

УДК 546.55/.59; 666.1.001.5

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛОФАЗЫ НА ОКРАСКУ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

М.Н. Андреев¹, А.А. Дроздов¹, Ю.А. Белоусов², В.К. Карандашев³,
В.А. Хвостиков³

(¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет; ² Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН; ³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН; e-mail: camertus@mail.ru)

Рассмотрено влияние содержания свинца в системе $K_2O-PbO-SiO_2$ на окраску стекол, вызванную плазмонным резонансом наночастиц золота. Показано, что в высокосвинцовых составах при увеличении времени вторичной термообработки («наводки») и росте температуры максимум поглощения претерпевает гипсохромный сдвиг, в то время как для остальных составов наблюдается батохромный эффект. Это объясняется изменением структурной роли свинца в силикатной матрице.

Ключевые слова: свинцовые силикатные стекла, наночастицы золота, плазмонный резонанс, электронная спектроскопия, спектры люминесценции.

Наночастицы золота окрашивают стекла в разные оттенки красного и фиолетового цвета. Наибольшую известность получило стекло «золотой рубин». Окраска стекол вызвана поглощением света наночастицей благодаря плазмонному резонансу – когерентному возбуждению свободных электронов в пределах зоны проводимости. Под действием падающего света свободные электроны начинают колебаться, создавая поверхностные электромагнитные волны – плазмоны. Электрическое поле падающего света индуцирует поляризацию свободных электронов, возмущение плотности заряда создает электрическое поле, а оно, в свою очередь, вызывает ток, стремящийся восстановить электронейтральность. Из-за инертности носители «проскакивают» положение равновесия, что и приводит к коллективным колебаниям. Для частиц в несколько нанометров ($d \ll \lambda$ видимого света) возбуждение поверхностных плазмонов происходит под влиянием видимого света. Для возбуждения объемного плазмонного резонанса требуется гораздо большая энергия (6–9 эВ). Плазмонная частота, а следовательно, и окраска стекла зависят от формы и размера наночастиц.

Большинство работ, посвященных наночастицам золота в силикатных стеклах, выполнено с использованием натрий-кальций-силикатных составов, широко используемых в технике и быту. Такие стекла содержат в себе помимо стеклообразователя ионы двух металлов-модификаторов, один из которых (кальций) выступает в

роли стабилизатора стеклофазы по отношению к внешней среде (гидролизу). Однако давно известно, что наилучшую окраску рубиновые стекла приобретают при использовании свинцовых составов. Считается, что наиболее красивый и насыщенный цвет проявляется в свинцовых стеклах, содержащих 25–35% PbO , что можно объяснить более высокой растворимостью золота как в жидком стекле, так и при температуре стеклования [1]. Однако изменение окраски, т.е. положения максимума и ширины пика плазмонного резонанса, не может зависеть от концентрации наночастиц. Известно также, что свинцовые стекла значительно лучше выделяют золото при вторичной термообработке.

Оксид свинца в отличие от чисто ионных оксидов металлов первой и второй групп обладает гораздо меньшей основностью. Это обуславливает его двойственную роль в стеклофазе. При низком содержании свинец выступает в роли модификатора, занимая пустоты в частично разрушенном кремне-кислородном каркасе. Для иона свинца (+2) характерны невысокие координационные числа из-за наличия стерически активной электронной пары, создающей вокруг атома свинца большой свободный объем. Точных сведений о координационном окружении свинца в силикатной матрице нет, однако обычно координационный полиэдр рассматривают как пирамиду $[PbO_3]$ или $[PbO_4]$, одну из вершин в которой занимает $6s^2$ -пара [2]. В 2005 г предложена модель сочленения пирамид $[PbO_3]$ по ребру [3]. В свин-

цовых стеклах, несмотря на их высокую рентгеновскую плотность, много свободных пустот. Поэтому в качестве модификатора используют не натрий, а более тяжелые щелочные металлы, в первую очередь, калий. Система $K_2O-PbO-SiO_2$ имеет широкий интервал составов, в котором в силу высокой вязкости она существует в стеклообразном состоянии. По линии бинарного сечения $PbO-SiO_2$ стекла могут содержать вплоть до 90 мас.% PbO . Данную систему принято рассматривать как состоящую из двух стеклообразователей на том основании, что в интервале 30–35 мол.% PbO (>65 мас.% PbO) внутри частично разрушенного кремнекислородного каркаса образуется второй каркас из связанных общими вершинами пирамид $[PbO_x]$, который постепенно замещает $[SiO_4]$ -каркас. Сам оксид свинца (PbO) стеклом не образует. Перестройка структуры системы сказывается на резком изменении ее параметров, например коэффициента диффузии. Как влияют ионы-модификаторы, например калий, на перестройку структуры свинцовых силикатных стекол, неизвестно.

Цель данной работы – синтез и исследование оптических свойств свинцовых силикатных стекол в системе $K_2O-PbO-SiO_2$, модифицированных золотом. В качестве стабилизатора наночастиц использовали оксид олова.

Экспериментальная часть

Для варки стекол использовали кварцевый песок ВС-050-1 (SiO_2 >99,8%, Fe_2O_3 0,046%, Al_2O_3 0,144%, влажность 0,01%, средний размер зерна 237 мкм), карбонат калия («х.ч.»), свинцовый сурик («ч.д.а.»), нитрат калия («ч.д.а.»), соляную кислоту 36% («ч.д.а.»), азотную кислоту концентрированную («ч.д.а.»), золото (99,9%), диоксид олова («х.ч.»).

