

Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки

© Э.Н. Самаров, А.Д. Мокрушин*, В.М. Масалов, Г.Е. Абросимова, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2005 г.)

Проведены измерения плотности и пористости синтетических опалов с диаметром шаров 315 и 1000 nm в зависимости от температуры отжига. При температурах отжига до 500°C значения кажущейся плотности пористости остаются практически неизменными, далее при температурах до 950°C плотность плавно увеличивается, а пористость соответственно уменьшается за счет схлопывания нанопор, обусловленных субструктурой шаров. Дальнейший рост температуры отжига приводит к резкому увеличению плотности опалов вплоть до величины 2.22 g/cm³ (плотность аморфного кремнезема) и исчезновению открытой микропористости, обусловленной пустотами между шарами. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы показали, что порошки SiO₂ частиц со средним размером 315 и 1000 nm могут иметь соответственно двух- и трехуровневую систему микро- и нанопор.

Работа выполнена при поддержке ИИТАС (проект № 2002-796) и РФФИ (проект № 04-02-97263).

PACS: 61.66.Fn, 61.72.Cc

Синтетические опалы являются перспективным материалом для создания фотонных кристаллов [1] и разнообразных наноконпозиций на основе пространственно-упорядоченной диэлектрической матрицы [2–7]. Структура опалов представляет собой плотную упаковку моносферических шаров из аморфной двуокиси кремния (α -SiO₂), диаметр которых зависит от условий их получения и может изменяться от нескольких десятков до тысяч nm [8]. Пустоты между SiO₂-шарами образуют систему макропор, объемная доля которых составляет 26% в случае плотноупакованных недеформированных шаров.

Однако структурообразующие шары в свою очередь сложены из гораздо более мелких частиц α -SiO₂ диаметром 5–20 nm [9–14] и содержат систему нанопор, являющихся пустотами между этими частицами. Закрепление структуры опалов и приготовление композиционных материалов на их основе, как правило, связаны с использованием достаточно высоких температур, поэтому необходимы четкие представления о структурных изменениях как микропористой, так и нанопористой систем в процессе отжига опалов.

В данной работе методом гидростатического взвешивания в различных жидкостях с привлечением дифференциально-термического и рентгенофазового анализов исследована эволюция плотности и пристои структуры синтетических опалов при отжиге в диапазоне температур 150–1200°C.

1. Объекты исследования и методика экспериментов

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы (ТГА, ДТА) порошков со средними

размерами частиц SiO₂ 315 и 1000 nm проводили на дериватографе Q-1500 со скоростью нагрева 5°C в минуту. Порошки опалов получали высушиванием суспензии при комнатной температуре в течение нескольких суток.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили в геометрии „на отражение“ на дифрактометре Siemens-D500 с использованием Cu K α -излучения.

Основными объектами исследования служили опалы с диаметром шаров α -SiO₂ (315 ± 5) nm, полученные естественной седиментацией. Две серии идентичных образцов (размер 15 × 15 × 2 mm), предварительно высушенных при 60°C в течение 24 часов, отжигались на воздухе разное время (4 и 24 часа) в интервале температур от 150 до 1200°C. Измерения кажущейся плотности ρ_s (определяемой отношением массы образца к его „внешнему“ объему [15]) проводились путем взвешивания исходных и насыщенных той или иной жидкостью образцов на воздухе и в соответствующей жидкости (метод гидростатического взвешивания). Были использованы жидкости различной плотности и с различным размером молекул (вода, этанол, метанол, толуол, бензол, четыреххлористый углерод). Для учета адсорбированной влаги из воздуха проводились контрольные взвешивания образцов непосредственно после прогрева при 150°C в течение получаса. Соответствующая поправка значений ρ_s не превышала 2% при температурах отжига до 700°C и примерно 0.1% при 1000°C. На основе гравиметрических данных определялись полная пористость $\varepsilon = 1 - \rho_s / \rho_{tr}$ (где $\rho_{tr} = 2.22$ g/cm³ — истинная плотность аморфного диоксида кремния), а также частичная пористость ε' в отношении той или иной жидкости (объемная доля образца, доступная этой жидкости) в зависимости от температуры отжига об-

