

Формирование композитных материалов на основе стекол, содержащих восстановитель

© А.В. Редьков

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: red-alex@mail.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2012 г.)

Сформулирована и численно решена строгая система уравнений, описывающая формирование и рост металлических наночастиц в содержащем восстановитель стекле при введении в стекло восстанавливаемых ионов металла методом ионного обмена. Проанализировано влияние параметров системы на протекание процесса роста наночастиц. Полученные зависимости распределения радиусов и концентраций частиц в объеме стекла хорошо соответствуют известным экспериментальным данным.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ и РФФИ (проект 10-02-91755).

1. Введение

Наблюдающийся в настоящее время рост интереса к материалам с металлическими наночастицами связан с потенциалом использования данных материалов в качестве химических и биохимических датчиков в нелинейной и волоконной оптике, электронике, оптоэлектронике и др. Присутствие проводящих наночастиц в оптически прозрачных матрицах приводит к появлению новых свойств, обусловленных преимущественно плазмонными резонансами в наночастицах и интерфейсами матрица–наночастица. Резкое увеличение локального электрического поля вблизи металлической наночастицы при резонансе ведет, в частности, к высокой оптической нелинейности таких материалов.

Исследованию свойств стекол, содержащих металлические включения, посвящено достаточно большое число исследований (см., например, [1–3]), однако до настоящего времени отсутствует адекватная физическая модель процесса формирования металлических наночастиц в стеклах диффузионными методами. Можно выделить лишь несколько работ, посвященных процессу образования наночастиц в объеме стекла [4–6]. Одним из способов формирования наночастиц металлов в стеклах является использование распада пересыщенного твердого раствора нейтрального металла в стекле. В свою очередь восстановление металла до нейтрального состояния может происходить при термообработке стекол, содержащих ионы металла, в водороде [6] или при диффузии ионов металла в стекло, содержащее восстановитель (например, ионов железа Fe^{2+} [4]). Целью настоящей работы является построение модели образования наночастиц серебра при восстановлении диффундирующих в стекло ионов серебра содержащимися в стекле ионами восстановителя, определение пространственного распределения концентрации серебра и радиуса формирующихся наночастиц в зависимости от длительности и температуры ионообменной обработки. Аналогичные процессы

исследовались в работе Бергера [4], в которой в качестве восстановителя использовались содержащиеся в стекле ионы Fe^{2+} . В экспериментах [4] было обнаружено, что объемная концентрация серебра в частицах не зависит от расстояния до границы раздела сред, тогда как радиус частиц увеличивается при удалении от границы. Однако модель [4] не учитывает процессы образования нейтральных атомов серебра и его диффузии, без учета которых экспериментальные данные, относящиеся к образованию частиц серебра, могут быть интерпретированы некорректно. Из расчетов [4], в частности, следует, что критический размер наночастицы увеличивается с температурой, однако в [7] показано, что однозначной зависимости между размером частицы и температурой не наблюдается, а минимальный устойчивый радиус образующегося зародыша может как увеличиваться, так и уменьшаться с увеличением температуры, в зависимости от степени пересыщения распадающегося твердого раствора.

2. Постановка задачи

2.1 Построение физической модели. Моделирование процессов формирования частиц серебра в настоящей работе основано на анализе, выполненном Бергером [4], и дополнено уравнениями, описывающими образование нейтральных атомов серебра и их диффузию. Поскольку характерная глубина проникновения ионов серебра в стекло (несколько μm) намного меньше размеров используемых в экспериментах образцов (несколько mm), решалась задача о диффузии ионов серебра в полупространство $x > 0$.

Изменение концентрации i -ионов серебра со временем описывается уравнением

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} - k_1 i r.$$

Первый член в правой части уравнения соответствует диффузии, второй — реакции восстановления серебра церием. Согласно [4], время образования зародыша (частицы) и время осаждения нейтрального атома серебра на зародыш намного меньше характерного времени диффузии реагентов, поэтому при анализе процессов восстановления и зародышеобразования можно считать концентрации восстанавливаемых ионов и восстановителя постоянными. Вероятность того, что в каком-то элементе объема восстановится ион серебра, пропорциональна концентрации ионов серебра i и восстановителя r в этом же элементе объема. Коэффициент k_1 — скорость химической реакции — зависит от скорости диффузии ионов и площади сечения взаимодействия ионов и восстановителя, его размерность $\text{см}^3/\text{с}$. В модели Бергера считается, что скорость образования наночастиц зависит только от произведения концентраций восстановителя и ионов. Но так как частица образуется из атомарного серебра, концентрация которого не является постоянной, и не зависит прямым образом от упомянутого выше произведения, такое приближение представляется неправомерным.