Варку стекол проводили в алундовых тиглях емкостью 250 мл в электропечи «Nabertherm» с нижней загрузкой (нагревательные элементы $MoSi_2$). Дополнительную термообработку (отжиг, наведение окраски) осуществляли в муфельной электропечи «Nabertherm MF-5». Дилатометрические измерения образцов стекол проводили в политермическом режиме до $T = 1000$ °C со скоростью нагрева 5°/мин в горизонтальном дилатометре «DIL 402 C» («Netzsch», Германия). Диаметр образцов 8 мм, высота 3 мм. Электронные спектры пропускания стекол регистрировали на спектрометре «Lambda 950 Perkin Elmer» в диапазоне 200–1000 нм. Для определения координат цвета CIE Lab использовали программное обеспечение, предоставленное компа-

нией «Perkin Elmer». Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофлюориметра «Perkin-Elmer LS50B» с двумя монохроматорами (обе щели 10 нм), ксеноновой лампой возбуждения и фотоумножителем. Спектры возбуждения сняты при $\lambda_{исп.} = 397$ нм, а спектры люминесценции – при $\lambda_{исп.} = 277$ нм. Измельченные порошки стекол наносили на полоску нелюминесцирующего углеродного скотча. При регистрации спектров использовали нейтральный светофильтр «НС-5». Все спектры были сглажены по алгоритму Савицкого–Голая и нормированы по наиболее интенсивному пику.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа «Libra 200» («Carl Zeiss») (А.В. Гаршев) и растрового электронного микроскопа «LEO Supra 50VP» («Carl Zeiss»).

Элементный состав образцов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС). Использовали квадрупольный масс-спектрометр «X-7» («Thermo Scientific») и приставку для лазерной абляции («UP266 MACRO», «New Wave Research»). Методика анализа аналогична методике анализа образцов сапфира и подробно описана в [4]. Кроме того, образцы после их кислотного автоклавного растворения анализировали методами масс-спектрометрии («X-7», «Thermo Scientific») и атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой («iCAP-6500 Duo», «Thermo Scientific») (МС/АЭС-ИСП). Методика анализа аналогична методике, использованной для анализа образцов гранитов и подробно описана в [5].

Исследование термических свойств проводили на дилатометре «Netzsch DIL». Кварц измельчали в ступочной мельнице «Fritsch». Шлифовку и полировку образцов для регистрации электронных спектров осуществляли на шлифовально-полировальном станке «MP-2» («Laizhou Huayin Testing Instrument Co»).

Приготовление раствора золотохлористоводородной кислоты

Точно отвешенное количество золотой фольги помещали в химический стакан. К фольге приливали смесь (0,5 мл) трех объемов концентрированной соляной кислоты и одного объема концентрированной азотной кислоты. Для ускорения реакции стакан с раствором нагревали на водяной бане до полного растворения металла. Полученный раствор использовали сразу же после его приготовления.

Приготовление шихты

При варке стекол для составления шихты использовали кварц, карбонат и нитрат калия, свинцовый сурик и диоксид олова. Были получены четыре вида стекол, которые по расчету должны были содержать 10 мас.% K_2O , x мас.% PbO и $(90 - x)$ мас.% SiO_2 , где $x = 10$ (стекло 1), $x = 20$ (стекло 2), $x = 30$ (стекло 3) и $x = 40$ (стекло 4). Состав шихты и составы полученных стекол приведены в табл. 1. Кварцевый песок предварительно измельчали в ступочной мельнице в течение 15 мин. К измельченному кварцу добавляли раствор золотохлористоводородной кислоты, гомогенизировали перемешиванием пластиковым шпателем и оставляли высушиваться на воздухе. В сухую смесь добавляли другие компоненты шихты, тщательно перемешивали и перетирали в фарфоровой ступке.

Варка стекла

Шихту помещали в алундовый тигель, заполняя не более двух третей его объема. Открытый тигель помещали в электропечь. Тигель с шихтой в течение 1 ч нагревали до 800 °С, выдерживали при этой температуре 20 мин, а затем нагревали до 1500 °С. Варку при этой температуре осуществляли в течение 3 ч, затем на короткое время температуру повышали до 1550 °С, горячую печь открывали и выливали стекло. Тигель вынимали из горячей печи, стекло выливали на чугунную плиту с ограничителями и помещали в муфельную печь для отжига в течение 1 ч при 400–500 °С в зависимости от состава стекла.

Наведение окраски «золотого рубина» осуществляли вторичной термообработкой стекол при температуре 500–750 °С. Для этого от выработанного стекла с помощью алмазного стекло-

реза отделяли фрагмент размером 1×1 см, который помещали в муфельную печь.

Обсуждение результатов

В работе синтезирована серия свинцовых стекол $K_2O-PbO-SiO_2$, допированных золотом и оксидом олова. Для работы выбраны алундовые тигли, так как предыдущие исследования показали, что платиновые тигли невозможно использовать при варке рубиновых стекол из-за перехода платины в стеклофазу в виде наночастиц (до 12 ppm Pt), окрашивающих стекло в серый цвет. Хотя алюминий из материала тигля также растворяется в стекле (до 1800 ppm, что в 5–6 раз больше по сравнению с его содержанием при варке в платине), он не влияет на окраску. Из литературы известно, что варку «золотого рубина» проводят при высокой температуре в окислительных условиях. Именно в этих целях 20% калия вводили в стекла в виде калийной селитры. Варку четырех видов стекол (стекла 1–4) проводили в одинаковых условиях. Выдерживание изотермы при 800 °С необходимо для завершения процессов силикатообразования. При этом происходит спекание шихты и ее связывание в единую пористую массу за счет образования стеклофазы на границе зерен кварца. Образующий на этой стадии высокопористый частично стекловидный продукт принято называть фриттой. При открытии печи на данной стадии обнаружено, что фритта окрашена в розовый цвет за счет частиц золота. На основе этого наблюдения можно утверждать, что на стадии силикатообразования золото хотя бы частично восстановилось до металла. В дальнейшем на стадиях стеклообразования, осветления и гомогенизации, когда температура повышается и достигает максимума, золото вновь окисляется в силикатном расплаве.

