

Адсорбция углерода и ее влияние на оптические свойства опала 77-30569/284745

11, ноябрь 2011

Юрасова И. И., Юрасов Н. И.

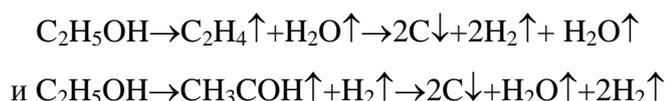
УДК 541.1

МГТУ им. Н.Э. Баумана
nikyurasov@yandex.ru

Существуют минералы опала с разной окраской [1]. Каркас опала состоит из глобул аморфного SiO_2 . При росте опала в природе возможны различные виды термоусловий, как с избытком, так и недостатком кислорода. Для понимания цвета и особенно блеска кристалла важно исследовать влияние допирования простейшими элементами, в первую очередь углеродом, который значительно распространен в природе и соединения которого используются в синтезе опала. Рассмотрим синтез опала [2] в котором используются тетраэтоксисилан (ТЭОС), и аммиачный раствор спирта. Синтез опала включает в себя несколько стадий: гидролиз тетреэтоксисилана в спирто-водно-аммиачной среде, промывка образовавшегося осадка, сушка и отжиг образца в атмосфере аргона. При учете того факта, что гидроксид аммония использовался в качестве катализатора и обеспечивал лишь щелочной характер среды ($\text{pH} = 11-12$), реакцию гидролиза ТЭОСа можно представить следующим уравнением:



Образовавшийся при гидролизе этанол частично вымывают при гидротермальной обработке. Остатки этанола разлагаются при высокой температуре ($500 - 550^\circ\text{C}$) в процессе отжига по следующим схемам:



Относительные доли этих реакций при данной температуре $\frac{1}{4}$. В процессе обеих реакций выделяются газообразные компоненты, которые покидают зону реакции и в процессе удаления из нее могут частично разлагаться с образованием аморфного углерода. Выделяющийся углерод адсорбируется на внутренней поверхности пор в опаловой матрице. В результате остаточное количество углерода в порах составило порядка 0,1 мас.% [3].

Оценим максимальную весовую долю углерода при условии его полного выделения в поры опаловой матрицы в аморфном состоянии. Молекулярная масса ТЭОСа равна 208 г/моль, и доля углерода составляет 46,2 масс. %. Массовая доля диоксида углерода в ТЭОСе составляет 28,8 %. Диоксид углерода образует сферические наноглобулы с диаметром порядка 100 нм, которые образуют плотную упаковку в виде гранцентрированной кубической решетки [2]. Объемная доля пор при этом составляет 26 %, и если предположить, что поры заполнены веществом с плотностью равной плотности диоксида кремния, то доля этого вещества составит 10,1 масс. % от ТЭОСа. Так как плотность аморфного углерода составляет $1,8 - 2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, а плотность аморфного диоксида кремния равна $2,26 \cdot 10^3$ кг/м³ [4], то поры в ГЦК решетке не могут вместить весь выделяющийся углерод. Этот расчет проделан в предположении, что все атомы углерода остались в опаловой матрице. Таким образом, углерод может быть осажден в порах лишь частично. Оценим массовую долю углерода при полном заполнении пор в ГЦК решетке. В порах опаловой матрицы можно разместить максимально 24,7 масс. % углерода. Сравнивая эту оценку с достигнутым заполнением углеродом пор опаловой матрицы [3] можно сделать вывод, что в работе [3] изучался случай малой концентрации углерода в порах. Как видно из приведенных химических процессов, происходящих при высокотемпературном отжиге в опаловой матрице, имеется возможность повышения концентрации аморфного углерода в порах.

Там же [3] исследовалось изменение отражения от опаловой матрицы с включениями углерода. Было установлено, что наличие углерода увеличивает коэффициент отражения в видимой области спектра. У таких образцов опаловых матриц коэффициент отражения достигает 40 – 50 %. Это значение коэффициента отражения достигается при малых концентрациях углерода составляющих около 0.5 объемного %. До сих пор не было исследовано, как изменяется коэффициент отражения при больших концентрациях аморфного углерода, включая 100 % заполнение пор. Наиболее рациональным способом проверить, как меняется коэффициент отражения, является компьютерное моделирование, которое позволяет менять концентрацию углерода в очень широких пределах. Поэтому было необходимо построить адекватную модель и провести численный анализ модели при всех концентрациях углерода.

