэтоксисилана (ТЭОС) состава: 100 мл ТЭОС + 56 мл H_2O + 0,1 мл H_2SO_4 ($C_m = 96$ %, олеум);

3) центрифугирование смеси водной дисперсии аэросила и гидролизата ТЭОС (золя) в течение 1 ч при $\omega = 3000$ об./мин;

4) нейтрализация золя водным 0,1 N раствором аммиака до $\text{pH} = 6,5$;

5) гелирование проводилось в гидрофобных пластиковых контейнерах;

6) сушка гелей в термощкафу при $T = 60$ °С (1 сутки), затем отжиг от $T = 25$ °С до $T = 800$ °С (выдержка на финишной температуре – 1 ч, атмосфера – воздух). Хранение отоженных ксерогелей проводилось в эксикаторе;

7) пропитка готовых ксерогелей в легирующем растворе, содержащем нитрат никеля (меди) с концентрацией 0,45 ммоль/50 мл или нитрат серебра (серебра и меди) с концентрацией 0,05 ммоль/50 мл раствора (для каждого типа вещества). Время пропитки – 10–12 ч;

8) термообработка пропитанных нитратом металла-допанта ксерогелей на воздухе до $T = 600$ °С, далее подъем температуры до $T = 1120$ °С и спекание в атмосфере водорода (время выдержки на финишной температуре – 5–7 мин);

9) шлифовка и полировка нанокompозитов абразивными пастами и полирующими жидкостями различного состава. Шероховатость поверхности составляла не более $Ra \approx 0,1$ мкм.

Рассчитанное исходя из сорбционной способности ксерогелей процентное содержание наночастиц биметаллов для пар $\text{Cu}^\circ : \text{Ni}^\circ$ и $\text{Cu}^\circ : \text{Ag}^\circ$ составляло 0,04 и 0,005 мас. %, соответственно, и ограничивалось конечной оптической плотностью получаемых стекловидных материалов.

С целью получения высокодисперсного SiO_2 -порошка на основе аэросилов различных марок, допированного наночастицами восстановленных металлов, проводился сначала синтез ксерогеля, затем его допирование в спиртовом растворе солей металла

концентрацией 0,15–1,5 ммоль/50 мл, отжиг получившегося композиционного материала в водороде при 800 °С (в течение 1 ч), размол в шаровой мельнице до тонкодисперсного состояния с последующим УЗ-диспергированием получившегося порошка в спирте (при интенсивном механическом перемешивании) до перевода большей его части в состояние взвеси. Для уменьшения концентрации привнесенных загрязнений в измельчаемую среду помол ксерогелей проводился в планетарной мельнице «Пульверизетте 5», мелющая среда которой и стаканы для помола состояли из химически инертной двуокиси циркония (ZrO_2) – 94,8 мас. % основного вещества.

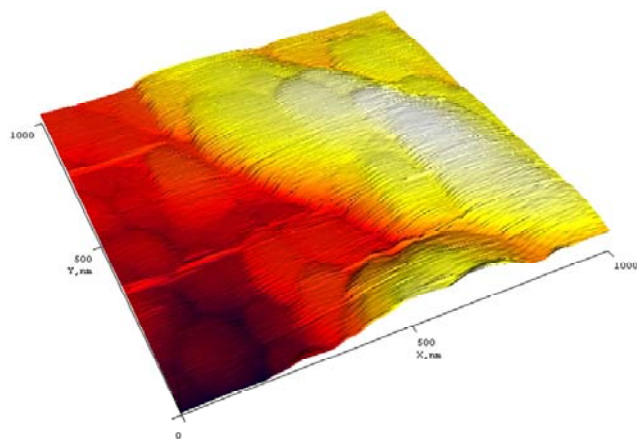


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности ксерогеля, пропитанного в растворе нитрата меди концентрацией 0,3 ммоль/50 мл, а затем отожженного в атмосфере водорода при 600 °С (1 ч)

Сама получившаяся взвесь предназначалась для исследований процессов локализации наночастиц металла в SiO_2 -матрице ксерогеля. Было установлено, что такой подход к пробоподготовке образцов позволяет получить косвенные данные об особенностях локализации восстановленных наночастиц металлов (биметаллов) в структуре ксерогеля методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты исследований

При исследовании объемных ксерогелей было установлено, что из-за присутствия химически и физически связанной воды, а также высокой пористости исследуемого композиционного материала происходит «залипание» зонда атомно-силового микроскопа и наблюдается смазанная картина морфологии поверхности изучаемой ксерогельной заготовки (рис. 1). На рис. 2 приводится зависимость потерь массы исходного ксерогеля от температуры его обработки (данные получены методом БЭТ). Видно, что общая масса физически и химически связанной воды, а также остатков сорбированных органических веществ для чистого ксерогеля составляет около 10 мас. %.

