

УДК 541.35

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЛИТИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2024 г. Г. А. Сычева*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС, Россия, 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2***e-mail: sycheva_galina@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2024 г.

После доработки 08.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

В стеклах стехиометрического состава дисиликата лития с добавками серебра и диоксида церия, введенными как порознь, так и совместно, изучено объемное гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов, а также оптические свойства. Показано возникновение плазмонного резонанса на наночастицах Ag, образовавшихся под действием рентгеновского облучения.

Ключевые слова: наночастицы серебра, плазмонный резонанс, оптические свойства, механизмы зарождения, кристаллизация фоточувствительных стекол

DOI: 10.31857/S0002337X24040117, **EDN:** MZARYZ

ВВЕДЕНИЕ

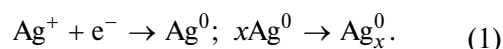
Наночастицы благородных металлов серебра и золота оказывают действие на различные свойства материалов [1–24], полученные разными способами и в различных средах [1–4] они обладают уникальными адсорбционными [1, 24], электрическими [5–10], антибактериальными [11, 12] и оптическими [9, 13, 14, 21] свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом [22, 23]. Обзор актуальных исследований в области стекол с наночастицами серебра и механизмов нуклеации в этих стеклах приведен в [25–32]. Детальный анализ механизмов зарождения кристаллов в приведенных работах отсутствует.

В настоящей работе изучены объемное гомогенное (без введения катализирующих примесей) и гетерогенное (на предварительно введенных примесях) зарождение кристаллов в серебряносодержащих литиевосиликатных стеклах с целью исследования и сопоставления этих двух механизмов.

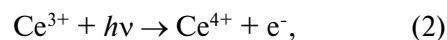
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кристаллизация стекла начинается с появления и последующего роста зародыша кристаллической фазы. Зарождение кристаллов в стеклах может идти по гомогенному или гетерогенному механизму. В отсутствие облучения

стекла дисиликата лития содержащиеся в нем фоточувствительные примеси, такие как Ag и Ce, кристаллизуются в объеме по гомогенному механизму. Кристаллы дисиликата лития начинают выделяться на частицах серебра только после рентгеновского облучения. В литературе приведена следующая схема процесса образования нейтральных частиц серебра, служащих катализаторами гетерогенной кристаллизации [24–32]:



Церий в стекле не является катализатором кристаллизации, однако если он введен в стекло вместе с серебром, то под действием ультрафиолетового излучения становится донором электронов по реакции



а образовавшийся электрон обеспечивает протекание реакции (1).

В отсутствие церия фоточувствительность серебряносодержащих стекол в условиях ультрафиолетового облучения слабая, так как свободные электроны почти полностью поглощаются в поверхностном слое стекла. Церий увеличивает количество свободных электронов по реакции (2). В случае рентгеновского излучения введение ди-

оксида церия в стекло не обязательно. Энергии рентгеновского излучения достаточно для протекания реакции (1).

Механизм гетерогенного зарождения кристаллов на специально введенных катализирующих примесях fotocувствительного металла Ag следующий. Под действием рентгеновского облучения на металлических частицах fotocувствительного металла идет «принудительное» зарождение кристаллов основной неметаллической фазы дисиликата лития. Число центров кристаллизации определяется в этом случае количеством введенной fotocувствительной примеси и дозой облучения. В работе исследовалась объемная гомогенная кристаллизация стекла дисиликата лития и гетерогенная кристаллизация стекла того же состава с fotocувствительными добавками серебра и оксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были синтезированы стекла стехиометрического состава дисиликата лития $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол.%) без добавок (стекло 1) и с добавками (мас.% сверх 100 %): 0.03Ag (стекло 2), $0.03\text{Ag} + 0.05\text{CeO}_2$ (стекло 3) и 0.05CeO_2 (стекло 4). Шихту готовили из карбоната лития и безводного аморфного кремнезема квалификации «ч.д.а.». Для получения fotocувствительных стекол в шихту вводились серебро в виде AgNO_3 и церий в виде CeO_2 . Для равномерного распределения малых количеств примесей в стекле их навески растворялись сначала в дистиллированной воде, в которую затем добавлялась предварительно перемешанная в барабане сухим способом шихта стекла состава дисиликата лития. Приготовленная таким образом шихта высушивалась на воздухе, а затем вторично перемешивалась в барабане для лучшей гомогенизации. Исходная шихта состава дисиликата лития готовилась в таком количестве, чтобы ее хватило на всю серию варок: без примеси, с примесями $\text{Ag} + \text{CeO}_2$, с примесью CeO_2 , с примесью Ag . Варка стекол проводилась в платиновых тиглях в силитовой печи при температуре 1450°C в течение 8 ч. Стекло выработывалось методом «молота и наковальни» — однократным выливанием на массивную металлическую плиту с последующим прижатием стальной плиткой с ручкой. Синтез проводился в 100-граммовом тигле.