Изменение концентрации r ионов восстановителя можно описать уравнением

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -k_1 i r.$$

Ионы восстановителя, такого как Fe^{2+} или Ce^{3+} , имеют большие размеры, вследствие чего можно пренебречь самодиффузией и считать их неподвижными. Таким образом, концентрация восстановителя уменьшается только из-за восстановления ионов серебра.

Следующее уравнение описывает изменение концентрации f атомов Ag^0 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & D_{\text{Ag}^0} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + k_1 i r \\ & - k_2 f \frac{4\pi}{3\omega} f \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) R_{\text{cr}}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2\left(\frac{f}{f_0}\right)}\right) \\ & - \int_0^\infty 4\pi R D_{\text{Ag}^0} \left(f - f^0 \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT}\right)\right) NdR. \end{aligned} \quad (1)$$

Первый член в правой части этого уравнения описывает диффузию нейтрального серебра. Коэффициент диффузии нейтрального серебра Ag^0 мал по сравнению с коэффициентом диффузии ионов Ag^+ , однако, как будет показано ниже, диффузия Ag^0 должна учитываться при моделировании. Второй член в уравнении (1) отвечает за увеличение концентрации Ag^0 в результате восстановления ионов Ag^+ , третий — за изменение концентрации нейтрального серебра в результате образования наночастиц. В модели считается, что минимальный размер устойчивой частицы зависит от пересыщения и температуры. Как показано в [8], коэффициент k_2 зависит от

формы зародыша и коэффициента диффузии нейтрального серебра. Коэффициент k_3 зависит от поверхностной энергии образующегося зародыша и температуры. Скорость образования зародышей зависит также от пересыщения [8]. Четвертый член в уравнении (1) описывает процесс осаждения атомов Ag^0 на уже образовавшиеся наночастицы. Скорость осаждения пропорциональна концентрации Ag^0 , концентрации наночастиц, а также их геометрическим размерам [6]. В модели Бергера образование и диффузия атомов серебра не учитываются. Однако эти процессы неизбежно происходят в объеме стекла и влияют на формирование наночастиц. В уравнении (1) R_{cr} — критический радиус образующегося зародыша, который зависит от соотношения его поверхностной и объемной энергии [7], температуры и пересыщения, f_0 — растворимость нейтрального серебра в стекле, γ — коэффициент поверхностного натяжения серебра, а ω — объем, занимаемый одним атомом серебра в кристаллической решетке ($\omega = a^3/4$, где $a = 4.0862 \text{ \AA}$ [6]).

Опишем зависимость критического радиуса зародыша от пересыщения и температуры согласно [7]

$$R_{\text{cr}}(x, t) = \frac{2\gamma\omega}{kT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right)}.$$

Уравнение непрерывности в пространстве размеров описывает изменение концентрации $N(R, x, t)$ наночастиц серебра заданного радиуса

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(R, x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} (NV_r) = & k_2 f \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \\ & \times \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2\left(\frac{f}{f_0}\right)}\right) \delta(R - R_{\text{cr}}). \end{aligned}$$

Здесь R — размер частицы, $V_r = \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{D_{\text{Ag}^0} (f - f^0 (1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT})) \omega}{R}$ — скорость роста частицы за счет диффузионного потока [7].