Видно (рис. 1), что на поверхности ксерогеля наблюдается формирование островковых доменных структур восстановленного металла, образовавшихся в результате сегрегации веществ-допантов к поверхности ксерогельной заготовки (выраженный эффект наблюдается при высокой концентрации допантов). Подобный результат был ранее обнаружен для тонкопленочных силикатных золь-гель структур авторами работы [9].

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 3), в синтезируемых стеклах наблюдается образование наночастиц восстановленного металла. Приводимая рентгенограмма получена для порошка золь-гель стекла (ЗГС), содержащего ~ 0,03 мас. % наночастиц Cu^0 (при меньшей концентрации металла в ЗГС чувстви-

тельности метода РФА недостаточно для идентификации химического типа металла). Съемка проводилась на Co(27) трубке: $\lambda_{K\alpha} = 0,179021$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 20$ мА. Указанная концентрация меди (0,03 мас. %) рассчитывалась исходя из сорбционной способности SiO₂-ксерогеля, отожженного на воздухе до $T = 800$ °С (1 ч).

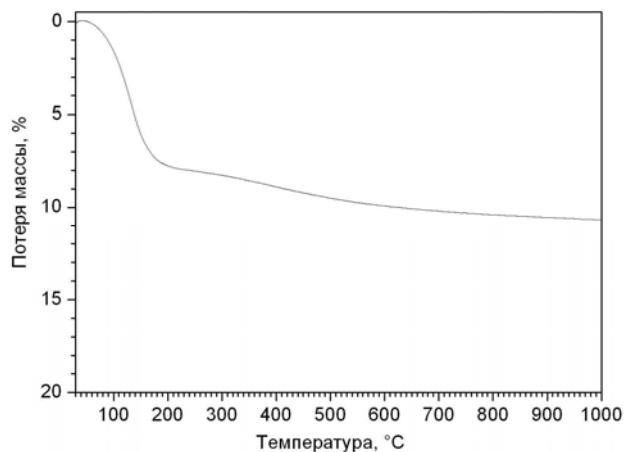


Рис. 2. Потери массы в высокопористом ксерогеле, сформированном на основе водной дисперсии аэросила марки Degussa-300

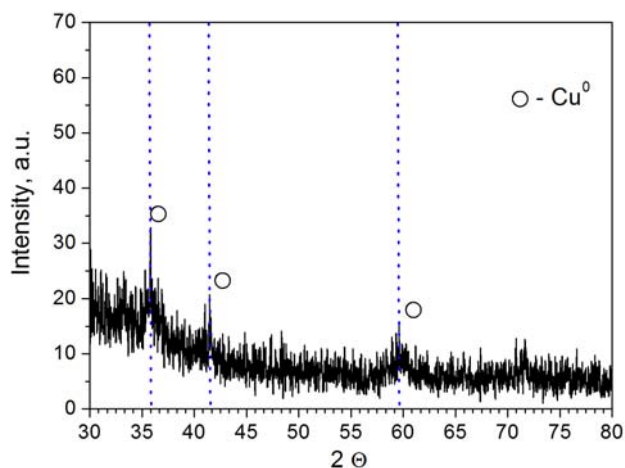


Рис. 3. РФА-спектр высококремнеземного золь-гель стекла, допированного наночастицами Cu⁰ концентрацией 0,03 мас. %. Спекание от состояния высокопористого ксерогеля до монолитного стекла проводилось в атмосфере H₂ ($T_{\text{финиш}} = 1150$ °С, $t_{\text{выд}} = 10$ мин)

На рис. 4 представлены РФА-спектры высококремнеземных стекол, допированных наночастицами Cu⁰ : Ni⁰, Cu⁰ и Ni⁰ – видно, что в случае солегирования матрицы ксерогеля одновременно Cu⁰ и Ni⁰ происходит образование биметаллических наночастиц без образования отдельных фаз восстановленных Cu⁰ и Ni⁰. На рис. 5 приведены фотографии чистого ксерогеля (образец 1) и монолитных стекол, содержащих наночастицы восстановленного никеля и никеля с медью (образцы 2 и 3, соответственно). Видно (рис. 5, образец 3), что при солегировании разными металлами наблюдается сегрегация части меди на поверхность стекла с образованием ситаллообразной структуры красного цвета. Такой эффект характерен для высококремнеземных стекол, содержащих высокие концентрации веществ-допантов, и может приводить к кристаллизации силикатных матриц по всему их объему.