Спектры оптического поглощения образцов измеряли на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650 при комнатной температуре в интервале 250–800 нм. Шаг измерений — 1 нм. Время интеграции шага измерения — 0.1 с. Рентгеновское облучение стекол с добавками серебра проводили в течение 10 мин на дифрактометре ДРОН-3.0 с медным антикатодом, рабочие на-

пряжение и ток — 30 кВ и 20 мА. Образец помещали непосредственно перед окном рентгеновской трубки, площадь облученного участка составляла 0.57 см^2 . Для подсчета числа кристаллов в облученных образцах использовался слой стекла на глубине 0.52 мм, обеспечивающий ослабление излучения в 64 раза. Облучение ультрафиолетом стекол с добавками церия проводили УФ-лампой ПРК-2 в течение 15 мин на расстоянии 10 см от образца. Подсчет числа кристаллов на соответствующих шлифах проводили на оптическом микроскопе Neophot 32 фирмы Carl Zeiss (Jena, Германия). Термообработки стекол выполнялись в шахтной электрической печи, точность поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. Для определения скорости зарождения кристаллов в стеклах использовался метод Таммана. В этом методе стекло подвергается предварительной термообработке в области температур, где велика скорость зарождения. Затем температура стекла повышается до так называемой температуры проявления, при которой велика скорость роста кристаллов, но мала скорость их зарождения, так что зарождением кристаллов можно пренебречь. Во всех случаях проявление происходило при 600°C в течение 10 мин. После проявления число сечений кристаллов N_s подсчитывается на шлифах стекол под оптическим микроскопом. Число кристаллов в единице объема n и число сечений кристаллов N_s на единице площади шлифа S связаны соотношением $n = N_s / (SD_{cp})$, где $D_{cp} = (D_1 + D_2) / 2$ (D_1 и D_2 — максимальный и минимальный размеры следов кристалла на шлифе). Отметим, что при подсчете N_s использовались образцы, в которых кристаллы не сталкиваются друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гомогенное зарождение кристаллов. В отсутствие fotocувствительных примесей в стекле дисиликата лития реализуется гомогенное зарождение кристаллов, как и в стекле этого состава с fotocувствительными примесями без облучения, в стекле с примесью серебра без церия при УФ-облучении, а также в стекле с церием при рентгеновском облучении [32]. Главными характеристиками образования кристаллов в стеклах в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения являются скорость стационарного зарождения $I_{ct} = dn/dt$ на линейном участке зависимости $n(\tau)$ и его индукционный период $\tau_{инд}$, равный отрезку, отсекаемому на оси времени продолжением линейного участка зависимости $n(\tau)$.

На рис. 1 для температуры 460°C представлена зависимость от времени числа кристаллов n^* , гомогенно зародившихся в единице объема стекла 1, не содержащего fotocувствительных приме-

сей, и стекла 2 с примесью Ag, но без облучения. Подобные зависимости $n^*(\tau)$ были получены для всех стекол в интервале температур от 405 до 520°C, причем во всех случаях наблюдалось совпадение зависимостей $n^*(\tau)$ для стекол 1 и 2, то есть действительно в отсутствие облучения серебро не проявляет катализирующего действия.