Т а б л и ц а 1

Состав шихты и составы полученных стекол по данным ЛА-ИСП-МС и МС/АЭС-ИСП

Номер стекла	Состав основных компонентов стекла	Масса основных компонентов шихты, г					Добавки (сверх 100%), мг
		SiO_2	K_2CO_3	KNO_3	Pb_3O_4	SnO_2	
1	$K_2O-0,46PbO-10,30SiO_2$	120,0	17,62	6,44	15,39	50	10,2
2	$K_2O-0,83PbO-11,76SiO_2$	105,0	17,62	6,44	30,71	50	10,6
3	$K_2O-1,24PbO-10,9SiO_2$	90,0	17,62	6,44	46,14	50	10,4
4	$K_2O-1,73PbO-8,87SiO_2$	75,00	17,62	6,44	61,50	50	10,3

Т а б л и ц а 2

Характеристические точки стекол

Номер стекла	Содержание PbO, мас. %	T_g , °C	T_d , °C	$T_g - T_d$, °C	T_u , °C
1	11,06	512	553	41	542
2	18,72	494	542	38	527
3	26,95	473	508	35	502
4	38,11	440	487	47	475

Согласно данным МС/АЭС-ИСП, содержание калия и свинца в стеклах заметно отличается от рассчитанного. Это объясняется улетучиванием компонентов (свинца в виде оксида PbO и калия в виде надпероксида KO_2), которые частично поглощаются футеровкой печи. С увеличением содержания свинца в образцах потери калия и свинца возрастают, достигая 1,5% (в пересчете на оксиды). Чем выше содержание свинца в исходном составе, тем больше потери калия и свинца при варке. Это объясняется влиянием оксида свинца на вязкость силикатного расплава. Понижение вязкости расплава с ростом количества свинца в стекле облегчает диффузию ионов свинца и ио-

нов калия к поверхности и их испарение в виде кислородных соединений.

Важно учитывать также и потери золота в процессе варки рубинового стекла. Они составляют вплоть до двух третей от вводимого количества. Можно предположить, что золото улетучивается в процессе варки и поглощается футеровкой печи. В известной нам литературе сведения о потерях золота при варке отсутствуют. Чтобы проверить зависимость состава стекла от времени варки, часть образца 2 выдерживали в печи при максимальной температуре (1500 °C) в течение 4 ч (1 ч дополнительной варки). По данным МС-ИСП потери золота в конечном образце составили 66%

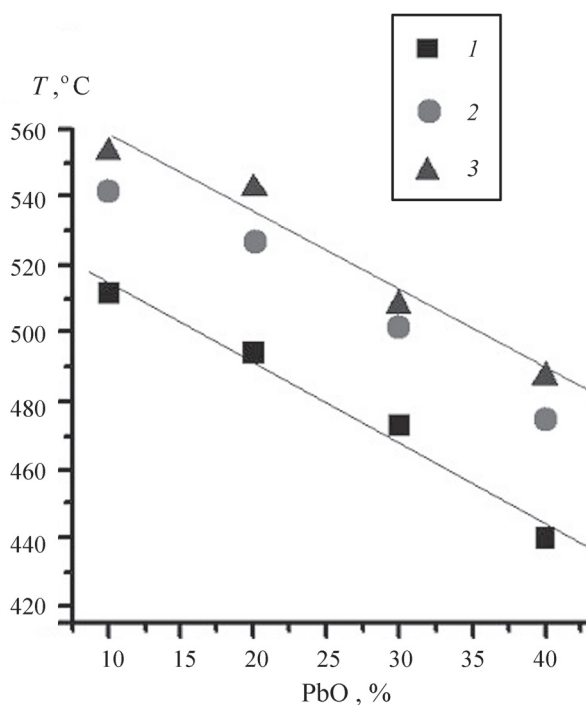


Рис. 1. Зависимость характеристической температуры синтезированных стекол от содержания оксида свинца: 1 – температура стеклования (T_g), 2 – температура размягчения (T_d), 3 – температура отжига (T_u)

по сравнению с введенным в шихту. Стекло, нагреваемое в течение 3 ч при данной температуре, теряет 46,5% золота. В работах по изучению стекол часто используют расчетные данные по составу стекла, не учитывая потери компонентов во время варки. Нами показано, что состав стекла напрямую зависит от условий и времени варки.

Характеристические точки изменения вязкости полученных стекол определены методом дилатометрии. Обработка дилатометрических данных, которую проводили с помощью программы ProteusAnalysis, заключалась в сглаживании полученных кривых усреднением значения в каждой точке по интервалу из четырех соседних точек. Затем кривая численно дифференцировалась, при этом бралась разностная центральная производная по трем узлам сетки. Данные о температуре стеклования (T_g), температуре размягчения (T_d), температурному интервалу стеклования ($T_g - T_d$) и температуре отжига (T_u) приведены в табл. 2 и на рис. 1. Представленные значения согласуются с имеющимися в литературе. С ростом содержания оксида свинца стекла становятся все более легкоплавкими, что облегчает их выработку на чугунную плиту. Температура отжига стекол, рассчитанная из данных дилатометрии, также последовательно уменьшается (табл. 2). Все полученные стекла являются «длинными», т.е. имеют плавный характер температурной зависимости вязкости в интервале стеклования. Интервал стеклования последовательно уменьшается при увеличении содержания свинца и уменьшении содержания оксида кремния (по мере ослабления основности).