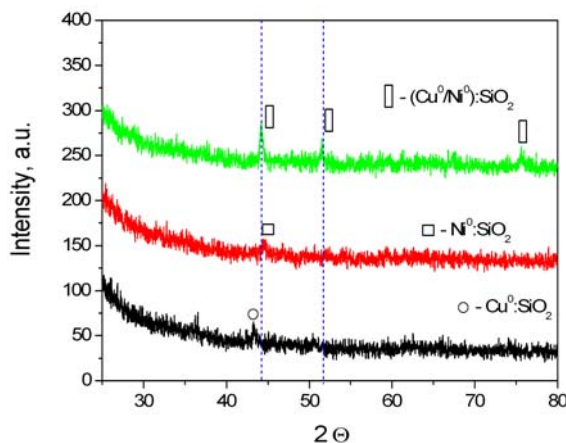


Рис. 4. РФА-спектры высококремнеземных стекол, допированных указанными соединениями восстановленных металлов (концентрация каждого металла в отдельности составляет ~ 0,5 мас. %, температура формирования металлосиликатной матрицы – 1120 °С)



1 2 3

Рис. 5. Фотографии образцов чистого ксерогеля (1) и высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы Ni° (2) и Cu° : Ni° (3) (концентрация каждого металла ~ 0,07 мас. %)

На рис. 6 и 7 приводятся спектры оптического поглощения полированных высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы металлов и биметаллов указанного состава. Видно (рис. 6 и 7), что при одновременном введении в матрицу стекла наночастиц биметаллов Cu° : Ni° возрастает только оптическая плотность формируемого стекла, без сохранения максимума плазмонного резонанса, что указывает на эффект полного взаимного растворения меди и никеля (концентрации допантов изначально были равны). Таким образом, получение оптического отрезающего фильтра на основе таких стекол с крутой границей поглощения не представляется возможным, но в случае применения составного оптического фильтра из стекол, содержащих только наночастицы Cu° или Ni°, становится возможным получение светофильтра с крутой границей поглощения до $\lambda \approx 600$ нм (рис. 6). На рис. 7 приведены спектры оптического поглощения высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы Cu°, Cu° : Ag° и Cu° : Ni°. Видно, что в случае получения биметаллических наночастиц состава Cu° : Ag° сохраняется слабый след максимума плазмонного резонанса, характерного для металлической меди ($\lambda \approx 573$ нм), что обуславливается, скорее всего, пределом растворимости серебра в меди с образованием сплава металлов. Предполагаемый предел растворимости для наночастиц, вероятно, составляет величину (в процентах) меньшую, чем пропорция введения металлов в равных долях (как в данном случае).

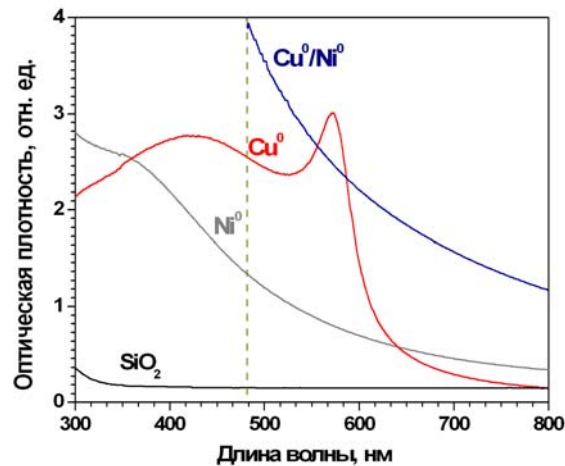


Рис. 6. Спектры оптического поглощения кварцевых стекол, содержащих наночастицы Cu^0 , Ni^0 и Cu^0/Ni^0 . Пунктиром обозначена граница рабочей спектральной области полученного оптического отрезающего фильтра