Таким образом, система уравнений, описывающая формирование наночастиц, имеет вид

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial i}{\partial t} = & D \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} - k_1 i r \\ \frac{\partial r}{\partial t} = & -k_1 i r \\ \frac{\partial f}{\partial t} = & D_{\text{Ag}^0} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + k_1 i r \\ & - k_2 f \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \frac{4\pi}{3\omega} R_{\text{cr}}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2\left(\frac{f}{f_0}\right)}\right) \\ & + \int_0^\infty 4\pi R D_{\text{Ag}^0} \left(f - f^0 \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT}\right)\right) NdR \\ \frac{\partial N(R, x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{N\omega D_{\text{Ag}^0} (f - f^0 (1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT}))}{R} \right) = & k_2 f \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \\ & \times \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2\left(\frac{f}{f_0}\right)}\right) \delta(R - R_{\text{cr}}) \\ R_{\text{cr}}(x, t) = & \frac{2\gamma\omega}{kT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right)} \end{aligned} \right.$$

Таблица 1. Численные значения параметров, используемые при моделировании

$i_0, \text{cm}^{-3} \cdot 10^{21}$	$r_0, \text{cm}^{-3} \cdot 10^{21}$	$\gamma\omega/kT, \mu\text{m}$	$f_0, \text{cm}^{-3} \cdot 10^{21}$
1	0.025	$2.5 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}

2.2 Граничные и начальные условия. При моделировании использовались следующие начальные и граничные условия:

$$i(0, t) = i_0 \quad i(\infty, t) = 0 \quad i(x, 0) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dr}{dx}(0, t) = 0 \quad r(\infty, t) = r_0 \quad r(x, 0) = r_0 \quad (3)$$

$$\frac{df}{dx}(0, t) = 0 \quad f(\infty, t) = 0 \quad f(x, 0) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dn}{dx}(0, R, t) = 0 \quad n(\infty, R, t) = 0 \quad n(x, R, 0) = 0 \quad (5)$$

В начале процесса ионы серебра (2) присутствуют только на поверхности стекла, и их концентрация в объеме равна нулю. Также, поскольку процессы происходят в тонком приграничном слое, концентрацию ионов серебра на больших расстояниях от поверхности можно считать равной нулю. На границе концентрации ионов серебра поддерживается постоянной, $i_0 = \text{const}$.

Восстановитель (3), наоборот, присутствует во всем стекле. Поток восстановителя через поверхность равен нулю: $\frac{dr}{dx}(0, t) = 0$.

Концентрацию свободных атомов Ag^0 (4) в начале процесса равна нулю: $f(x, 0) = 0$. Эти атомы также не выходят за пределы стекла и содержатся в узком приграничном слое, т.е. поток через поверхность $x = 0$ равен нулю; также мы считаем, что на больших расстояниях от границы $f = 0$.

Для частиц серебра (5) выбраны такие же граничные и начальные условия, как и для концентрации свободных атомов Ag^0 .

2.3 Параметры, использованные при моделировании. Численные значения параметров, использовавшиеся при моделировании, приведены в таблицах 1 и 2. Начальные концентрации r_0 и i_0 были

Таблица 2. Численные значения параметров, использованные при исследовании их влияния на распределение частиц и при моделировании эксперимента [4].

$D_{\text{Ag}^0}, 10^{-2} \cdot \frac{\mu\text{m}^2}{\text{sec}}$	$k_1, 10^{-5} \cdot \frac{\text{nm}^3}{\text{sec}}$	$k_2, 10^{-8} \cdot \frac{1}{\text{sec}}$	k_3	Условия термообработки в эксперименте (длительность/температура)
6.5	6	0.7	15	100 hours/650C
1.2	1	2	17	100 hours/600C
0.4	0.5	5	18	100 hours/550C
Диапазон изменения параметров (к разделу 3)				
0.1–10	0.1–10	1–100	1–40	