При быстром охлаждении (закалке) стекло получается бесцветным или слабоокрашенным. Показано, что оно содержит Au^{+1} , стабилизированное силикатной матрицей. По данным мессбауэровской спектроскопии [6], ионы золота в бесцветном стекле образуют две линейные связи с двумя атомами кислорода: $-Si-O-Au-O-$. Такая линейная координация типична для золота(+1) и встречается, например, в аурате(+1) Na_3AuO_2 . Дополнительный сигнал в мессбауэровском спектре авторы относят к крупным частицам золота, которые не растворились в расплаве. Полученное стекло подвергают наведению или наводке – дополнительной термообработке при 500–700 °С (в зависимости от типа стекла).

В рубиновом стекле золото присутствует в виде наночастиц размером от 5 до 60 нм [7]. Такие частицы рассеивают и сильно поглощают зеленый

свет при 530 нм, почти полностью пропускают свет в красной и заметно – в синей области спектра. Частицы меньшего размера не вызывают окраски стекол, а более крупные (70–100 нм) сильно рассеивают свет. Уменьшение размера частиц приводит к разделению валентной зоны и зоны проводимости на отдельные уровни, металл в таком состоянии становится полупроводником и характеризуется определенной шириной запрещенной зоны. Для сферической наночастицы золота размером 20 нм плазмонная частота составляет 2,4 эВ (520 нм). Наночастица поглощает зеленый и частично синий свет (рассеяние света на ней незначительно), пропускает красный. Для частиц с размером >50 нм рассеяние больше и тоже вносит вклад. Межзонный переход выше уровня Ферми (из валентной зоны в зону проводимости) происходит при 2,5 эВ и выше, поэтому золотая фольга отражает свет при размере частиц > 500 нм и поглощает свет при размере частиц < 500 нм, чем и обусловлен ее золотой цвет. В наночастицах межзонные переходы влияют на полосу плазмонного резонанса. В серебре межзонный переход происходит при 4 эВ, а плазмонный резонанс – при 3 эВ. В случае золота из-за межзонного перехода плазмонная частота смещена в сторону более низких энергий (2,4 эВ). Энергию для колебаний наночастица получает извне. Поэтому волна, вступающая в резонанс с колебаниями частицы, затухает в наибольшей степени. Это явление называется эффект Ландау – затухание, обусловленное взаимодействием резонансных частиц с электромагнитными волнами, возникающими в плазме. Волна в плазме затухает по мере распространения: ее энергия поглощается электронами, которые движутся со скоростью, близкой к фазовой скорости волны, т.е. вступающими с ней в резонанс. Из теории Ми следует, что с увеличением размера частицы затухание уменьшается, а рассеяние возрастает. Так как свет отклоняет электроны из зоны проводимости и не поднимает электроны из валентной зоны в зону проводимости, запрещенная зона не участвует в этом процессе. Межзонные переходы в наночастицах приводят к поглощению света при размере частиц < 500 нм. Именно на этом участке спектры наночастиц и золотой фольги практически совпадают. В [8] указаны, по крайней мере, два межзонных перехода с максимумами при 330 и 470 нм. Наночастицы золота с $d < 2$ нм не проявляют полосы плазмонного резонанса, слабый широкий пик при 384 нм (ши-

рина 60 нм) приписан межзонному поглощению [9]. Полоса плазмонного резонанса представляет собой отдельный симметричный пик, ее асимметрия может быть вызвана частичным наложением с областью межзонных переходов в высокочастотной части спектра. В боратных стеклах $73\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Na}_2\text{O}-2\text{Sb}_2\text{O}_3$, допированных 0,5 мас.% золота, наведение окраски проводили при 470–530 °С в течение 9 ч. Показано [10], что с увеличением температуры пик плазмонного резонанса при 2,35 эВ (538 нм) увеличивается и становится более узким. О смещении максимума судить очень трудно вследствие сильного уширения пика и его перекрытия с областью межзонных переходов.

Положение пика плазмонного резонанса зависит от формы частицы, ее размера, топологии и диэлектрического окружения.

Нанокластеры металлов, по данным электронной микроскопии, имеют полиэдрическую форму. Расчеты показывают, что для нанокластеров с диаметром более 10 нм и малой анизотропией эффектом формы можно пренебречь, т.е. их можно рассматривать как сферические [11]. Из литературы известно, что наночастицы металлов эллиптической формы дают два отдельных пика плазмонного резонанса, соответствующие колебаниям электронов вдоль двух осей эллипса [12]. Иногда два отдельных пика воспринимаются как одна широкая полоса, смещенная в длинноволновую область. По предположению Уэйля этим объясняется первоначальное возникновение пурпурного окрашивания при наводке перед появлением рубиново-красного цвета. Наночастицы золота в натрий-кальций силикатном стекле, полученные в результате наводки, имеют кубическую решетку, характерную для металла (4,08 Å, группа Fm-3m). В стекле, окрашенном в синий цвет, наночастицы имеют форму эллипсоида [13].

Плазмонный пик имеет высокую интенсивность, поэтому для окрашивания стекла достаточно ввести 0,001–0,1 мас.% золота. При уменьше-

нии диаметра наночастиц происходит уширение резонансного пика и сдвиг полосы поглощения в область больших энергий. Красный цвет водного раствора наночастиц золота впервые объяснил в 1908 г. Густав Ми. В составленном им уравнении учитываются только колебательные моды первого порядка, что применимо лишь к нанокластерам с размером менее 20 нм. В случае более крупных частиц возникает необходимость учета мод более высокого порядка, так как электромагнитное поле не может однородно поляризовать наночастицу. Пик мод колебаний более высокого порядка соответствует более низким энергиям, что приводит к сдвигу полосы плазмонного резонанса в красную область. Иными словами, частота плазмонных колебаний на малых частицах происходит с более высокой энергией, чем на более крупных [14].

