

07;12

Использование оптических методов исследования для выявления структурных особенностей пористых нанокompозитных пленок системы диоксид олова—диоксид кремния

© А.А. Пономарева, В.А. Мошников, G. Suchanek

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) „ЛЭТИ“
Технический университет Дрездена, Германия
E-mail: AP K@inbox.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2011 г.

Экспериментально получены золь-гель нанокompозитные пленки с использованием золей на основе различных растворителей (этанола и бутанола) и исследованы их оптические свойства в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 300–700 nm. По полученным данным рассчитаны значения энергетического параметра Урбаха и параметра крутизны β , а также значение ширины энергетического зазора. Результаты объяснены в соответствии с моделью роста и эволюции фрактальных нанокластеров в золь-гель процессе. Показано, что использованная оптическая методика может эффективно применяться для анализа свойств нанокompозитов, а также для оптимизации технологических условий получения.

В последние десятилетия большой интерес вызывает получение новых функциональных материалов с использованием золь-гель процессов [1–5]. Продукты золь-гель технологии новой генерации — это как правило, нанокompозиты, обладающие более широким сочетанием уникальных свойств.

Процесс формирования нанокompозитов протекает с образованием, эволюцией и исчезновением фрактальных агрегатов в гетерофазной системе при взаимодействии отдельных структурообразующих фаз между собой и с растворителем [1,6]. Это позволяет в ряде случаев проводить дизайн структуры, начиная с молекулярного уровня, а также использовать надмолекулярные взаимодействия внутри одной фазы для создания

иерархических пористых структур [7]. Наконец, возникают потенциально новые возможности получения нанокомпозитов и управления их свойствами (по сравнению с классическими золь-гель материалами) путем управления кинетикой диффузионно-лимитируемой агрегации и кластер-кластерной агрегации в начале процесса формирования нанокомпозита и темпом спиnodального распада на заключительных этапах с образованием сетчатых перколяционных структур [2].

При описании этих явлений в гетерофазных полимерных системах зачастую используют упрощенные модельные представления на основе теории Флори–Хаггинса [8]. В случае процессов, индуцированных химическими превращениями, явление микрофазного разделения становится значительно сложнее. Для микрофазного разделения в многокомпонентных полимер-олигомерных смесях при их отверждении в англоязычной литературе принят специальный термин CRIMPS (cure reaction-induced microphase separation) [9,10].

Управление свойствами нанокомпозитов, полученных золь-гель методом, может выполняться за счет изменения технологических параметров температурного воздействия (время, температура сушки/отжига, скорости нагрева и охлаждения) [4,11], варьированием циклами повторения этапов нанесения, сушки и отжига [5], введением всевозможных, в основном полимерных, темплатных добавок [5,11,12] и изменением других параметров.

Актуальными являются вопросы изучения закономерностей образования и эволюции структуры нанокомпозитов [2]. Эти исследования, имеющие и существенное прикладное значение для таких технических применений, как газочувствительные сенсоры, протонопроводящие мембраны, нанореакторы и устройства нанокатализа, сдерживаются отсутствием комплексных локальных методик контроля особенностей процессов микрофазного разделения, роста и эволюции фрактальных агрегатов. Небольшое количество тетраэтоксисилана позволяет сформировать матрицу диоксида кремния, которая сдерживает рост нанокристаллических образований диоксида олова [4,13], что улучшает свойства газочувствительных покрытий, снижая деградационные изменения и улучшая реакционные способности при детектировании [1,14,15].

Целью данной работы являлись экспериментальные исследования формирования нанокомпозитов оптическими методами.

В качестве основного способа управления кинетикой процессов была выбрана вариация состава растворителя, так как в золь-гель

процессе одновременно и параллельно протекают реакции гидролиза и полимеризации (поликонденсации), кинетика которых чувствительна к реологическим свойствам раствора и составу растворителя.

Оптимальный состав для ксерогеля был определен ранее [2] и отвечал среднему составу нанокompозита 20% SiO₂–80% SnO₂. Здесь и далее указаны молярные проценты.