Для построения модели мы предположили, что в результате отжига в атмосфере инертного газа углерод выделялся равномерно в объеме пор и покрыл наноглобулы слоем толщиной δ , определяемой по формуле:

$$\delta = \frac{2}{3\pi} \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \eta_c D, \quad (1)$$

где η_c - объемная доля покрытия углеродом шаров, D - диаметр шара.

Для оценки толщины слоя используем следующие числовые значения $\eta_c = 0.005$ и $D = 290$ нм [3]. В итоге, получаем, что величина δ равна 0.2 нм. Приведенная оценка позволяет рассматривать углеродные включения с помощью модели эффективной среды. В простейшем случае, согласно этой модели комплексная диэлектрическая проницаемость многокомпонентной среды определяется формулой $\varepsilon_{eff} = \sum \varepsilon'_j \eta_j + i \sum \varepsilon''_j \eta_j$, где η_j - объемная доля компонента с индексом j [5].

Рассмотрим в качестве модели опаловой матрицы слой толщиной равный межплоскостному расстоянию для кристаллических плоскостей, на которых происходит брэгговская дифракция. Амплитудный коэффициент отражения от первой кристаллической плоскости r_1 , на которую падает луч света, согласно формуле Френеля равен:

$$r_1 = \frac{n_1 - n_{2eff}}{n_1 + n_{2eff}}, \quad (2)$$

где $n_1 = 1$, так как опал находится на воздухе.

Рассматривая интерференцию амплитуд лучей, отраженных от первой и второй кристаллических плоскостей, получаем формулу для амплитудного коэффициента отражения от выбранной системы плоскостей:

$$r = r_1 + r_2(1 - r_1) \exp\left(\frac{i4\pi n_{2eff} a}{\lambda}\right), \quad (3)$$

где r_2 - амплитудный коэффициент отражения от второй кристаллической плоскости, n_{2eff} - комплексный эффективный показатель преломления среды заполняющей опаловую матрицу, a - межплоскостное расстояние, λ - длина волны света в вакууме, причем согласно модели эффективной среды имеем:

$$n_{2eff}^2 = n_{SiO_2}^2 \eta_1 + (n_c^2 - K_c^2) \eta_c + 1 - \eta_1 - \eta_c + i2n_c K_c \eta_c, \quad (4)$$

где n_{SiO_2} - показатель преломления и η_1 - объемная доля аморфного SiO₂, n_c, K_c, η_c - показатель преломления, показатель поглощения и объемная доля углерода. При выводе формулы (3) учитывалась непрерывность амплитуды на границе первой кристаллической плоскости. Второе граничное условие было выбрано в задании амплитудного коэффициента отражения на второй кристаллической плоскости. В итоге компьютерного моделирования было выбрано следующее значение r_2 , а именно: $r_2 = -0,5$. С учетом формулы (4), после подстановки формулы (2) в формулу (3), и учета того, что волна падает на первую кристаллическую плоскость из среды с показателем преломления равным единице, была получена следующая формула:

$$r = \frac{1 - n_{2eff} + 2n_{2eff}r_2 \exp\left(\frac{-4\pi k_{2eff}a}{\lambda}\right) \exp\left(\frac{i4\pi n_{2eff}a}{\lambda}\right)}{1 + n_{2eff}}. \quad (5)$$

Искомый коэффициент отражения R равен: $R = |r|^2$. По этой формуле было выполнено моделирование зависимости коэффициента отражения от энергии фотона, падающего нормально на поверхность опаловой матрицы. В числовых расчетах использовались данные, приведенные в работе [3] для значений постоянной кристаллической решетки (a) в направлении [111], а также значение η_1 , равное пористости исходного опала (P_0 в работе [3]), и значение объемной концентрации углерода, которая определялась двумя способами. Значения параметров аморфного углерода n_c, K_c были взяты из работы [6]. При первом способе массовая доля углерода пересчитывалась в объемную - P_{01} . Во втором способе - из пористости после отжига в атмосфере кислорода вычиталась пористость в атмосфере аргона - P_{02} . Результаты этого анализа приведены в таблице 1. Различие в значениях данных из колонок I и II, по-видимому, связано с недостаточной точностью измерений.