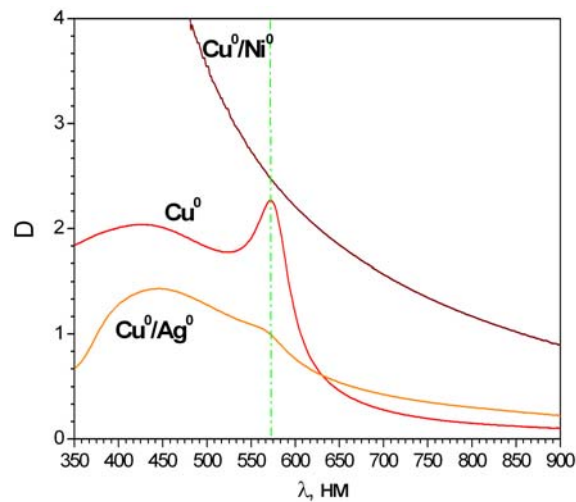


Рис. 7. Спектры оптического поглощения высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы Cu^0 , $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^0$ и $\text{Cu}^0 : \text{Ni}^0$. Молярное отношение металлов 1 : 1. Для $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^0$ -содержащих стекол концентрация металлов в 10 раз меньше, чем для $\text{Cu}^0 : \text{Ni}^0$ -содержащих стекол

Испытания по термической и химической стойкости, а также устойчивости к кристаллизации стекол как чистых, так и допированных наночастицами восстановленных металлов (до 0,04 мас. %), показали, что образцы синтезированных высококремнеземных матриц соответствуют стандартам стекол марок КУ-1, КС-4В – отечественные аналоги, Корнинг 7980 – фирма «Corning Glass» [10].

Обсуждение результатов исследований

На основании проведенных исследований можно предположить, что одним из возможных путей создания оптических активных матриц с наночастицами восстановленных металлов является технология синтеза кварцевого золь-гель стекла, которая позволяет производить допирование стекол веществами различной химической природы. Ожидаемое изменение ряда физико-химических постоянных, в частности, температуры плавления наночастиц [11], позволяет предположить, что наночастица является «активным объектом» и свойства композиционного материала, содержаще-

го наночастицы, будут зависеть не только от состава, дисперсии размеров и структуры наночастиц, но и условий взаимодействия формируемых наночастиц с окружающей матрицей.

В отличие от синтеза высококремнеземных стекол, допированных наночастицами Cu° и Ni° , при получении стекол, содержащих наночастицы Ag° , необходимо учитывать фактор сильного рассеяния света в основной матрице уже при концентрации $\text{Ag}^\circ \leq 0,001$ мас. % (содержание наночастиц Ag° рассчитывалось исходя из сорбционной способности ксерогеля). То есть атомное отношение $\text{Ag} : \text{Si}$ в матрице будет составлять в этом случае $\sim 1/10^5$. Необходимо отметить, что функциональные характеристики таких материалов обуславливаются не только структурной организацией отдельных атомов, составляющих наночастицу, но и дисперсией размеров, а также условием локализации наночастиц в диэлектрической матрице высококремнеземного стекла. При введении в силикатную матрицу неорганических соединений серебра под действием термостимулированной обработки в местах их дислокаций происходит взаимодействие ионов Ag^+ с кремний-кислородным каркасом [12]. При этом необходимо учитывать стеклообразующие свойства этого элемента, что приводит к формированию композиционного ситаллообразного материала (при $T = 1150\text{--}1200$ °С, т. е. при температурах спекания пористого ксерогеля до состояния монолитного стекла). При формировании высококремнеземных стекол, допированных биметаллическими наночастицами $\text{Cu}^\circ : \text{Ag}^\circ$, учитывалось, что температура плавления металлической меди составляет около 1083 °С, а серебра – 960,8 °С [13]. С другой стороны, для сплавов медь–серебро имеет место низкая растворимость Cu в Ag (максимальная растворимость составляет $\sim 8,8$ мас. % – при этом образуется β -твердый раствор на основе меди). Таким образом, для получения наночастиц сплава $\text{Cu}^\circ : \text{Ag}^\circ$ подтверждается предположение о том, что концентрация меди должна быть на порядок меньше, чем концентрация серебра. С другой стороны, исходя из полученных спектров оптического поглощения можно также сделать вывод о том, что для проявления в получаемых стеклах выраженного пика плазмонного резонанса на наночастицах Cu° концентрация меди должна быть на два порядка больше, чем предполагаемая для получения просто биметаллических наночастиц $\text{Cu}^\circ : \text{Ag}^\circ$.