Золь-гель слои формировали на кварцевых подложках. Прекурсорами для образцов первого типа (N 1) были выбраны тетраэтоксисилан, двухводный хлорид олова и этиловый спирт в качестве растворителя; для второго типа образцов (N 2) использовали те же компоненты, только в качестве растворителя был взят *n*-бутанол.

Приготовленные исходные растворы выдерживали 24 h при комнатной температуре, потом наносили на подложки с помощью центрифугирования по двустадийному циклу (1-я стадия — 10 s со скоростью 500 rpm, 2-я стадия — 30 s со скоростью 3000 rpm. Отжиг производился при температуре 550°C в течение 5 min.

Оптические свойства образцов (спектры пропускания и отражения) исследовались на спектрофотометре LAMDA 950 (Perkin Elmer, USA) в диапазоне длин волн 300–700 nm с шагом измерения 2 nm.

Значения толщин слоев и структуру покрытий оценивали по данным растровой электронной микроскопии.

Результаты оптических измерений слоев состава 20% SiO₂–80% SnO₂ приведены на рис. 1. Экспериментальные зависимости поглощения и отражения электромагнитного излучения характеризовались хорошей восприимчивостью между собой.

Из результатов измерений видно, что наибольшее поглощение и наибольшее отражение электромагнитного излучения оптического диапазона показал образец, полученный из раствора на основе этанола (рис. 1, *a, b*).

Учитывая, что толщина пленок обоих типов образцов примерно равна и составляет около 200 nm, как видно из рис. 2, то можно утверждать, что отличия в коэффициентах поглощения (рис. 1, *c*) в основном обусловлены структурными отличиями самих пленок.

По экспериментальным данным была рассчитана дисперсия коэффициента поглощения (α) (рис. 1, *c*), зависимость которого вблизи основного края поглощения экспоненциально зависит от энергии падающего фотона и хорошо описывается эмпирическим приближением Урбаха. Это позволило рассчитать значение энергетического параметра Урбаха.