Возникновение окраски «золотого рубина» происходит в результате вторичной термообработки («наводки» или «наведении окраски», *англ* – *striking*). Этот процесс состоит из стадий восстановления ионов золота в силикатной матрице, нуклеации и роста наночастиц. В процессе восстановления могут участвовать как примесные ионы, содержащиеся в стеклофазе (прежде всего Fe^{3+}) так и специально вводимые добавки. Вслед за восстановлением золота в стекле происходит рост наночастиц новой фазы pAu^0 AuNP, который условно разделяют на три стадии: 1) инкубационный период (первые 10 мин); 2) рост первоначальных кластеров, лимитируемый диффузией одиночных атомов через стеклофазу (10–45 мин); 3) рост наночастиц, так называемое оствальдовское созревание (процесс конденсации пересыщенной фазы после завершения нуклеации, когда рост крупных зерен происходит за счет растворения более мелких).

Важную роль в наводке рубиновых стекол играет диоксид олова, который вводят в количестве 0,2–2 мас.% в виде оксида SnO_2 . Олово(+4) в

Т а б л и ц а 3

Максимумы полос перехода в электронных спектрах стекол в ближнем УФ

Номер стекла	Содержание PbO, мас. %	$({}_1\text{S}^0-{}_1\text{P}^1)$, нм	$({}_1\text{S}^0-{}_3\text{P}^1)$, нм	Граница поглощения, нм
1	11,06	211	292	333
2	18,72	209	303	350
3	26,95	210	311	355
4	38,11	211	319	372

стекле находится в октаэдрическом $[\text{SnO}_6]$ окружении, которое симметрично при низком содержании олова, но приобретает искажение при увеличении его концентрации.

Полученные нами при выработке на чугуновую плиту стекла были бесцветными, однако в случае образцов с более высоким содержанием стекла при выработке произошло частичное наведение окраски (стекло 3 – отдельные слабые красные полосы, стекло 4 – более интенсивные зоны красного цвета). В электронных спектрах полученных образцов (табл. 3, для исследования взяты бесцветные участки стекол 3 и 4) отсутствуют полосы поглощения в области видимого света. Известно, что в ближнем УФ (180–310 нм) наблюдаются пики переходов $6s^2-6s6p$, интенсивность которых резко возрастает при увеличении количества свинца. Левый пик, соответствующий переходу $1S^0-1P^1$, более интенсивен. Пик в низкочастотной области претерпевает красный (батохромный) сдвиг при увеличении количества свинца. Уширение полос объясняется присутствием в стекле ионов свинца со случайным ближним порядком или с различным локальным окружением. Урбаховский край поглощения (граница поглощения) находится в ультрафиолете при 333–372 нм, смещаясь в сторону видимой области спектра с увеличением содержания свинца.

Бесцветная окраска стекол, полученных при выработке стекломассы из тиглей, свидетельствует о том, что золото в них находится в виде ионов Au^+ , стабилизированных силикатной матрицей. Это соответствует литературным данным. В процессе вторичной термообработки происходит наведение окраски. На электронном спектре стекол в видимой области появляется узкий пик плазмонного резонанса наночастиц золота.

Следует отметить, что при вторичной термообработке наблюдается слабая деформация некоторых образцов. Это можно объяснить тем, что температура наводки выше температуры размягчения стекла (T_d), определенной dilatометрическим методом. Спектры, приведенные в работе, нормированы на толщину образца, равную 5 мм.

Рассмотрим более подробно процессы наведения окраски.

Стекло 1, содержащее 11,06% оксида свинца, при выработке на плиту бесцветно. Слабую розовую окраску оно приобретает только при длительном выдерживании в печи. Так, образец, выдержанный при 750 °С в течение 6 ч, имеет едва заметный розовый цвет. Интенсивность окраски возрастает при увеличении времени выдержки в печи.

Стекло 2, содержащее 18,72% оксида свинца, при выработке на плиту также бесцветно. Слабую розовую окраску образец приобре-

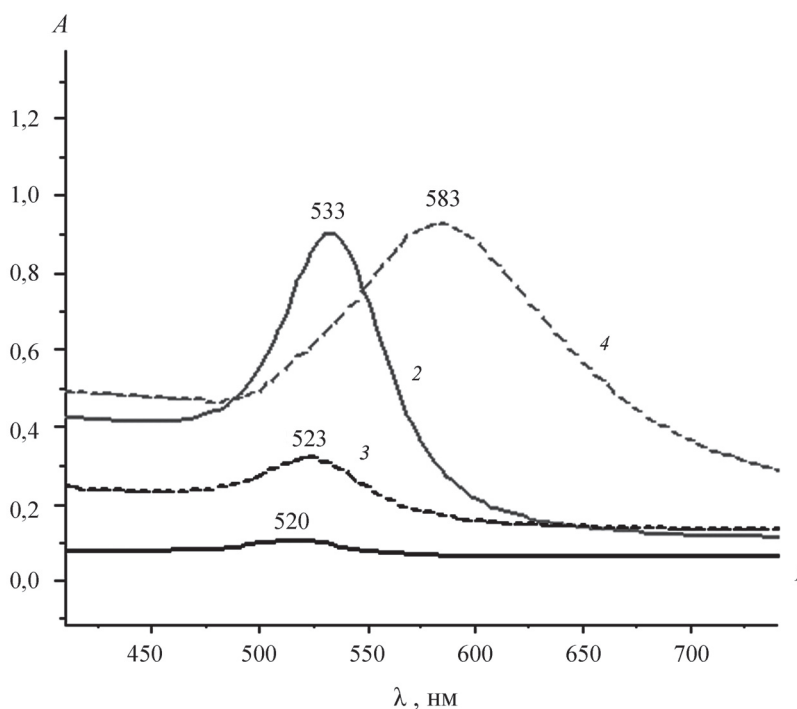


Рис. 2. Спектры пропускания образцов стекла 2 с разными условиями вторичной термообработки (1 – 650 °С, 10 ч; 2 – 600 °С, 10 ч + 650 °С, 10 ч; 3 – 700 °С, 5 ч; 4 – 700 °С, 30 ч)