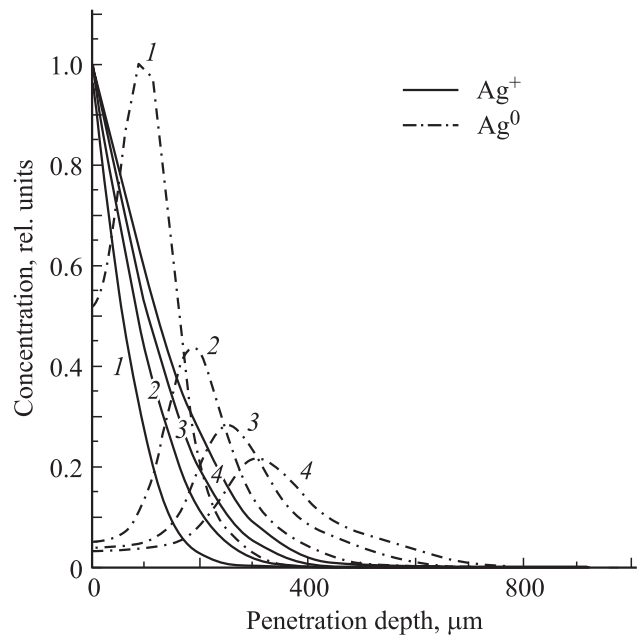


Рис. 1. Зависимость концентрации серебра от глубины в различные моменты времени (1 — 4h, 2 — 8h, ..., 4 — 16h).

выбраны порядка 10^{18}cm^{-3} и 10^{21}cm^{-3} соответственно, согласно с [4]. Коэффициент диффузии ионов серебра D выбирался $\sim 10^{-2} \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ в соответствии с [6]. Точное значение коэффициента диффузии атомарного серебра неизвестно, поэтому при вычислениях он варьировался в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$.

Для решения системы уравнений использовался метод разностных схем, реализованный на языке C++.

3. Результаты

3.1 Общее поведение системы. В результате проведенного моделирования были найдены распределения концентраций ионов и атомов, участвующих в процессе, а также концентраций частиц нейтрального серебра, их радиусов и объемной доли в стекле.

Профиль концентрации диффундирующих в стекло ионов серебра представлен на рис. 1. В связи с тем,

что концентрация ионов серебра в солевом расплаве существенно превышает концентрацию ионов восстановителя, $i_0 \gg r_0$, и в реакцию вступает лишь малая часть ионов Ag^+ , распределение $i(x, t)$ с хорошей точностью описывается функцией $erfc$ — решением уравнения диффузии в полуограниченном теле при постоянной концентрации на границе [9].

Распределение атомов нейтрального серебра также представлено на рис. 1. Профиль Ag^0 имеет колоколообразный вид, при этом максимальная концентрация нейтрального серебра достигается на фронте взаимодействия ионов Ag^+ и восстановителя, а форма профиля может меняться в зависимости от параметров. По прошествии некоторого времени устанавливается постоянная концентрация атомарного серебра, которая соответствует равновесной при данных условиях.

Распределение концентрации ионов восстановителя в стекле иллюстрируется рис. 2. Практически весь восстановитель в приграничном слое взаимодействует с ионами Ag^+ , и вблизи границы концентрация восстановителя $r(x, t) = 0$.

При моделировании также вычислялся средний радиус наночастиц $R_m(x, t)$ согласно соотношению

$$R_m(x, t) = \frac{\int_0^\infty RN(R, x, t)dR}{\int_0^\infty N(R, x, t)dR}.$$

Динамика распределения среднего радиуса наночастиц в начальные моменты времени (до окончания фазы роста) представлена на рис. 3. С увеличением глубины появляется область резкого роста радиуса образующихся частиц. Наличие этой области объясняется тем, что в ней процесс образования нейтрального серебра

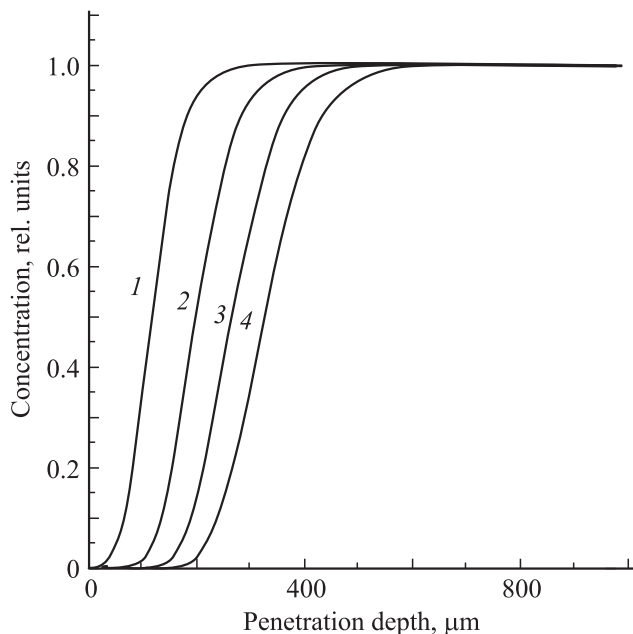


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов восстановителя от глубины в различные моменты времени (1 — 4 h, 2 — 8 h, ... , 4 — 16 h).

