

ARTICLE HISTORY: Received: September 20, 2021 Accepted: November 13, 2021 Published: November 19, 2021

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОПРИСТЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ

**Шахгильдян Георгий Юрьевич**

*Кандидат химических наук, доцент кафедры  
химической технологии стекла и ситаллов,*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

Метаданные:

1. Полное название статьи;

Структурные особенности нанопристых стекол после высокотемпературного спекания

2. Укороченный вариант названия статьи (Running title);

Особенности нанопристых стекол

3. ФИО автора статьи;

Шахгильдян Георгий Юрьевич

4. Ученое звание, ученая степень, должность;

Кандидат химических наук, доцент кафедры

5. Место работы: кафедра, факультет, название вуза;

Доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

6. Город, страна;

Москва, Россия

7. Рабочий адрес с почтовым индексом, рабочий телефон.

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

9. Информация о гранте

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук №МК-1194.2020.3

## STRUCTURAL FEATURES OF NANOPRISE GLASSES AFTER HIGH-TEMPERATURE SINTERING

**Shahgildyan Georgy Yurievich**

*Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department  
chemical technology of glass and sitalls,*

*Russian Chemical-Technological University named after DI. Mendeleev*

Metadata:

1. Full title of the article;

Structural features of nanoporous glasses after high-temperature sintering

2. A shortened version of the title of the article (Running title);

Features of nanoporous glasses

3. Full name of the author of the article;

Shahgildyan Georgy Yurievich

4. Academic title, academic degree, position;

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department

5. Place of work: department, faculty, name of the university;

Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Glass and Sitalls, Russian University of Chemical Technology. DI. Mendeleev

6. City, country;

Moscow, Russia

7. Work address with postal code, work phone number.

125047, Moscow, Miuskaya square, 9.

9. Information about the grant

This work was supported by the Grant of the President of the Russian Federation for Young Scientists Candidates of Science No. MK-1194.2020.3

**Аннотация.** Нанопористое стекло – матрица для композиционных оптических материалов, в которой путем импрегнирования различных активаторов возможно инициировать появление нехарактерных для композиционных материалов свойств. При этом основной параметр структуры нанопористого стекла – пористость, можно контролировать методом высокотемпературного спекания. В данной работе мы изучили влияние температурного спекания на структуру пористого стекла.

**Abstract.** Nanoporous glass is a matrix for composite optical materials, in which, by impregnating various activators, it is possible to initiate the appearance of properties uncharacteristic of composite materials. In this case, the main parameter of the structure of nanoporous glass is porosity, which can be controlled by the method of high-temperature sintering. In this work, we have studied the effect of thermal sintering on the structure of porous glass.

**Ключевые слова:** пористое стекло, нанопористое стекло, структура, спекание, электронная микроскопия

**Key words:** porous glass, nanoporous glass, structure, sintering, electron microscopy

---

Нанопористые стекла (НПС) – это продукты химической обработки фазово-разделенных щелочборосиликатных стекол: под действием неорганических кислот происходит селективное вытравливание химически нестойкой натриево-боратной фазы, что приводит к формированию сквозных наноканалов, заполненных глобулами вторичного кремнезема. Диаметр таких каналов может достигать 7-10 нм, а при дальнейшей обработке щелочными растворами увеличиваться до 100-400 нм. Важной особенностью НПС является возможность получения пор с узким распределением по размерам [1,2]. Благодаря наличию сквозной открытой пористости и возможности тонкой настройки размеров пор НПС представляют большой интерес для применений в области биотехнологических исследований, хроматографии, катализе, при создании сенсорных устройств и биоматериалов [3, 4].

Для получения НПС используют стеклообразующие системы, в которых возможно протекание процесса ликвации – фазового разделения изначально однородной жидкости на две жидкие фазы, имеющие четкую границы раздела. Ликвидировавшие стекла образуются в момент затвердевания метастабильной фазы, состоящей из двух взаимопроникающих фаз. К примеру, для натриевоборосиликатных стекол, такими фазами являются натриевоборатная и кремнеземистая. В общем случае, в зависимости от параметров термообработки, ликвация может приводить к формированию структуры двух типов: замкнутой (капельной) или непрерывной (каркасной). Для получения НПС необходимо формирование в исходном стекле непрерывной двухкаркасной структуры. На параметры будущих пор влияет состав исходного стекла, условия термообработки. С увеличением температуры вязкость стекла уменьшается, и поэтому возрастает скорость ликвации.

Этому способствует спинодальный механизм фазового разделения. Он характеризуется отрицательной производной свободной энергии Гиббса по составу. Если вторая производная положительна, то распад идет по бинадальному механизму, и образуется капельная структура, не позволяющая получать пористые стекла.

Для стекол натриевоборосиликатной системы, лежащих в пределах спинодальной области, подход от высоких температур приводит к капельной фазовой структуре, а от низких – к двухкаркасной. При медленном охлаждении преимущественно образуется капельная структура. При кислотном травлении ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол параллельно происходит ряд процессов способствующих образованию пор и препятствующих этому: диффузия продуктов травления и компонентов травильного раствора; растворение натриевоборатной фазы; диффузия ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ ; образование золя и геля; зарядка поверхности и капиллярные явления. Все эти процессы зависят от состава, структуры термообработанного стекла и условий травления.