В настоящее время оптические материалы подобного рода эффективно применяются для изучения динамики сверхбыстрых процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с локализованными наночастицами восстановленных металлов. В частности, авторами работы [14] показано, что стекла, содержащие наночастицы Ag° и прошедшие обработку (отжиг) лазерным излучением, могут быть эффективно использованы при производстве микроустройств, для которых существенным фактором являются длина волны и поляризация света. Для таких структур удалось получить размер областей упорядоченной микрополяризации размером около 3 мкм.

При всех положительных свойствах полученных материалов необходимо отметить, что особого внимания заслуживает проблема возможности их лазерного разрушения из-за присутствия в оптической матрице поглощающих включений и дефектов [15], что сужает возможности исследований высококремнеземных стекол, допированных наночастицами восстановленных металлов, методами лазерной физики.

Заключение

Методом РФА проведено исследование процесса образования наночастиц восстановленных металлов и биметаллов в получаемых монолитных композиционных металлосиликатных системах.

Показано, что в случае солегиrowания матрицы стекла металлами пар $\text{Cu}^\circ : \text{Ag}^\circ$ или $\text{Cu}^\circ : \text{Ni}^\circ$ происходит образование биметаллических наночастиц без формирования наночастиц, относящихся к металлу только одного типа.

Предложен и апробирован (в лабораторных условиях) механизм концентрационного «выращивания» наночастиц как в матрице, так и на поверхности высококремнеземных материалов (при их последовательной термообработке сначала в нейтральной, а затем в восстановительной газовой атмосфере), что позволяет получать оптические и нелинейно-оптические среды с новыми функциональными характеристиками.

С целью уменьшения размера наночастиц металлов, формируемых в матрице высококремнеземного стекла, предложен технологический прием его «закаливания», основанный на том, что конечная форма наночастиц образуется в результате инерционного остывания стекла, и размер наночастицы формируется из расплавленного состояния, сопровождаемого процессом их «сборки» из наночастиц меньшего размера. В этом случае для получения наночастиц малых размеров достаточно проведения резкого термоудара стекол, находящихся в восстановительной среде водорода при $T = 600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, путем их мгновенного охлаждения в воде. Указанные температуры превосходят установленный предел плавления наночастиц в матрице стекла, что может оказаться перспективным для разработки технологии формирования новых материалов для фемтосекундных исследований в области лазерной физики.

Литература

1. Кашкаров, П. К. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности / П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко. – М. : Пульс, 2008. – 192 с.
2. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – 2-е изд., испр. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 480 с.
3. Плаксин, О. А. Методы радиационной фотоники / О. А. Плаксин // Журн. функционал. материалов. – 2007. – Т. 1, № 3. – С. 82–92.
4. Акципетров, О. А. Нелинейная оптика поверхности металлов и полупроводников / О. А. Акципетров // Соров. образоват. журн. – 2000. – Т. 6, № 12. – С. 71–78.
5. Оптические методы создания, исследования и модификации металлических наноструктур на поверхности прозрачных диэлектрических материалов / А. М. Бонч-Бруевич [и др.] // Опт. журн. – 2005. – Т. 72, № 12. – С. 3–12.
6. Hench Larry L., West Jon K. The sol-gel process // Chem. Reviews. – 1990. – Vol. 90, № 1. – P. 33–72.
7. Hrubesh, L. W. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications / L.W. Hrubesh, J. F. Poco // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 46–53.
8. Yeshenko, O. A. Size and temperature dependence of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles / O. A. Yeshenko [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2012. – Vol. 57, № 2. – P. 266–277.
9. Prokopenko, V. B. Surface segregation of transition metals in sol-gel silica films / V. B. Prokopenko [et al.] // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 3152–3155.
10. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. – 210 с.
11. Ichinose, N. Superfine particle technology / N. Ichinose, Yo. Ozaki, S. Kashu. – London: N.Y. : Springer Verlag, 1992. – 206 p.
12. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Ленинград : Химия, 1974. – 352 с.

13. Артеменко, А. И. Справочное руководство по химии : справ. пособие / А. И. Артеменко, В. А. Малеванный, И. В. Тикунова. – М. : Высш. шк., 1990. – 303 с.
14. A.A. Stalmashonak, Unal H. Graener, G. Seifert Effects of temperature on laser-induced shape modification of silver nanoparticles embedded in glass // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 12028–12032.
15. Маненков А. А. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел / А. А. Маненков, А. Ж. Прохоров // Успехи физ. наук. – 1986. – Т. 148, вып. 1. – С. 179–211.

Получено 26.11.2015 г.