тает после выдерживания при 700 °С в течение 5 ч. Как видно из электронных спектров, при меньшей температуре плазмонный пик слабо выражен (рис. 2). При увеличении времени наводки до 10 и 20 ч при температуре 600–650 °С стекло становится ярко-розовым с выраженным плазмонным пиком при 533 нм. Образец, выдержанный при 700 °С в течение 30 ч, приобрел слабоясное сине-фиолетовое окрашивание с ярко выраженным плазмонным пиком при 583 нм. Данный сдвиг обусловлен оствальдовским созреванием, ростом крупных наночастиц за счет растворения более мелких, что характерно при таком долгом времени термообработки и высокой температуре. Видимый дефект в виде небольших сферических пятен внутри стекла предположительно вызван девитрификацией или расстекловыванием. В стекле происходит образование кристаллических фаз, обусловленное попаданием в опасный интервал стеклования.

Стекло 3 при выработке не наводится, содержание оксида свинца в нем 26,95%. Образец приобрел яркую красную окраску после наводки при 650 °С в течение 10 ч. Плазмонный пик у данного образца наблюдается при 540 нм. Аналогичную окраску образец приобрел в ходе двухчасовой термообработки при 700 °С.

В стеклах 1, 2, 3 с увеличением температуры наблюдается батохромное смещение полосы плазмонного резонанса, что объясняется увеличением размера наночастиц. Это свидетельствует о том, что развитие наночастиц описывается механизмом оствальдовского созревания, когда после завершения нуклеации укрупнение зерен новой фазы происходит за счет растворения более мелких частиц. В стеклах, окрашенных наночастицами золота, наблюдается частичное перекрытие полосы плазмонного резонанса с широким пиком межзонного перехода, что затрудняет определение ширины каждого отдельного пика.

Стекло 4, содержащее 38,11% оксида свинца, отличается по свойствам от предыдущих образцов. При выработке на плиту произошло самонаведение на отдельных участках образца. Как и в случае других стекол, отдельные части выработанного образца были подвергнуты вторичной термообработке с последовательным увеличением температуры и времени. Низкая температура (550 °С) и малое время наводки привели к образованию стекла коричневого цвета – «печенки». У данного образца нет ярко выраженного пика плазмона (рис. 3). Также следует отметить, что урбаховский край поглощения, характеризующий границу поглощения в УФ, не изменил сво-

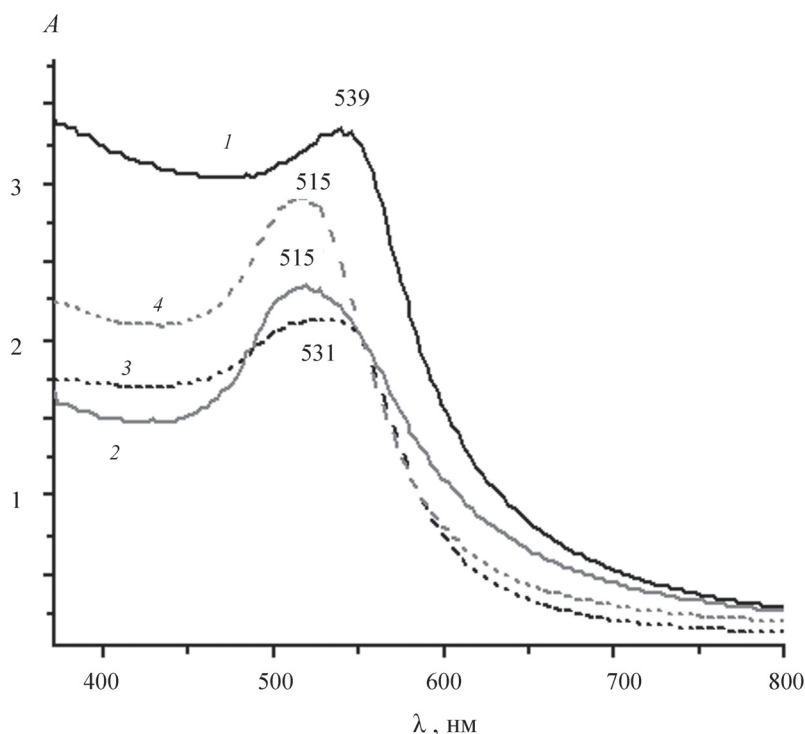


Рис. 3. Спектры пропускания образцов стекла 4, наведенные при разных условиях (1 – 600 °С, 1 ч; 2 – 650 °С, 10 ч; 3 – 600 °С, 4,5 ч; 4 – 750 °С, 2 ч)