разцов. Кроме того, проводились измерения кинетических кривых испарения воды из образцов опала при нормальных условиях после длительной выдержки их в воде.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены экспериментальные результаты ДТА и ТГА образцов со средним размером частиц 315 нм. На кривой ДТА наблюдается один эндотермический (13–140°C) пик, который связан с потерей физически адсорбированной воды в структуре опала. Ему соответствует большой перегиб на кривой ТГА. Два экзотермических пика: первый с началом ~ 345°C и максимумом при ~ 390°C и второй с началом при ~ 445°C и максимумом при ~ 495°C связаны с удалением (выгоранием) органических остатков [16] и потерей внешних (на поверхности частиц), а также внутрислобularных этоксигрупп. Им соответствуют потери массы

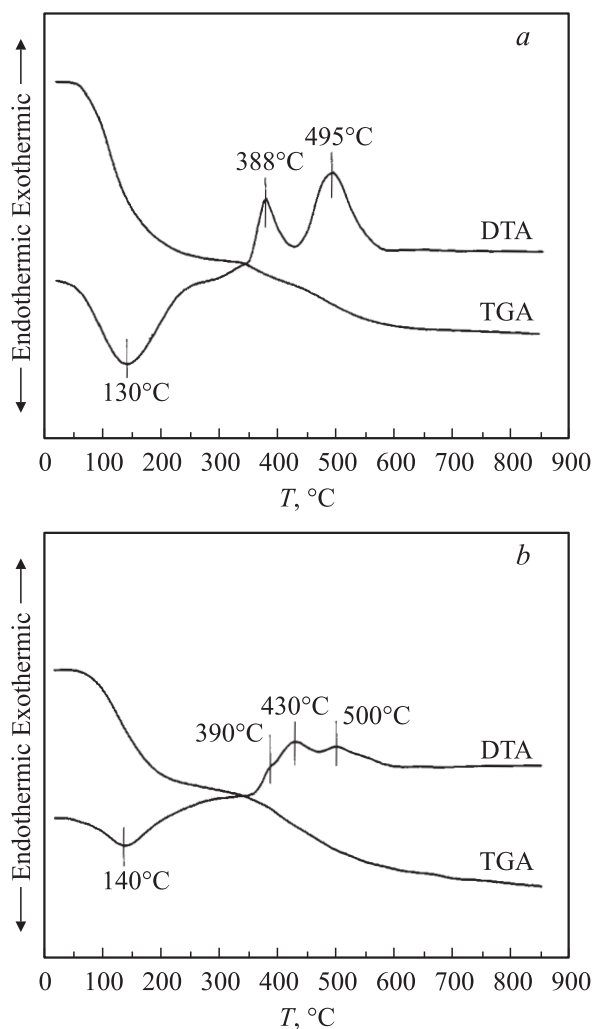


Рис. 1. *a* — ДТ и ТГ анализы образцов порошка опала: $D_{\text{SiO}_2} = 315$ нм. Скорость нагрева 5°C/min. *b* — ДТ и ТГ анализы образцов порошка опала: $D_{\text{SiO}_2} = 1000$ нм. Скорость нагрева 5°C/min.

образца (два перегиба на кривой ТГА). При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1300°C какие-либо пики на кривой ДТА отсутствуют, а кривая ТГА указывает на медленное уменьшение массы образца, что связано с потерей химически связанной воды, которая представлена в структуре опала гидроксильными в виде единичных или двойных силанольных групп [17].

На рис. 1, *b* представлены результаты ДТА и ТГА образцов со средним размером частиц 1000 нм. На кривой ТГА, так же как и в случае частиц с диаметром 315 нм, наблюдается эндотермический (130–140°C) пик, связанный с потерей физически адсорбированной воды. На кривой ДТА различимы три экзотермических пика. Первый (с максимумом ~ 390°C) и последний (с максимумом ~ 500°C) совпадают с соответствующими пиками для опалов с размером частиц 315 нм. Между ними возникает дополнительный пик с максимумом ~ 430°C. Таким образом, для частиц большого размера потеря этоксигрупп происходит в три этапа.