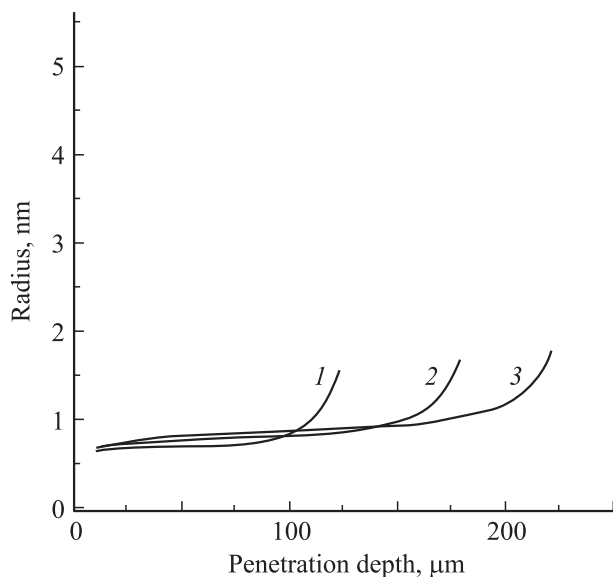


Рис. 3. Зависимость среднего радиуса зародышей серебра от глубины на начальном этапе образования зародышей в различные моменты времени (1 — 5 h, 2 — 7 h, 3 — 9 h).

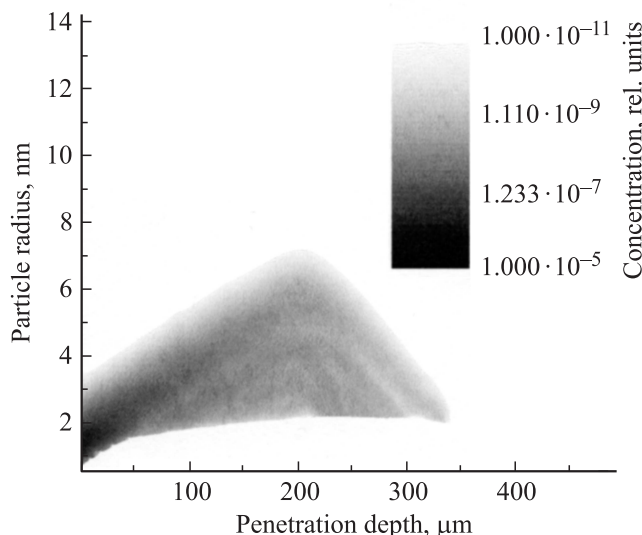


Рис. 4. Распределение частиц серебра по глубине и размерам.

только начался и пересыщение крайне мало. В связи с этим радиус образующихся зародышей довольно велик (порядка нанометра), но при этом концентрация крайне мала. Затем пересыщение растет, уменьшается критический радиус, резко увеличивается концентрация меньших частиц и средний радиус уменьшается. На рис. 4 представлено распределение частиц по размерам и координате. С глубиной средней радиус увеличивается, а объемная концентрация остается практически постоянной, что соответствует экспериментальным данным, представленным в работе [4].

3.2 Влияние параметров модели. Численное моделирование показало, что такие параметры модели как коэффициенты k_2 и k_3 , характеризующие скорости

образования зародышей, а также коэффициент диффузии нейтрального серебра D_{Ag^0} влияют на несколько характеристик (градиент размера по глубине, размер зародышей у поверхности и т.п.) итогового распределения зародышей по размерам, а коэффициент k_1 , пропорциональной скорости восстановления ионов серебра, и коэффициент диффузии ионов серебра D влияют в большей степени на какую-то одну из этих характеристик.