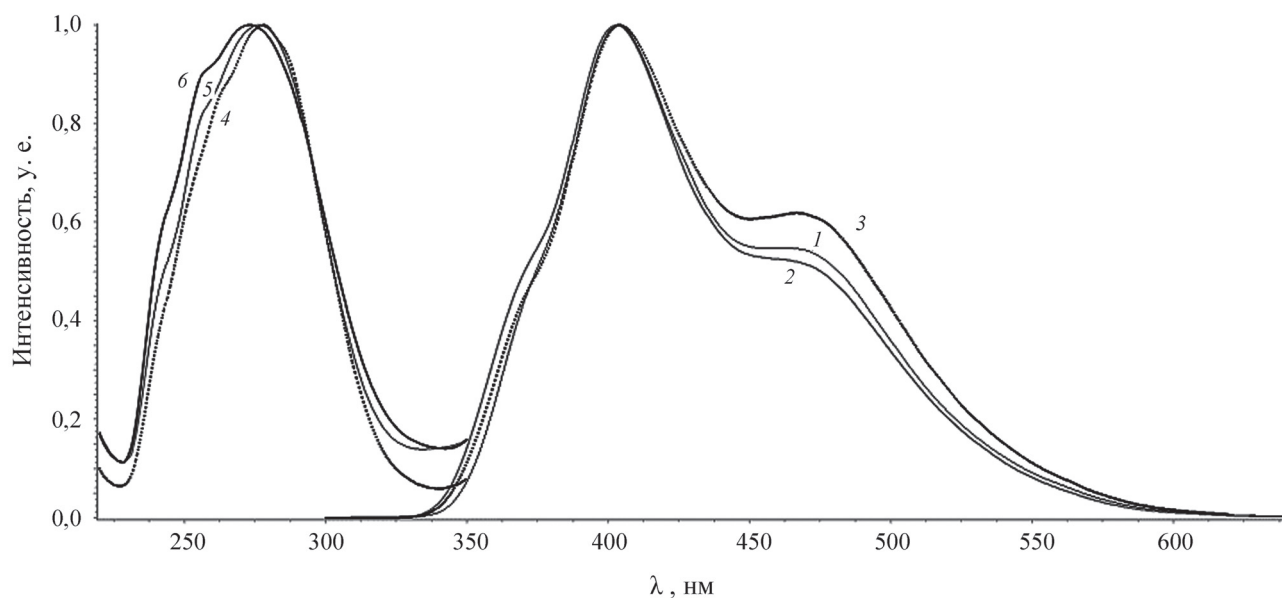


Рис. 4. Спектры люминесценции (кривые 1–3) и возбуждения (кривые 4–6) стекла 4. Спектры записаны для образцов стекла 4 без термообработки (кривые 2, 4), выдержанных при 650 °С (кривые 1, 6) и при 700 °С (кривые 3, 5)

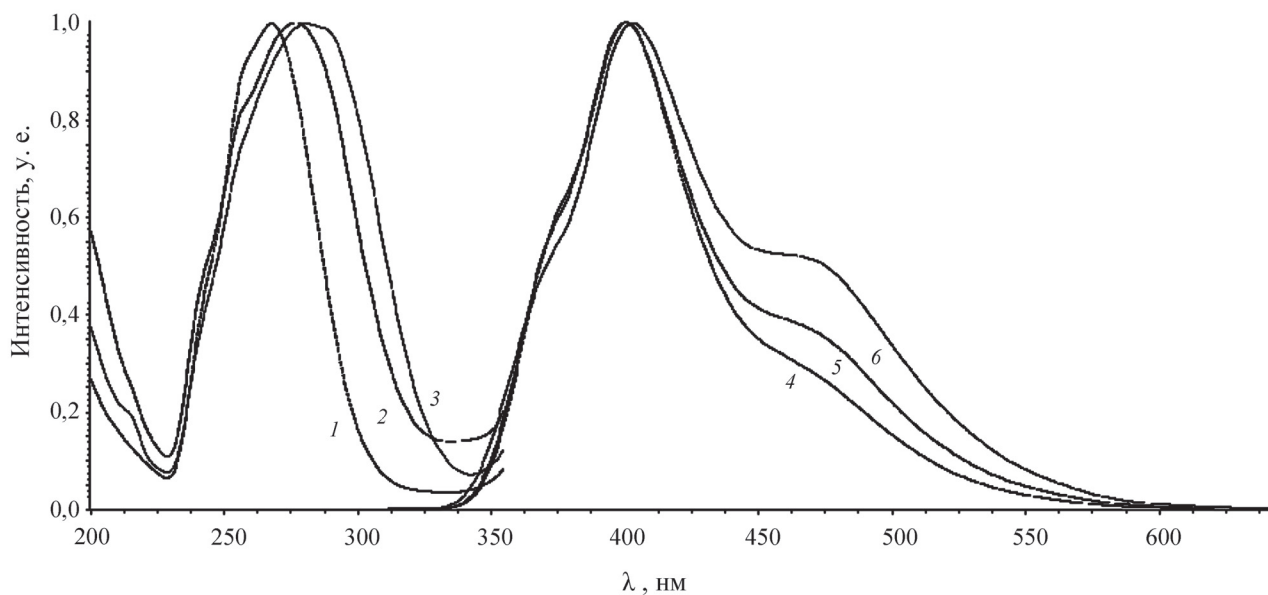


Рис. 5. Спектры возбуждения (кривые 1–3) и люминесценции (кривые 4–6) стекол 2, 3, 4. Спектры записаны для образцов стекла без термообработки: стекло 2 (кривые 1, 4), стекло 3 (кривые 2, 5) и стекло 4 (кривые 3, 6)

его стандартного положения по отношению к плазмонному пику. При последующем постепенном увеличении времени и температуры наводки получены темно-красные образцы. Вместо ожидаемого роста наночастиц и соответствующего увеличения длины волны поглощения, наблюдается обратное: максимумы пика плазмонного резонанса лежат при 514, 525 и 538 нм. Отсюда можно сделать вывод об уменьшении размеров

наночастиц и, вероятно, увеличении их количества (образцы более темные). Интересно также то, что урбаховский край поглощения претерпевает сдвиг в сторону видимой области с повышением интенсивности S–P-переходов. Все это свидетельствует о взаимодействии наночастиц золота с окружением, в котором значительное место занимают пирамиды $[\text{PbO}_x]$. Таким образом, при переходе от образца с содержанием PbO

Т а б л и ц а 4

Максимумы в спектрах люминесценции стекол ($\lambda_{\text{возб.}} = 277 \text{ нм}$)

Номер стекла	Максимум интенсивности		
	I	II	III
2	478	400	372
3	478	400	373
4	475	403	371

26,95% к образцу, содержащему 38,11% PbO, происходит резкое изменение свойств – стекла становятся самонаводящимися, их окраска становится красной за счет большего поглощения в синей области спектра. Аналогичное явление описано в литературе на составах, содержащих ионы переходных металлов и оксид селена [15], но не получило объяснения. В высокосвинцовых составах такое изменение свойств мы связываем с разрушением кремнекислородного каркаса и его заменой на каркас, состоящий из пирамид $[\text{PbO}_x]$. Если в бинарной системе PbO-SiO_2 такая структурная перестройка наблюдается при 60% PbO, то в тройной системе $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$, содержащей ионы модификатора (калия), такая перестройка происходит не столь резко, но при меньшем содержании оксида свинца в стекле. На макроуровне это выражается в уменьшении вязкости стекла, что приводит к частичному растворению уже образовавшихся наночастиц при увеличении температуры и времени выдержки.