Необходимость создания новых люминесцентных и лазерных сред, а также сред для лазерной записи, создает новый запрос на НПС. Импрегнация НПС растворами, содержащими редкоземельные или переходные металлы, позволяет создавать наноконкомпозиты, содержащие заданную концентрацию ионов металлов. Последующая консолидация этих композитов при температуре схлопывания пор НПС приводит к получению прозрачного монолитного стекла, содержащего необходимое количество ионов-активаторов, однородного распределенных в объеме материала [5]. Лазерное формирование двулучепреломляющих микрообъектов в НПС позволяет значительно повысить скорость записи данных, открывая пути для создания новых носителей информации [5-7].

Другое перспективно направление применение НПС – подложки для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), принцип их действия основан на усилении амплитуды электромагнитного поля вблизи искривленных и наноструктурированных поверхностей благородных металлов. Усиление поля наблюдается на острых краях металлической поверхности, на отдельных либо агрегированных металлических наночастицах, на наноструктурированных металлических поверхностях. Согласно сложившемуся представлению об электромагнитном механизме ГКР, усиление обусловлено плазмонным откликом металлической наноструктуры и локализовано в ее приповерхностной зоне [9, 10].

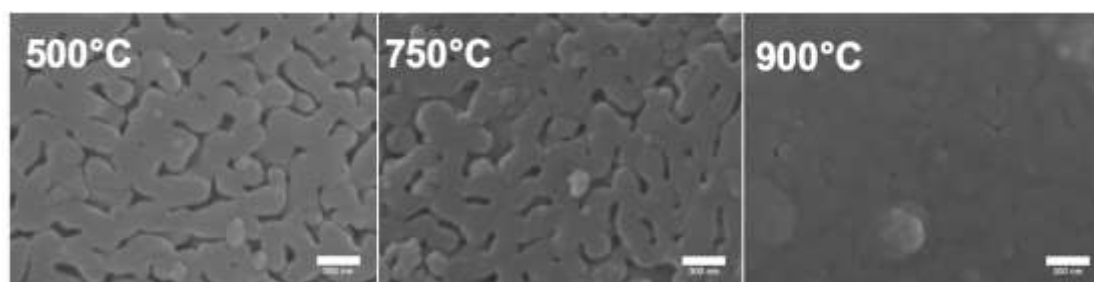
На сегодняшний день исследуются подложки с использованием благородных металлов в форме наночастиц, островковых пленок и др., которые внедряются в различные матрицы-подложки – полимеры,

керамику, кристаллы, стекла, бумагу [10]. Помимо эффективности усиления сигнала ГКР важным требованием для ГКР-подложек является возможность их многократного использования и невысокая стоимость производства. Исследования показывают, что нанопористые материалы могут стать удобной матрицей для формирования в них металлических наночастиц с целью создания недорогих и многоразовых ГКР-подложек [11-13]. В этой связи, в данной работе мы синтезировали НПС с наночастицами золота и изучили их структуру.

Образцы НПС были получены травлением образцов стекла марки ДВ-1 в растворе  $H_2SO_4$  в ультразвуковой ванне в течение суток при постоянной температуре  $80^\circ C$ . По истечению этого времени образцы были просушены на воздухе и обработаны в лабораторной печи при температурах в диапазоне  $500-1000^\circ C$  в течение 3 ч для исследования влияния процесса высокотемпературной консолидации на структуру стекла.

Структура стекла исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа VEGA3, Tescan, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с использованием зондовой НаноЛаборатории ИНТЕГРА Спектра, НТ-МДТ, при возбуждении на длине волны 488 нм.

На рис.1 приведены изображения с СЭМ, демонстрирующие изменение пористой структуры стекла с увеличением температуры обработки. Анализ изображений показал, что средний размер пор в образце НПС после термообработки при 500 град. С составил  $78 \pm 5$  нм. При увеличении температуры обработки до 750 град. С средний размер пор уменьшился до  $50 \pm 5$  нм. Дальнейшее увеличение температуры обработки привело к практически полной консолидации пор, на снимке видны фрагменты пор размером 10-20 нм. Необходимо отметить, что средний размер пор в образце НПС до термообработки был равен  $80 \pm 5$  нм.



*Рис. 1. Изображения СЭМ образцов стекла после температурной обработки при 500, 750 и 900 град. С в течение 3 ч. Масштаб 300 нм*

На спектрах КР (рис. 2) видно, что с увеличением температуры обработки образцов ПС выше  $750^\circ C$  происходит поверхностная кристаллизация образцов. Дальнейшее повышение температуры ведет к формированию на поверхности кристаллов кристобалита, что связано с перекристаллизацией силикатной фазы НПС. Наличие кристаллической фазы может негативно влиять на работу ГКР-подложек, в то же время, желательно использовать подложки с максимальной температурной обработкой, в силу больших размеров наночастиц золота, формируемы в порах. Поэтому для дальнейшей работы по изучению возможности усиления сигнала аналита был выбран образец НПС после обработки при  $750^\circ C$ .