1. *Коэффициент k_1 .* Этот коэффициент влияет на скорость движения фронта восстановителя и на величину среднего радиуса наночастиц (см. рис. 5, *a*). Поскольку коэффициент k_1 определяет вероятность восстановления серебра, при его увеличении возрастает концентрация нейтрального серебра и пересыщение, а так как скорость роста зародышей возрастает линейно с увеличением концентрации, а скорость образования новых зародышей экспоненциально зависит от пересыщения, то средний радиус наночастиц уменьшается.

2. *Коэффициент k_2 .* Чем выше скорость образования зародышей, тем меньше радиус наночастиц, что демон-

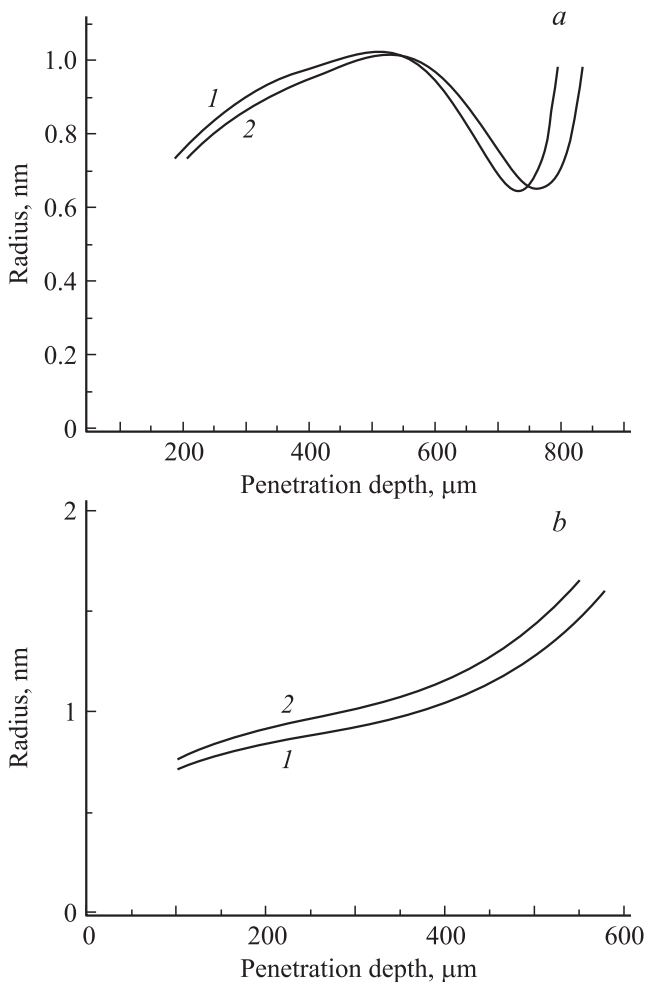


Рис. 5. Зависимость распределения радиусов частиц по глубине от (а) коэффициента k_1 (1 — $k_1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$, 2 — $k_1 = 3 \cdot 10^{-4}$), и (б) от коэффициента k_2 (1 — $k_2 = 5.2 \cdot 10^{-7}$, 2 — $k_2 = 2.6 \cdot 10^{-7}$).

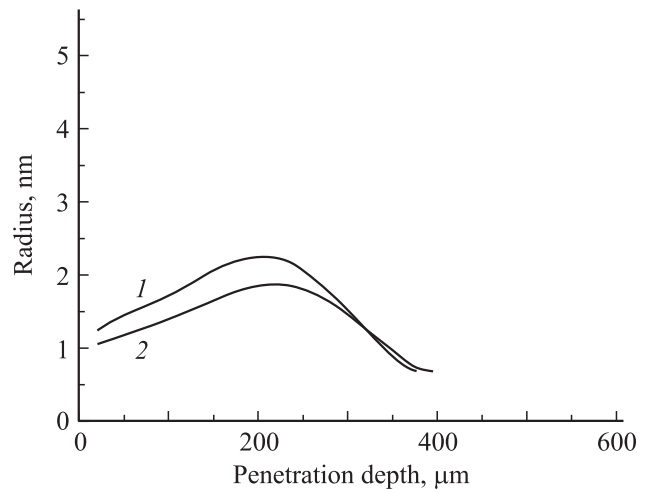


Рис. 6. Зависимость распределения среднего радиуса частиц серебра по глубине от коэффициента k_3 (1 — $k_3 = 14$, 2 — $k_3 = 7$).