На рис. 2 представлена температурная зависимость стационарной скорости зарождения кристаллов дисиликата лития в условиях гомогенного зарождения, общая для всех сте-

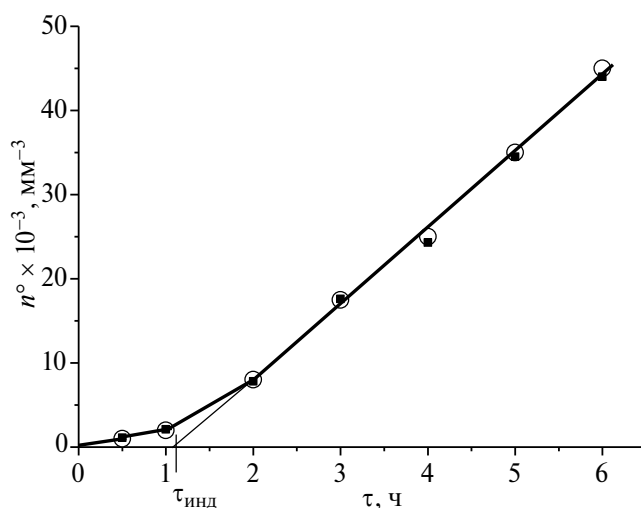


Рис. 1. Зависимость числа кристаллов n , гомогенно зародившихся при температуре 460°C, от времени: кружки – стекло 1, квадраты – стекло 2 без облучения.

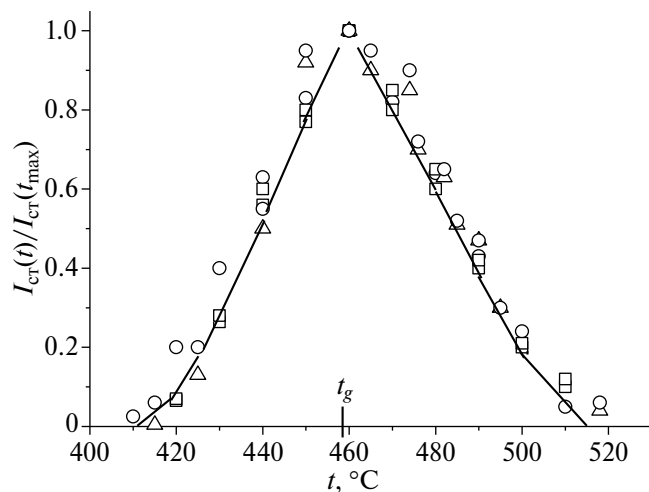


Рис. 2. Температурные зависимости стационарной скорости образования кристаллов дисиликата лития в условиях гомогенного зарождения для всех стекол с фоточувствительными добавками без облучения: кружки – стекло 1, квадраты – стекло 2, треугольники – стекло 4.

кол с фоточувствительными добавками, но без облучения. Как видно из рис. 2, зависимость имеет вид максимума с шириной при основании 110°C, максимальная скорость зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 150 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$ наблюдается практически при температуре стеклования t_g [32], равной 460°C. Без облучения наличие примесей не приводит к изменению скорости стационарного зарождения кристаллов в стеклах во всем интервале температур зарождения.

Гетерогенное зарождение кристаллов было реализовано в стекле 2, содержащем фоточувствительную примесь серебра и подвергнутому рентгеновскому облучению. На рис. 3 приведена зависимость $n^*(\tau)$ суммарного числа кристаллов, гомогенно и гетерогенно зародившихся в стекле 2 с примесью Ag и рентгеновским облучением, от времени выдержки при 460°C, которая соответствует температуре максимума скорости стационарного гетерогенного зарождения [32].