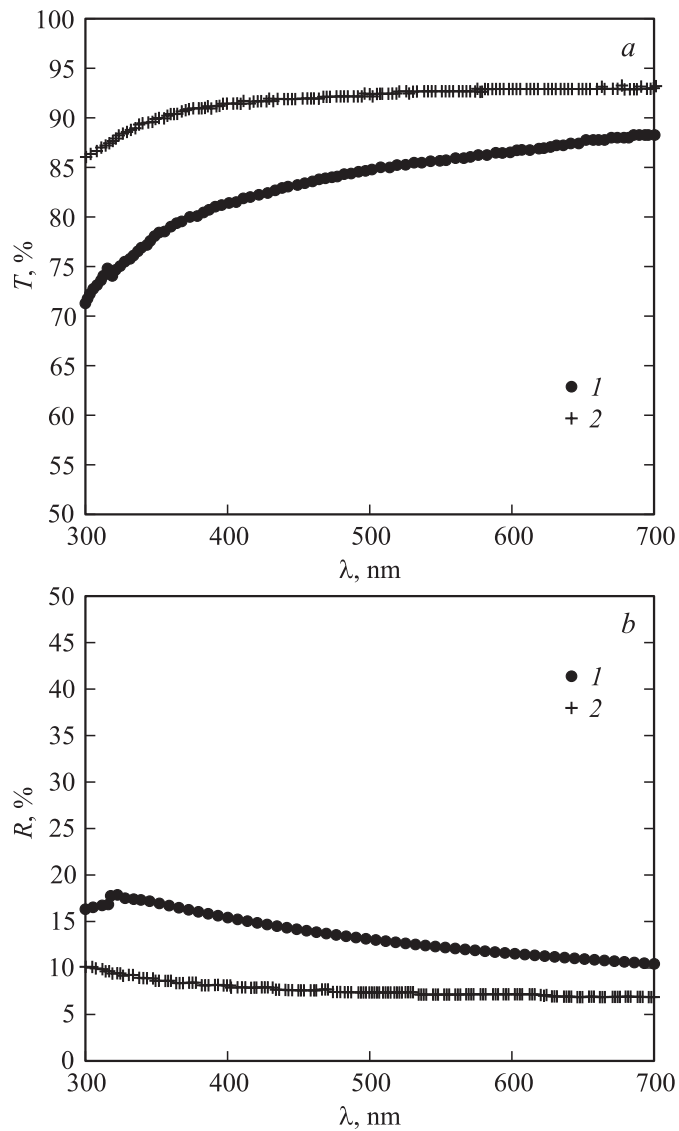


Рис. 1. Пропускание (*a*) и отражение (*b*) электромагнитного излучения золь-гель пленками, выполненными на кварцевых подложках, и рассчитанное распределение коэффициента поглощения (*c*) для таких пленок.

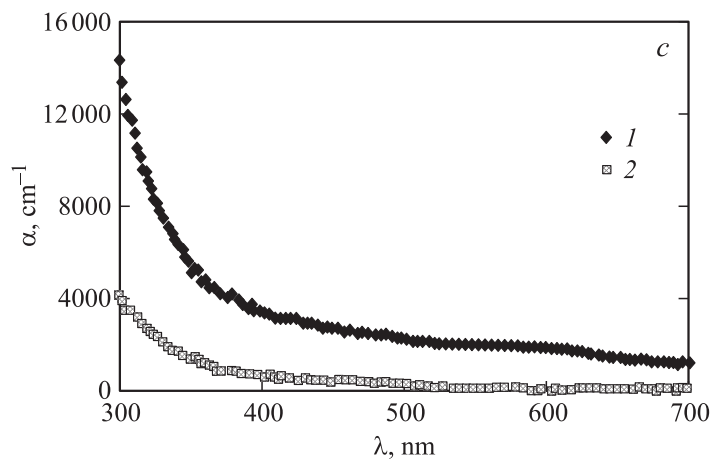
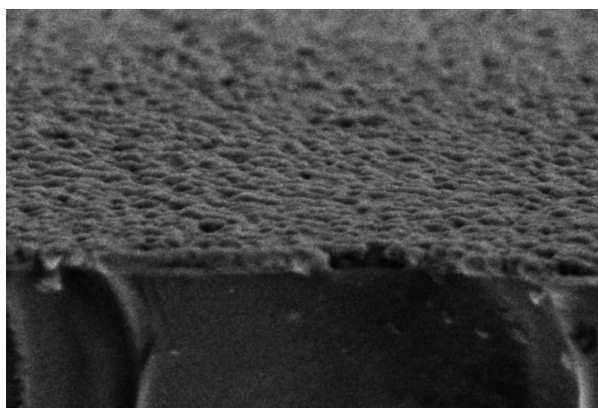


Рис. 1 (продолжение).

Также по графическим данным был оценен оптический энергетический зазор для полученных золь-гель пленок в приближении постоянного матричного элемента для разрешенных прямых переходов. Методика расчета подробно описана в [16].



200 nm EHT = 4.00 kV Signal A = SE2 Mag = 51.87 K X DI Waegner
WD = 6.4 mm Date: 7 Sep 2010 Stage at T = 28.8° File name = P2_002.tif

Рис. 2. Микрофотография пленки состава 20% SiO₂–80% SnO₂, полученного при использовании бутанола в качестве растворителя на кварцевой подложке.

Энергетические параметры золь-гель слоев состава 20% SiO₂–80% SnO₂

Номер образца	Ширина энергетического зазора E _g , eV	Энергетический параметр Урбаха E _u , eV	Параметр крутизны β
1	3.4 ± 0.05	0.733	0.035
2	4.0 ± 0.05	0.530	0.049

Вычисленные параметры представлены в таблице; значение энергетического параметра Урбаха убывает с увеличением молярной массы органического растворителя, а энергетический зазор возрастает. Но дело не только в молярной массе, но также в структурных особенностях использованных растворителей и влиянии их состава на кинетику золь-гель процессов.

Кратко основы развиваемой модели образования и эволюции фракталов в золь-гель процессах при получении нанокомпозитов сводятся к следующим представлениям.