стрируется на рис. 5, *b*. Чем по большему количеству частиц распределяется атомарное серебро, тем меньше их средний радиус.

3. *Коэффициент k_3 ,* зависящий от температуры и поверхностной энергии образующейся частицы, влияет на радиус и „выпуклость“ графика зависимости радиуса от глубины. Чем больше k_3 , тем больше средний радиус образующихся зародышей. Это объясняется более высокой „пороговой“ концентрацией атомарного серебра, после достижения которой начинают образовываться зародыши (см. рис. 6), и соответственно их меньшее количество.

4. *Коэффициент диффузии ионов серебра D .* Этот коэффициент влияет на скорость движения фронта восстановителя и на градиент распределения среднего радиуса наночастиц. Чем больше D , тем дальше успевают проникнуть ионы серебра прежде чем восстановиться, и тем меньше средний радиус наночастиц на заданной глубине (см. рис. 7, *a*).

5. *Коэффициент диффузии атомов нейтрального серебра D_{Ag^0} .* Несмотря на малость этого коэффициента по сравнению с коэффициентом диффузии ионов Ag^+ , диффузия нейтрального серебра сильно влияет на скорость роста частиц, и, соответственно, распределение радиусов (см. рис. 7, *b*). Чем больше D_{Ag^0} , тем больше средний радиус частиц.

Поверхность стекла является мощным стоком для атомов нейтрального серебра, поэтому в области границы используемая модель, скорее всего, описывает происходящие процессы не вполне корректно.

3.3 Моделирование эксперимента. Для проверки корректности построенной модели проводилось сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами, представленными в работе [4]. В эксперименте [4] натрий-силикатное стекло, содержащее ионы двухвалентного железа, в течение длительного

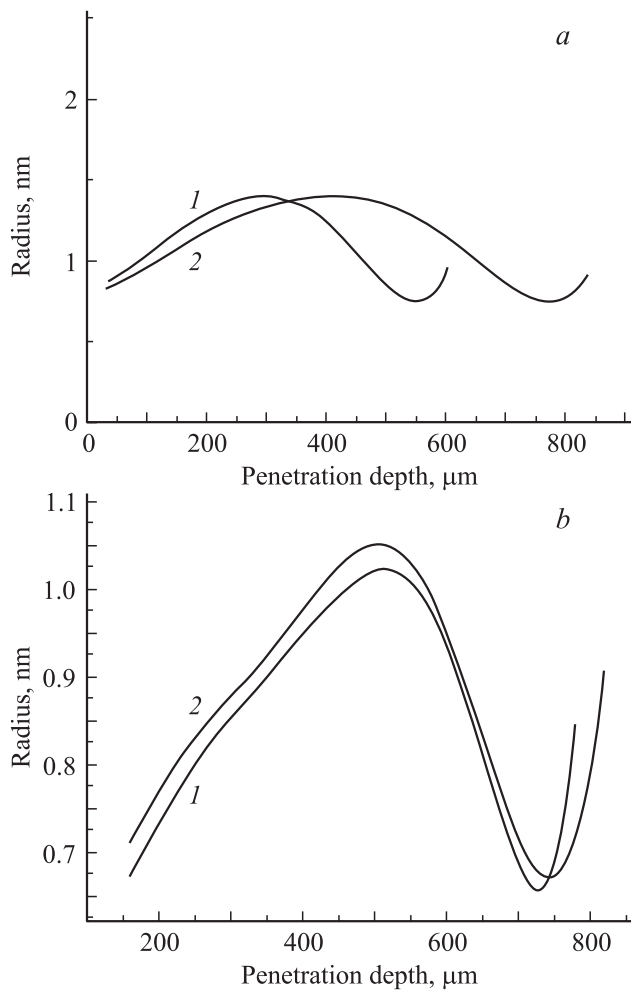


Рис. 7. Зависимость распределения радиусов частиц по глубине (а) от коэффициента диффузии ионов серебра (1 — $D = 1 \cdot 10^{-2}$, 2 — $D = 5 \cdot 10^{-2}$) и (b) от коэффициента диффузии нейтрального серебра (1 — $D_{Ag^0} = 5 \cdot 10^{-4}$, 2 — $D_{Ag^0} = 5 \cdot 10^{-3}$).