Подобные зависимости $n^*(\tau)$ были получены для стекла 2 в интервале температур от 405 до 520°C. Эти данные позволили построить температурную зависимость скорости гетерогенного зарождения кристаллов для стекла 2, которая по своей форме и положению не отличалась от приведенной на рис. 2. Основное отличие заключается в абсолютных величинах стационарной скорости зарождения кристаллов. При гомогенном механизме зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 150 \text{ мм}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$, в то время как при гетерогенном механизме зарождения $I_{cm}(t_{max}) = 65700 \text{ мм}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Сравнение зависимостей числа кристаллов от времени выдержки при 460°C в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения. В табл.1 приведены значения числа кристаллов, образу-

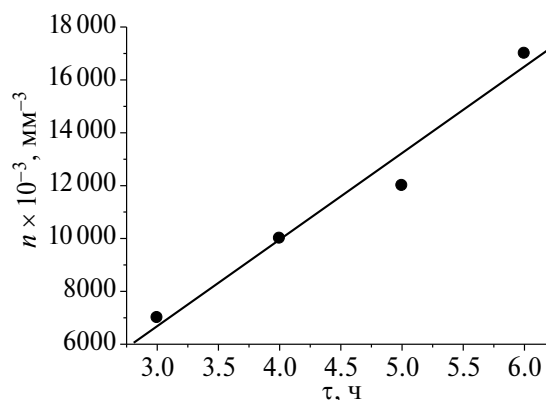


Рис. 3. Зависимость от времени числа кристаллов, гетерогенно зародившихся при температуре 460°C в стекле 2.

Таблица 1. Зависимость числа кристаллов, образующихся в объеме стекол в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения

τ, ч	$n^{\circ} \times 10^{-3}$, мм ⁻³ (стекло 1)	$n^* \times 10^{-3}$, мм ⁻³ (стекло 2)
3	20	6000
4	27	10000
5	30	12000
6	40	18000

ющихся в объеме стекла в условиях гомогенного (n°) и суммарного гомогенного и гетерогенного (n^*) зарождения в серебряносодержащем стекле 2 в зависимости от времени термообработки при температуре 460°C. Из сравнения зависимостей видно, что для времени термообработки 6 ч число кристаллов дисиликата лития n^* , зародившихся на серебре, выросло в 450 раз.

Оптические свойства стекол с наночастицами серебра. Максимальная скорость зарождения кристаллов дисиликата лития наблюдается при температуре 460°C, поэтому для исследований оптических свойств стекол мы выбрали именно эту температуру. Образцы выдерживали в течение 3 ч. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности образцов D от длины волны после зарождения в них кристаллов при 460°C для исходного стекла 1 и облученных стекол 2 и 4 с фоточувствительными примесями. Видно, что зависимость оптической плотности

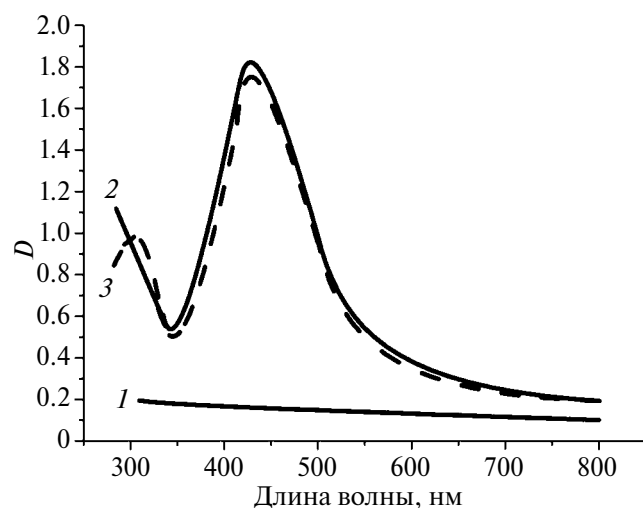


Рис. 4. Зависимости оптической плотности образцов от длины волны после зарождения кристаллов в течение 3 ч при 460°C: 1 – исходное стекло 1 без примесей; 2 и 3 – предварительно облученные рентгеновским излучением в течение 10 мин стекло 2 с примесью Ag и стекло 4 с примесью $\text{CeO}_2 + \text{Ag}$ соответственно.