Золь-гель процесс — это гидролиз и полимеризация, образование субнаночастиц и сборка их во фрактальные кластеры. Фрактальные образования при отжигах частично вымирают (эволюционируют) с образованием кристаллической нанофазы [1]. При этом на первом этапе наиболее вероятным процессом представляется сборка преимущественно линейных неорганически полимерных молекул, которые постепенно сворачиваются с образованием сшивания при реакции поликонденсации. Эти первоначальные глобулы являются элементами сборки по моделям диффузионно-лимитируемой агрегации и кластер-кластерной агрегации. Структурные отличия растворителей приводят к различиям в кинетике процессов гидролиза и соответственно к различной распределенной „несплошности“ зольей. В процессе термической обработки сокращаются межзатомные расстояния и образуются нанокристаллы. Одновременно выдавливается жидкая фаза, удаление которой приводит к образованию пустот. Эти различия влияют на размеры образованных из фрактальных агрегатов кристаллитов диоксида олова и размеры пор. Чем меньше размеры кристаллитов, тем больше значение оптической энергетической щели. Разброс по размерам — разброс по оптическим свойствам. С другой стороны, чем „пористее“ (на субнаноуровне), тем пористее и после отжига, тогда и пропускание будет эффективнее в образце с меньшим значением энергетической щели (N 1, см. таблицу).

Основные выводы из анализа результатов сводятся к следующим.

Оптические методы дают возможность оценить характеристические параметры сборки фрактальных агрегатов в золь-гель процессах на начальных этапах роста и контролировать процесс эволюции. На их основе перспективно развитие специальных методик.

Размерами элементов сборки (глобулами фрактального строения) можно эффективно управлять путем выбора растворителей с разными реологическими свойствами. При этом возможно изменять значения энергетического зазора.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственных контрактов № ПЗ99 от 30.07.2009 и № П2279 от 13.11.09 (ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, 2009–2011 гг.) и гранта на обучение в ТУ-Дрезден и при получении стипендии им. Георгиуса Агрикола (Georgius Agricola), выделенной Министерством науки и образательных искусств земли Саксонии (SMWK) (01.04.2010–30.09.2010 г.).

Авторы благодарны М. Waegner (ТУ-Дрезден) за помощь в исследовании на растровом электронном микроскопе.

Список литературы

- [1] Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб: Изд-во „Элмор“, 2007. 254 с.
- [2] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 2020–2025.
- [3] Lan Chen et al. // Advanced materials research. 2008. V. 47–50. P. 1177–1180.
- [4] Zhu J., Tay B.Y., Ma J., Xie H., Yong M.S. // STR. 2007. V. 8. N 3. P. 01.
- [5] Adamyan A.Z., Adamian Z.N., Aroutiounian. V.M. // Sensors. 2003. V. 3. P. 438–442.
- [6] Nakanishi K., Bull. // Chem. Soc. Jpn. 2006. V. 79. N 5. P. 673–691.
- [7] Мошников В.А., Грачева И.Е. // Приложение к журналу „Вестник РГРТУ“. 2009. № 4. ISSN 1995–4565.
- [8] Рамбиди Н.Г. Структура полимеров — от молекул до наноансамблей. Долгопрудный: Изд. дом „Интеллект“, 2009. 264 с.
- [9] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- [10] Розенберг А.С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 23–31.

- [11] Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д., Помогайло А.Д. // Rusnanotech'09. 2009. В. 8. С. 361–363.
- [12] Wagner T., Kohl C.-D., Fröba M., Tiemann M. // Sensors. 2006. V. 6. P. 318–323.
- [13] Feng Y.S., Zhou S.M., Li Y., Zhang L.D. // Materials Letter. 2003. V. 57. P. 2409–2412.
- [14] Ильин А.С., Максимов А.И., Мошников В.А., Ярославцев Н.П. // ФТП. 2005. Т. 39. № 3. С. 300–304.
- [15] Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Плех М.Е. // ПТЭ. 2008. № 3. С. 143–146.
- [16] Caglar Y., Ilıcın S., Caglar M. // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 58. P. 251–256.