В работе [18] было показано, что структура крупных (~ 1000 нм) шаров может быть более сложной, чем для шаров 200–300 нм. Последние являются „вторичными“ и сложены первичными частицами диаметром 5–10 нм. Объемные образцы опала из регулярно упакованных вторичных шаров (диаметром до 500 нм) имеют систему микропор (пустоты между шарами) и нанопор (пустоты между частицами шаров). Крупные шары (~ 1000 нм) могут содержать ядро диаметром до 500 нм со строением, аналогичным строению 200–300 нанометровых шаров. Ядро окружают частицы диаметром 70–1000 нм, которые, так же как и ядро, являются вторичными (т.е. сложены первичными частицами диаметром 5–10 нм). Таким образом, шары диаметром ~ 1000 нм являются третичными, и сложенные из них объемные образцы опала имеют трехуровневую систему пор, т.е. появляется дополнительная система микропор между вторичными частицами оболочки. Их размер является промежуточным (20–40 нм) между нанопорами и микропорами образцов опала с размером шаров 200–300 нм. Этим можно объяснить появление промежуточного пика на кривой ДТА для опалов с крупными частицами, который связан с потерей этоксигрупп, локализованных в дополнительном поровом пространстве между частицами оболочки.

На рис. 2 приведены рентгенограммы порошков с диаметром частиц 315 нм, отоженных при температуре 950°C в течение разного времени. Рентгенограммы образцов, отоженных в течение 5 и 27 часов (рис. 2, *a* и *b* соответственно), имеют вид, типичный для аморфной структуры. При увеличении времени отжига до 32 часов (рис. 2, *c*) наряду с диффузными максимумами появляются узкие дифракционные отражения (помечены звездочками на рис. 2). Наблюдаемые дифракционные пики свидетельствуют о появлении в образцах кристаллов кристобалита ($\beta\text{-SiO}_2$: $a = 0.4973$ нм, $c = 0.6923$ нм, пространственная группа $P4_12_12$). Поскольку интенсивность брэгговских отражений от кристаллической фазы мала даже на фоне диффузных максимумов, можно заключить, что доля кристаллической фазы невелика.

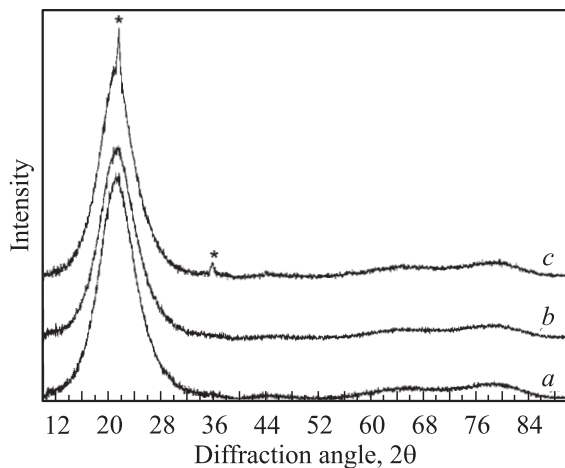


Рис. 2. Рентгенограмма порошков опала с диаметром частиц 315 nm, отожженных при температуре 950°C и длительности отжига: *a* — 4, *b* — 27 и *c* — 32 h.

Полученные значения кажущейся плотности исходных образцов опала с диаметром шаров 315 nm находятся в интервале от 1.15 до 1.18 g/cm³, а с диаметром шаров 1000 nm — 1.07 g/cm³. Эти величины заметно меньше аналогичной плотности 1.27–1.28 g/cm³, найденной для исходных опалов методом рентгеновского поглощения [9]. Аномально низкое значение плотности исходных опалов с диаметром шаров 1000 nm (1.07 g/cm³) подтверждает наличие трехуровневой системы пор в опалах, состоящих из крупных шаров SiO₂. Следует отметить, что рассчитанные значения плотности в случае плотнейшей упаковки недеформированных сфер равны 1.21 и 0.89 g/cm³ для образцов с двухуровневой и трехуровневой системой пор соответственно. Здесь необходимо отметить, что на плотность синтетических опалов в исходном состоянии могут существенно влиять технология их приготовления, а также степень очистки от кремнийорганических остатков и адсорбированной воды.