стекла 1 (кривая 1) не имеет максимумов, она монотонно уменьшается с длиной волны. Оптическая плотность стекла 2 с серебром (кривая 2) имеет только один максимум при $\lambda = 425$ нм, а стекла 3 с церием и серебром (кривая 3) имеет два максимума: первый при 310 нм, второй при $\lambda = 425$ нм. Отсюда можно сделать вывод, что полоса поглощения на длине волны $\lambda = 310$ нм связана с присутствием в стекле ионов трехвалентного церия [32], а полоса в интервале $\lambda = 400\text{--}450$ нм соответствует положению плазмонного резонанса наночастиц Ag.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

У стекол стехиометрического состава дисиликата лития $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол.%) без добавок и с добавками фоточувствительных примесей серебра (0.03 мас.%) и диоксида церия (0.05 мас.%), введенными как порознь, так и совместно, изучены кристаллизационные и оптические свойства. Установлено, что полоса поглощения на длине волны $\lambda = 310$ нм связана с присутствием в стекле дисиликата лития ионов трехвалентного церия. Полоса поглощения на длине волны $\lambda = 400\text{--}450$ нм соответствует положению плазмонного резонанса наночастиц серебра. При рентгеновском облучении в стекле скорость стационарного зарождения дисиликата лития на наночастицах серебра на глубине 0.5 мм в 450 раз выше скорости зарождения в гомогенных условиях нуклеации, что позволяет рекомендовать литиевосиликатное стекло с указанными добавками в качестве материала для получения фотоситаллов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова филиала НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС 1023032900385-8-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сальседо К.А., Цветков В.В., Ягдовский В.Д. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3295–3299.
2. Подлегаева Л.Н., Руссаков Д.М., Созинов С.А., Морозова Т.В., Швайко И.Л., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 376–380.

3. Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитратсульфатным методами // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.
4. Кудряшов М.А. Морфология, оптические и электрофизические свойства новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих наночастицы серебра: // Дис. канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород. 2020. 149 с.
5. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., De Filipo G. Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 69–74.
6. Кудряшов М.А., Машин А.И., Логунов А.А., Chidichimo G., De Filipo G. Диэлектрические свойства нанокompозитов Ag/ПАН // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 67–71.
7. Кудряшов М.А., Машин А.И., Нежданов А.В., Логунов А.А., Грачева Т.А., Кузьмичева Т.А., Chidichimo G., De Filipo G. Структура и оптические свойства нанокompозитов серебро/полиакрилонитрил // Журн. техн. физики. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 80–85.
8. Kudryashov M., Logunov A., Gogova D., Mashin A., De Filipo G. Ag/PVP/PAN Nanocomposites with Triangular Nanoprisms of Silver Synthesized by UV-induced Polymerization: Morphology Manipulation and Optical Properties Tuning // Opt. Mater. 2020. V. 101. P. 109746.
9. Акованицева А.А., Аксенова Н.А., Зархина Т.С., Кротова Л.И., Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Холхоев Б.Ч., Фарион И.А., Юсупов В.И., Бурдуковский В.Ф., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С. Получение и оптические свойства композиционных материалов на основе полибензимидазола и наночастиц серебра // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. Вып. 1. С. 91–97.
10. Kang M., Chung K., Baeg K.-J., Kim D.H., Kim C. Multi-layered Nanocomposite Dielectrics for High Density Organic Memory Devices // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 4. P. 043302.
11. Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. № 1. P. 2099–2116.
12. Tamayo L., Palza H., Bejarano J., Zapata P.A. Polymer Composites with Metal Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications // Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles/ Ed. Pielichowski K., Majka T.M. Amsterdam: Elsevier, 2019. Ch. 8. P. 249–286.
13. Stepanov A.L. Optical Properties of Polymer Nanocomposites with Functionalized Nanoparticles // Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles/ Ed. Pielichowski K., Majka T.M. Amsterdam: Elsevier, 2019. Ch. 10. P. 325–355.
14. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Гусейнов Д.В., Белов А.И., Костюк А.Б., Королев Д.С., Федонин М.П., Павлов Д.А., Бобров А.И., Николичев Д.Е., Боряков А.В. Влияние ионного облучения на морфологию, структуру и оптические свойства наночастиц золота, синтезированных в диэлектрических матрицах SiO₂ и Al₂O₃ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2012. № 8. С. 58–64.
15. Михайлов А.Н., Костюк А.Б., Королев Д.С., Жаворонков И.Ю., Чугров И.А., Белов А.И., Бурдов В.А., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. Формирование методом ионной имплантации наночастиц золота в однослойных и многослойных массивах светоизлучающих нанокристаллов кремния // Изв. Академии наук. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 2. С. 243–246.
16. Uddin M.J., Chaudhuri B., Pramanik K., Middy T.R., Chaudhuri B. Black Tea Leaf Extract Derived Ag Nanoparticle-PVA Composite Film: Structural and Dielectric Properties // Mater. Sci. Eng. B. 2012. V. 177. № 20. P. 1741–1747.
17. Kausar A. Polymer/Silver Nanoparticle Nanocomposite as Antimicrobial Materials // Frontiers Sci. 2017. V. 7. № 2. P. 31–35.
18. Barrera N., Guerrero L., Debut A., Santa-Cruz P. Printable Nanocomposites of Polymers and Silver Nanoparticles for Antibacterial Devices Produced by DoD Technology // PLOS ONE. 2018. V. 13. № 7. P. e0200918.
19. Парфенов В.В., Болтакова Н.В., Тагиров Л.Р., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса: учебно-методическое пособие; Казань: КФУ, 2012. 21 с.
20. Li K., Wu Q., Xu T., Kang Q., Yao M., Song G., Lin Y., Chen Z., Zheng T. Silver Nanoparticles with Different Morphologies: Growth Mechanism and Stability // Mater. Res. Innovations. 2016. V. 20. № 1. P. 58–66.
21. Chahal R.P., Mahendia S., Tomar A.K., Kumar S. γ -Irradiated PVA/Ag Nanocomposite Films: Materials for Optical Applications // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 212–219.
22. Chahal R.P., Mahendia S., Tomar A.K., Kumar S. SHI Irradiated PVA/Ag Nanocomposites and Possibility of UV Blocking // Opt. Mater. 2016. V. 52. P. 237–241.
23. Baffou G., Quidant R. Thermo-plasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nano-sources of Heat // Laser Photon. Rev. 2013. V. 7. № 2. P. 171–187.
24. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. 464 с.
25. Simo A. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 45. P. 18824–18833.
26. Montazerian M., Mancini M., Mauro J. C. Advanced Tools for Unveiling Nucleation in Nanostructured Glass-ceramics // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2023. V. 48. № 3. P. 411–439.
27. Shakhgildyan G.Y. et al. Microstructure and Optical Properties of Tracks with Precipitated Silver Nanopar-

- icles and Clusters Inscribed by the Laser Irradiation in Phosphate Glass // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 10. P. 14320-14329.
28. *Petit Y. et al.* On the Femtosecond Laser-induced Photochemistry in Silver-containing Oxide Glasses: Mechanisms, Related Optical and Physico-chemical Properties, and Technological Applications // *Adv. Opt. Technol.* 2018. V. 7. № 5. P. 291-309.
29. *Кочетков Д.А., Никоноров Н.В., Сычёва Г.А., Цехомский В.А.* Влияние наночастиц золота на процессы аморфизации и кристаллизации в фотоструктурируемом литиевосиликатном стекле // *Физ. и хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 4. С. 513–521.
30. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО «Азбука-2000», 2006. 156 с.
31. *de Lamaestre R.E., Bea H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.I.* Irradiation-induced Ag Nanocluster Nucleation in Silicate Glasses: Analogy with Photography // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. № 20. P. 205431.
32. *Сычева Г.А.* Зарождение кристаллов в литиевосиликатных фоточувствительных стеклах. Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing. ISBN: 978-3-8454-1285-6. Проектный номер (24811). LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG Dudweiler Landstraße 99, 66123 Saarbrücken. 2011. 148 с.