Таблица 1.

Объёмная пористость и объемная доля углерода в образцах опала.

Образец	$P_{01} = \eta_1$ [3]	P_{02} [3]	(I): $P_{01} - P_{02} = \eta_c$	(II): η_c
фиолетовый	0.422	0.417	0.005	0.0018
Зеленый	0.373	0.353	0.020	0.0023
Красный	0.458	0.452	0.006	0.0024

Обобщенные результаты численного моделирования приведены в таблице 2, где λ_m - длина волны, соответствующая максимуму отражения.

Таблица 2.

Сопоставление расчётных и экспериментальных результатов.

Образец	Теор. λ_m , нм	Экспер. λ_m , нм [7]	Теор. R	Экспер. R [7]
фиолетовый	422 – 444	443	0.3 – 0.5	0.32
зеленый	515 – 533	530	0.3 – 0.5	0.35
красный	605 – 617	617	0.3 – 0.5	0.48

В четвертой колонке таблицы приведены результаты компьютерного моделирования, отраженные на графиках рисунков 1, 4, 6.

Типичные результаты компьютерного моделирования, зависимости коэффициента отражения от энергии фотонов для красного, зеленого и фиолетового образцов опаловой матрицы, приведены на рисунках 1-7, а для максимального заполнения углеродом пор - на рисунке 8.

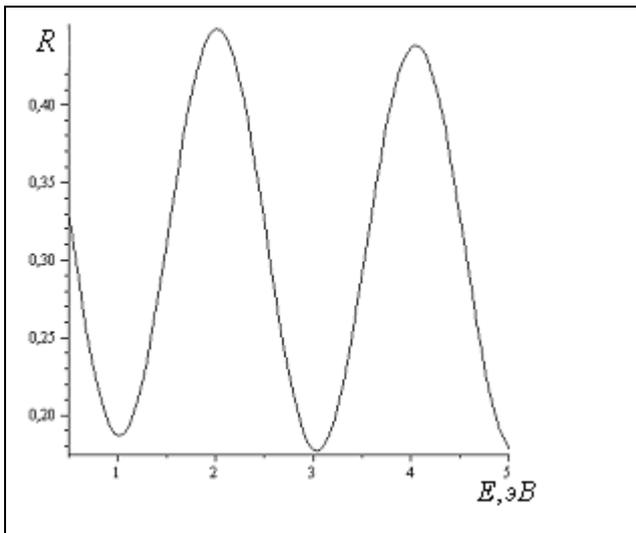


Рис.1. Резонансы при отражении от красного образца опала в видимой и ультрафиолетовой области ($\lambda_{m1} = 615 \text{ нм}$ и $\lambda_{m2} = 307 \text{ нм}$).

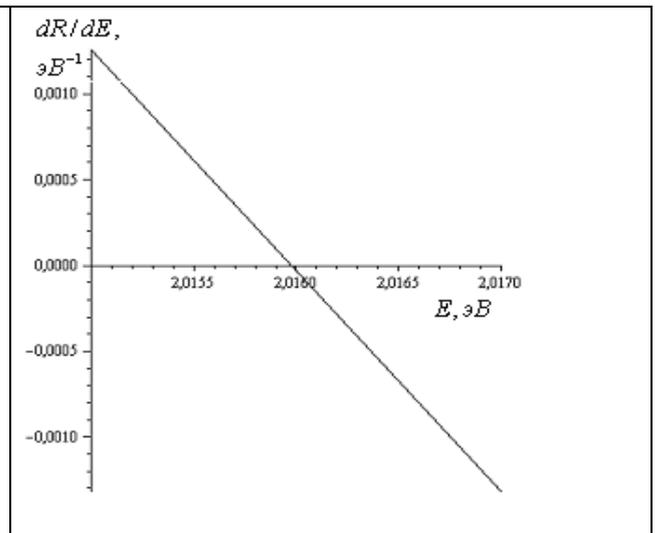


Рис.2. Определение энергии фотона при первом резонансном отражении от красного образца опала.