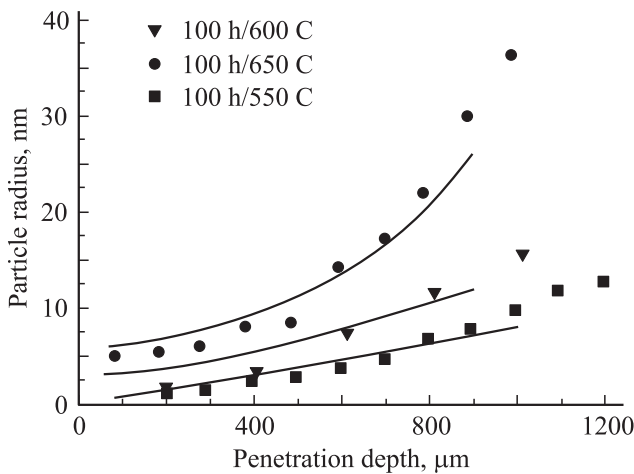


Рис. 8. Сравнение результатов численных расчетов и представленных в работе [4] экспериментальных зависимостей радиуса частиц серебра от глубины для различных условий термообработки (сплошные кривые — расчетные).

времени выдерживалось в расплаве серебросодержащей соли, после чего измерялся средний радиус образовавшихся наночастиц серебра в зависимости от глубины, длительности и температуры обработки. Результаты сравнения представлены на рис. 8. Значения параметров, использовавшиеся при сравнении теории и эксперимента [4], представлены в таблице 2.

Коэффициенты k_2 и k_3 с ростом температуры уменьшаются. Это связано с увеличением растворимости серебра при росте температуры (увеличивается концентрация серебра, требуемая для насыщения раствора), в результате чего скорость образования зародышей падает. Коэффициент k_1 — скорость химической реакции по восстановлению ионов серебра — увеличивается с ростом температуры, как и коэффициент диффузии атомарного серебра D_{Ag^0} , который, в свою очередь, определяет скорость роста зародышей.

С течением времени ионы серебра успевают проникнуть глубже, но качественно поведение системы не меняется. Видно, что модель находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

4. Заключение

Представленная модель позволяет предсказать распределение наночастиц серебра по глубине и оценить их размеры в зависимости от начальных концентраций ионов серебра и церия. В рамках модели исследовано влияние на протекание процесса таких параметров как коэффициенты диффузии ионов и атомов серебра, вероятности окислительно-восстановительной реакции, образования зародыша и присоединения одиночного атома серебра к имеющемуся зародышу. Из сравнения расчетов и эксперимента следует, что при изменении температуры и длительности отжига можно получать различные, в том числе заранее заданные распределения частиц. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Автор выражает благодарность А.А. Липовскому и С.А. Кукушкину за плодотворные обсуждения.

Список литературы

- [1] J.Y. Bigot, V. Halte, J.C. Merle, A. Daunois. Chem. Phys. **251**, 181 (2000).
- [2] A.A. Lipovskii, V.G. Melehin, M.I. Petrov, Yu.P. Svirko, V.V. Zhurikhina. Appl. Phys. Rev. **109**, 1 (2011).
- [3] J.A. Jimenez, S. Lysenko, H. Liu. J. Appl. Phys. **104**, 5 (2008).
- [4] A. Berger. J. Non-Cryst. Solids **151**, 88 (1992).
- [5] G.De Marchi et al. Appl. Phys. A **63**, 403 (1996).
- [6] Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina. J. Non-Cryst. Solids **353**, 2263 (2007).
- [7] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. 1979. 432 с.
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1083 (1998).
- [9] Р.Ш. Малкович. Математика диффузии в полупроводниках. Наука, М. (1999). 390 с.