На рис. 3 представлены полученные зависимости кажущейся плотности опалов от температуры отжига при длительности 4 и 24 часа. На этих зависимостях можно выделить три характерные области. В первой области при температурах до 500°C плотность отожженных образцов практически не отличается от плотности исходных опалов (1.18 ± 0.01) g/cm³. Неизбежное при этом удаление кремнийорганических остатков и сорбированной воды должно приводить к уменьшению массы образца, как это и демонстрируют кривые ТГА на рис. 1, *a* и *b*, но параллельно идет процесс уменьшения объема за счет более плотного контакта шаров, так что в результате плотность остается постоянной в пределах ошибок наших измерений. Во второй температурной области, от 600 до 950–1000°C, наблюдается плавный рост плотности до значений 1.4–1.5 g/cm³, более крутой естественно для большего времени отжига 24 часа. Мы

полагаем, что в этой температурной области отжига опалов происходит постепенное схлопывание нанопор (начиная с наименьших по размеру), существование которых внутри структурообразующих шаров убедительно было показано в работе [9]. Наконец в третьей, очень узкой области (от 950 до 1050°C при 24-часовом отжиге и от 1000 до 1100°C при 4-часовом отжиге), происходит резкое увеличение плотности опалов вплоть до величины 2.22 g/cm³, соответствующей плотности аморфного диоксида кремния (кварцевое стекло). На этой стадии отжига имеет место схлопывание микропор (пустоты между шарами) и полное спекание шаров, так что в результате опал теряет признаки упорядочения на всех уровнях и превращается в кварцевое стекло.

Изложенные представления о модификации пористой структуры опалов в процессе их отжига подтверждаются результатами измерений частичной пористости ϵ' по

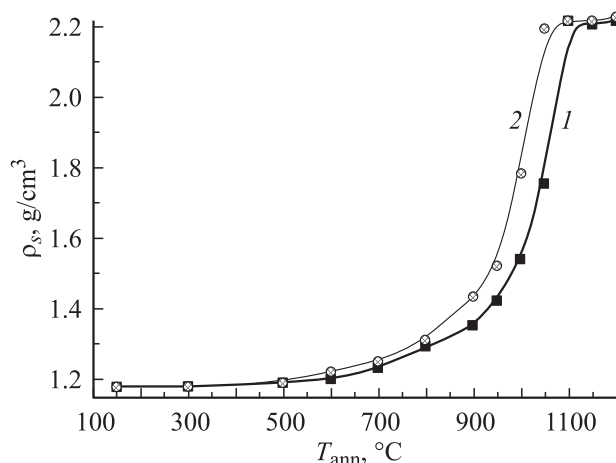


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности опалов от температуры отжига при различной его длительности: *1* — 4 и *2* — 24 h.

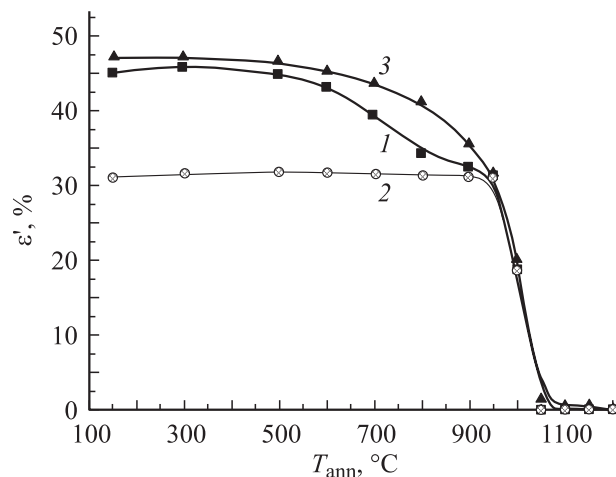


Рис. 4. Зависимость частичной пористости ϵ' от температуры отжига опалов при различной его длительности: *1* — заполнение H₂O, *2* — заполнение C₂H₅OH, *3* — полная пористость.

отношению к воде (молекулы малого размера) и этанола (другие крупномолекулярные жидкости показывают результаты, аналогичные этанолу). На рис. 4 приведены зависимости величин ε' от температуры отжига опалов при его длительности 24 часа (кривые 1 и 2). Здесь же кривой 4 представлена соответствующая зависимость полной пористости $\varepsilon = 1 - \rho_s/\rho_{tr}$, рассчитанной из экспериментальных значений ρ_s .