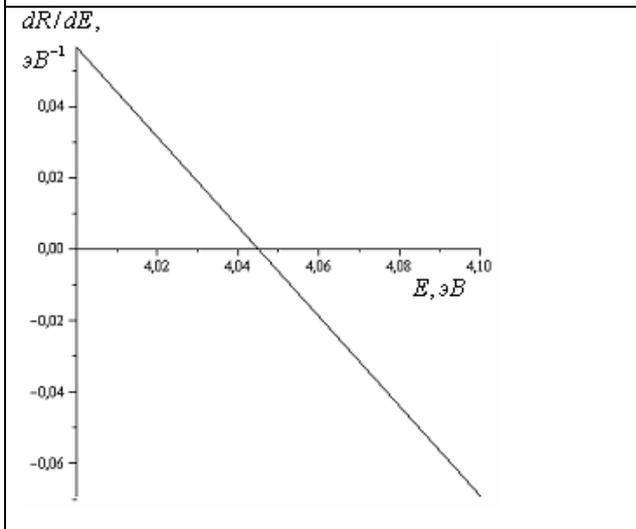


Рис.3. Определение энергии фотона второго резонанса отражения для красного образца опала.

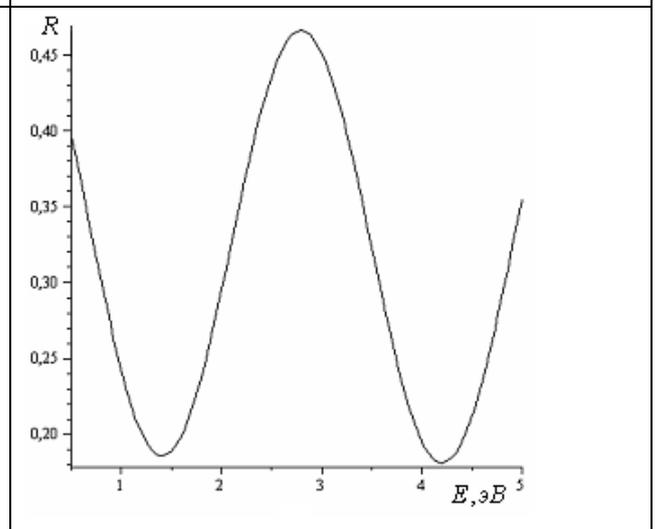


Рис.4. Резонансное отражение от фиолетового образца опала в видимой области ($\lambda_{m1} = 443 \text{ нм}$).

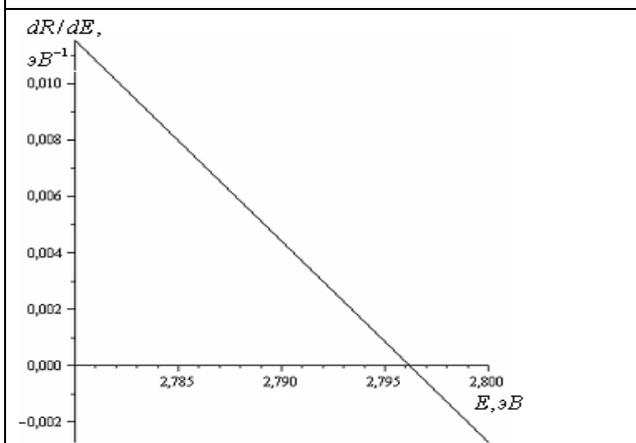


Рис.5. Определение энергии резонансного фотона для фиолетового образца.