Анализ спектров поглощения серии стекол, наведенных при одних и тех же условиях, показывает, что стекло 4 дает пик плазмонного резонанса при наиболее низкой длине волны, т.е. содержит наиболее мелкие наночастицы.

В спектрах люминесценции (табл. 4; рис. 4, 5) наблюдается широкий пик, который может быть разложен на три гауссианы, максимумы которых приведены в табл. 4.

Наиболее интенсивен для всех образцов пик II при ~400 нм, который можно отнести к $^3\text{P}_1-^1\text{S}_0$ -переходу свинца. Плечо I при ~478 нм можно отнести к запрещенному переходу $^3\text{P}_0-^1\text{S}_0$, в то время как отнесение плеча III при ~372 нм сделать сложнее. Мы можем предположить, что оно относится к переходу $^1\text{P}_1-^1\text{S}_0$, однако он, как правило, проявляется при меньшей длине волны (310–330 нм). Другой вариант его отнесения – запрещенный переход $^3\text{P}_2-^1\text{S}_0$, обычно не проявляющийся в спектрах люминесценции кристаллических материалов и более вероятный в стекле.

Относительная интенсивность пиков I и II падает при росте концентрации свинца. Кроме того, наблюдается небольшой сдвиг пика II в красную область при переходе к высокосвинцовому составу.

В спектрах возбуждения можно выделить три гауссова компонента (~240, ~250 и ~270 нм), причем последний (наиболее интенсивный) закономерно сдвигается при росте содержания свинца (268, 276, 280 нм для 20, 30 и 40% свинца соответственно).

Термообработка приводит к некоторым изменениям в спектрах люминесценции. Так, максимум в спектре люминесценции, отвечающий переходу $^3\text{P}_0-^1\text{S}_0$, не претерпевая существенного сдвига, увеличивает свою относительную интенсивность, в то время как два других не меняются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даувальтер Н.А. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. М., 1957.
2. Vogel W. Glass Chemistry. Springer-Verlag, 2nd edition. 1992. P. 158.
3. Kohara S., Ohno H., Takata M., Usuki T., Morita H. // Phys. Rev. 2010. В 82. P. 134209.
4. Хвостиков В.А., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 14.
5. Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.В., Бурмий Ж.П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 7. С. 6.
6. Wagner F.E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q.A., Martinek K.-P. // Nature. 2000. Vol. 7. P. 691.
7. Weyl W.A. Coloured Glasses. Society Glass Technology. Chaptown, 2016.
8. Etchegoin P.G., Le Ru E.C., Meyer M. // Journ. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 164705.
9. Zheng J., Petty J.T., Dickson R.M. // Journ. Amer. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 7780.

10. Sasai J., Hirao K. // Journ. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 8. P. 4548.
11. Елисейев А.А., Лукашин А.В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. Методические материалы. М., 2007. С. 5.
12. Mennig M., Berg K.-J. // Materials science and engineering. 1991. В 9. P. 421.
13. Pellerin M., Blondeau J.-P., Noui S., Allix M., Ory S., Veron O., Sousa Meneses de D., Massiot D. // Gold Bull. 2013. Vol. 46. P. 243.
14. Егоров А.М., Гукасов В.М., Иванов А.И., Рубцова М.Ю., Яминский И.В. // Инноватика и экспериментализация. 2014. Вып. 2(13). С. 60.
15. Stalhandsske C., Bring T., Jonson B. // Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 2006. Vol. 47. N 4. P. 12.

Поступила в редакцию 18.12.17

THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION ON COLOR OF LEAD-SILICATE GLASSES CAUSED BY GOLD NANOPARTICLES

M.N. Andreev¹, A.A. Drozdov¹, Yu.A. Belousov², V.K. Karandashev³, V.A. Khvostikov³.

(¹ Lomonosov Moscow State University; ² The Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences; ³ The Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences; e-mail: camertus@mail.ru)

The influence of lead content in the K_2O – PbO – SiO_2 system on the color of glasses caused by plasmon resonance of gold nanoparticles is discussed. It has been shown that in glasses with high lead content a longer time of secondary heat treatment (“striking”) and high temperature affect a hypsochromic shift of plasmon frequency in UV-vis spectra, while for the remaining compositions a bathochromic effect is observed. This is explained by the change in the structural role of lead in the silicate matrix.

Key words: lead silicate glasses, gold nanoparticles, plasmonic resonance, electronic spectroscopy, luminescence spectra.

Сведения об авторах: Андреев Максим Николаевич – инженер кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (maksandreev@inbox.ru); Дроздов Андрей Анатольевич – доцент кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (camertus@mail.ru); Белоусов Юрий Александрович – науч. сотр. Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, канд. хим. наук (belousov@gmail.com); Карандашев Василий Константинович, зав. лабораторией ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, канд. хим. наук (karan@iptm.ru); Хвостиков Владимир Анатольевич – ст. науч. сотр. Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, канд. физ.-матем. наук (khvos@ipmt.ru).