Анализ рис. 4 показывает, что в первой температурной области (до 500°C) пористость ε' по отношению к воде лишь на 1–2% меньше полной пористости $\varepsilon = 46–47\%$, тогда как пористость в отношении этанола значительно меньше (31–32%). По мере роста температуры во второй области пористость по отношению к воде уменьшается существенно круче по сравнению с полной пористостью, пористость же по отношению к этанолу остается практически постоянной вплоть до 950°C, где и полная, и частичные пористости становятся одинаковыми. Численное значение пористости по отношению к этанолу и других крупномолекулярных жидкостей (31–32%) заметно превышает геометрическую величину по модели плотноупакованных сфер (26%), что можно отнести к сложности профиля реальной поверхности шаров и неизбежных нарушений в их упаковке. Наши результаты свидетельствуют о том, что представление о системе сцепленных шаров в структуре опала справедливо вплоть до температуры отжига 950°C. При этом относительный объем междушаровых пустот остается одинаковым, хотя абсолютное значение объема образца в процессе отжига (а соответственно и объема пустот) должно, конечно, уменьшаться с ростом температуры отжига. Сравнение кривых 2 и 3 на рис. 4 показывает, что в интервале температур 600–950°C постепенно увеличивается доля закрытых нанопор, недоступных и для молекул воды. Как видно из рис. 4, после достаточно длительного отжига при 950°C полностью исчезает характерная для опалов нанопористость, как открытая, так и закрытая. Отжиг опалов при температурах 1100–1200°C приводит к образованию аморфного диоксида кремния, не отличающегося от кварцевого стекла как по плотности, так и по размерам нанопор, гораздо меньшим, чем в опалах.

3. Выводы

Таким образом, в интервале температур отжига опалов 600–950°C происходит постепенное схлопывание нанопор, тогда как при более высоких температурах наблюдается резкое схлопывание микропор (пористость падает почти до нуля при 1050–1100°C). Этот вывод подтверждается и кинетическими кривыми испарения воды из отожженных опалов: при температурах отжига до 800–900°C эти кривые содержат дополнительную, более длительную компоненту, связанную с медленной диффузией молекулы воды по системе нанопор.

Список литературы

- [1] Adv. Mater. Special issue on photonic crystals. **13**, 369 (2001).
- [2] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *IL Nuovo Cimento* **17D**, 11–12, 1349 (1995).
- [3] A.V. Baryshev, T. Kodama, K. Nishimura, H. Uchida, M. Inoue. *J. Appl. Phys.* **95**, 11, 7336 (2004).
- [4] V.L. Colvin. *MRS Bulletin* **26**, 8, 637 (2001).
- [5] K. Lee, S.A. Asher. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 39, 9534 (2000).
- [6] J. Wijnhoven, W.L. Vos. *Science* **281**, 5378, 802 (1998).
- [7] Yu.A. Vlasov, N. Yao, D.J. Norris. *Adv. Mater.* **11**, 2, 165 (1999).
- [8] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. *ФТП* **29**, 5, 826 (1995).
- [9] В.В. Ратников. *ФТТ* **39**, 5, 956 (1997).
- [10] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов, С.М. Самойлович, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. *ФТТ* **37**, 11, 3411 (1995).
- [11] В.В. Сердобинцева, Д.В. Калинин, С.В. Восель. *Геология и геофизика* **39**, 8, 1116 (1998).
- [12] P.J. Darragh, A.J. Gaskin, B.C. Terrell, J.V. Sanders. *Nature* **209**, 5018, 13 (1966).
- [13] J.B. Jones, E.R. Segnit. *Mineral. Magazine* **37**, 287, 357 (1969).
- [14] Р. Айлер. *Химия кремнезёма*. Мир, М. (1982). Т. 1. 416 с.
- [15] Т.Г. Плаченков, С.Д. Колосенцев. *Порометрия*. Химия, Л. (1988).
- [16] Н.Д. Денискина, Д.В. Калинин, Л.К. Казанцева. *Благородные опалы*. Наука, Новосибирск (1987).
- [17] R.K. Per. *Nature*. **207**, 4996, 472 (1965).
- [18] И.А. Карпов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **47**, 2, 334 (2005).