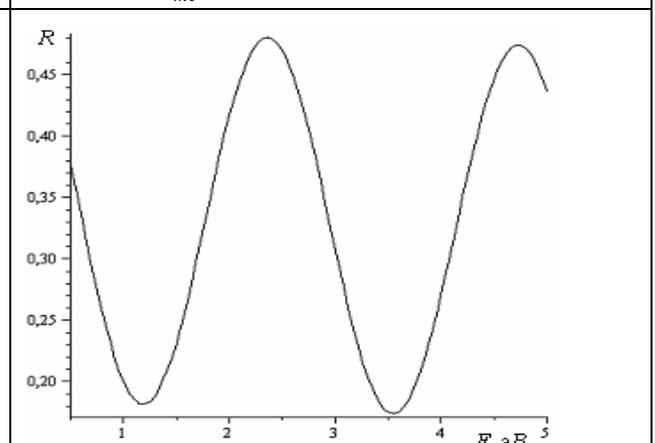
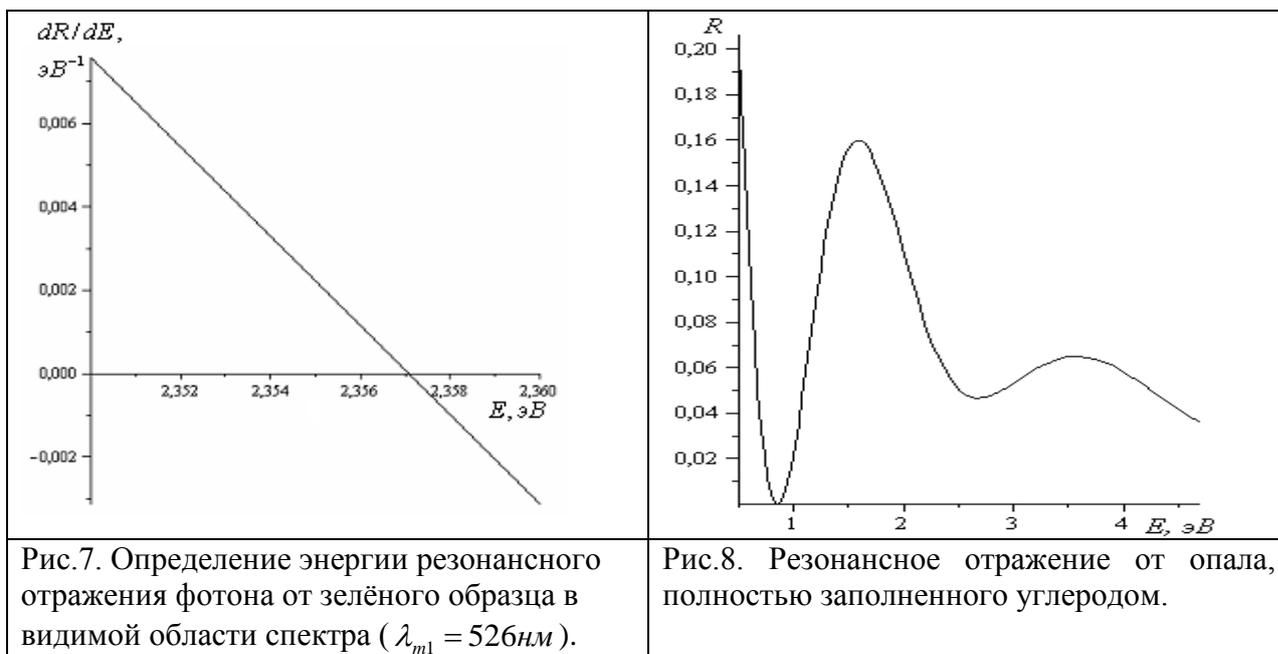


Рис. 6. Резонансное отражение от зелёного образца в видимой и ультрафиолетовой области ($\lambda_{m1} = 615 \text{ нм}$ и $\lambda_{m2} = 307 \text{ нм}$).



Обсуждение результатов

Во-первых, при моделировании для всех образцов получен резонанс при отражении в видимой области спектра. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными, представленное в таблице 2 показывает, что имеется хорошее согласие как по положению резонансного максимума, так и по величине его амплитуды. Для ещё более полного сопоставления теории и эксперимента необходимо повысить точность определения пористости, а также измерения межплоскостного расстояния в опале. Следует отметить, что число резонансных максимумов отражения в видимой области зависит от цвета опала и диаметра наноглобулы, с которым однозначно связано межплоскостное расстояние в направлении оси [111]. Этот анализ выполнен для малых объемных концентраций углерода, не превышающих 0.5 %. Мы также выполнили моделирование для случая полного заполнения пор углеродом (см. рис. 8). В этом случае максимумы резонансного отражения сдвинуты в красную область спектра и имеют меньшую амплитуду. Однако общий резонансный характер максимумов сохраняется. Амплитуда резонансных максимумов уменьшается приблизительно в два раза. Сдвиг в красную, а точнее инфракрасную область спектра первого максимума, возможно, открывает путь использования опалов, заполненных углеродом, в ближней инфракрасной области спектра. Поэтому, может быть, стоит обратить внимание на черные опалы, встречающиеся в природе [1].