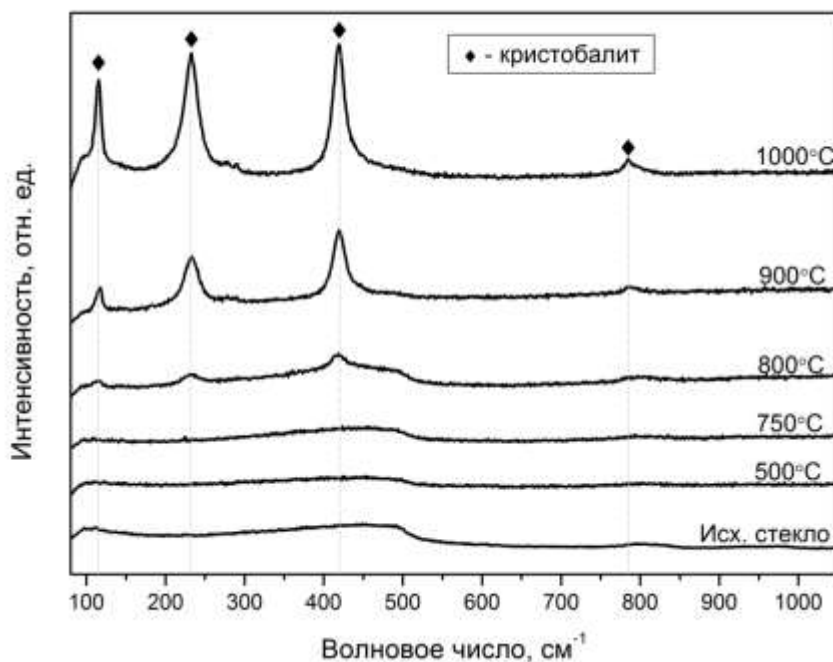


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света образцов НПС, после обработки при различных температурах в течение 3 ч

Таким образом, в данной работе методом кислотного травления была получена серия образцов нанопористых стекол и изучена структура стекол после высокотемпературного спекания. Исследование структуры методом СЭМ показало, что при повышении температуры спекания с 500 до 900 град. С происходит снижение среднего размера пор с 80 до 15 нм. Это говорит о том, что, варьируя температуру обработки, можно тонко настраивать пористость материала. Результаты анализа образцов методом спектроскопии КР показали, что при спекании стекла при температурах более 900 град. С на поверхности начинают формироваться кристаллические фазы кристобалита.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук №МК-1194.2020.3.

#### Список литературы / References

1. Levitz P. et al. Porous Vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption //The Journal of chemical physics. – 1991. – Vol. 95. – №. 8. – pp. 6151-6161.
2. Komandin G. A. et al. Effect of moisture adsorption on the broadband dielectric response of SiO<sub>2</sub>-based nanoporous glass //Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 126. – №. 22. – pp. 224303.
3. Mazilu C. et al. Nanoporous glass in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> oxidic system, for potential biomedical applications //Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2007. – Vol. 9. – №. 7. – pp. 2036-2040.
4. Shakhgil'dyan G. Y. et al. Nanoporous glass with controlled pore size for high-efficiency synthesis of oligonucleotides //Glass and Ceramics. – 2019. – Vol. 75. – №. 9-10. – pp. 377-382.
5. Xia J. et al. Rare-earth doped silica microchip laser fabricated by sintering nanoporous glass //Optics letters. – 2005. – Vol. 30. – №. 1. – pp. 47-49.
6. Fedotov S. S. et al. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-micro second burst of femtosecond pulses //Optics letters. – 2018. – Vol. 43. – №. 4. – pp. 851-854.
7. Lipatiev A. S. et al. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses //Applied Optics. – 2018. – Vol. 57. – №. 4. – pp. 978-982.
8. Fedotov S. S. et al. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass //Optics Letters. – 2020. – Vol. 45. – №. 19. – pp. 5424-5427.
9. Barbillon G. Latest Novelties on Plasmonic and Non-Plasmonic Nanomaterials for SERS Sensing //Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – №. 6. – pp. 1200.

10. Sharma B. et al. SERS: Materials, applications, and the future //Materials today. – 2012. – Vol. 15. – №. 1-2. – pp. 16-25.
11. Pan Z. et al. Surface-enhanced Raman probing of biomolecules using Ag-coated porous glass-ceramic substrates //Journal of Raman Spectroscopy – 2005. –Vol. 36. – №. 11. – pp. 1082-1087.
12. de Barros Santos E., Sigoli F. A., Mazali I. O. Metallic Cu nanoparticles dispersed into porous glass: A simple green chemistry approach to prepare SERS substrates //Materials Letters. – 2013. – T. 108. – C. 172-175.
13. Zou W. et al. Porous alumina aerogel with tunable pore structure for facile, ultrasensitive, and reproducible SERS platform //Journal of Raman Spectroscopy. – 2019. – Vol. 50. – №. 10. – pp. 1429-1437.