Выводы

1. Рассмотрены различные каналы выделения углерода в опале при его отжиге в атмосфере инертного газа.
2. Получена оценка максимальной массовой доли углерода, который может быть выделен при отжиге и заполнении пор опала.
3. Разработана методика компьютерного моделирования коэффициента отражения от опала в широкой области концентраций углерода.
4. Выполнено численное моделирование спектральной зависимости коэффициента отражения опала в различных областях спектра для различных концентраций углерода в порах опала.

Список литературы

- [1] Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь. М.: Недра, 1987, 494 с.
- [2] Самойлович С.М. Синтез и свойства материалов со структурой благородного опала (природных аналогов и 3D-нанокмполитов): Автореферат кандидатской диссертации. М.: МГУ, 1999.
- [3] Горелик В.С., Войнов Ю.П., Емельченко Г.А., Маслов В.М., Юрасов Н.И., Грязнов В.В. Влияние отжига на спектры отражения глобулярных фотонных кристаллов на основе искусственного опала.//Неорганические материалы, 2009, т.45, № 6, с. 704-709.
- [4] Физические величины: Справочник/ А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский и др. М.: Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
- [5] Nicklasson G.A., Granqvist C.G. Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films//J. Appl. Phys., 1984, v. 55, № 9, p. 3382-3410.
- [6] Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. Киев: Наукова думка, 1987, 606 с.
- [7] Юрасов Н.И., Грязнов В.В. Обобщенный анализ дисперсии показателя преломления фотонного кристалла в области брэгговского отражения.//Необратимые процессы в природе и технике. Сборник науч. трудов, вып. 3. М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2010, с. 240-248.

Carbon adsorption and its influence on optical properties of opal 77-30569/284745

11, November 2011

Yurasova I.I., Юрасов Н.И.

Bauman Moscow State Technical University

nikyurasov@yandex.ru

The analysis of modifications of artificial crystals, having natural analogies, is interesting to nanophotonics. Carbon can be adsorbed in the opal. Carbon can change optical characteristics of crystallized opal. Reflection coefficient and spectrum of optical radiation can be changed. The goal of our article is assessment of influence of carbon concentration on optical characteristics. We used the original method of calculation using computer simulation. We obtained spectral dependence between reflection coefficient in different spectrum areas (near-infrared, visible, near ultraviolet) and different concentrations of carbon in opal. We justified our calculation method theoretically and experimentally.

Publications with keywords: [absorption coefficient](#), [opal](#), [hydrolysis](#), [adsorption](#), [termolysis](#), [amorphous carbon](#), [effective media](#), [refraction coefficient](#), [amplitude reflection coefficient from crystal plane](#), [shift of resonance reflection](#)

Publications with words: [absorption coefficient](#), [opal](#), [hydrolysis](#), [adsorption](#), [termolysis](#), [amorphous carbon](#), [effective media](#), [refraction coefficient](#), [amplitude reflection coefficient from crystal plane](#), [shift of resonance reflection](#)

Reference

1. Shtriubel' G., Tsimmer Z.Kh., Mineralogical dictionary, Moscow, Nedra, 1987, 494 p.
2. Samoilovich S.M., Abstract PhD Thesis Cand.Sci.Tech., Moscow, MSU, 1999.
3. Gorelik V.S., Voinov Iu.P., Emel'chenko G.A., Maslov V.M., Iurasov N.I., Griaznov V.V., Neorganicheskie materialy 45 (6) (2009) 704-709.
4. A.P.Babichev, N.A.Babushkina, A.M.Bratkovskii, et al., Physical quantities: a Handbook, Moscow, Energoatomizdat, 1991, 1232 p.
5. Nicklasson G.A., Granqvist C.G., Optical properties and solar selectivity of coevaporated Co-Al₂O₃ composite films, J. Appl. Phys. 55 (9) (1984) 3382-3410.
6. Gavrilenko V.I., Grekhov A.M., Korbutiak D.V., Litovchenko V.G., Optical properties of semiconductors, Kiev, Naukova dumka, 1987, 606 p.

7. Iurasov N.I., Griaznov V.V., Irreversible processes in nature and technology. Collection of scientific works, vol. 3, Moscow, MGTU im. N.E. Baumana – BMSTU, 2010, pp. 240-248.