

**А. А. Алексеенко, А. А. Бойко,  
Е. Н. Подденежный**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,  
ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

**Гомель  
ГГТУ им. П. О. Сухого  
2008**

УДК 661.183.1+661.183.7+681.7.064.422+681.7.064.42

**Алексеевко, А. А.** Функциональные материалы на основе диоксида кремния, получаемые золь-гель методом / А. А. Алексеевко, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 183 с. : ил. – ISBN 978-985-420-725-4.

Книга посвящена технологическим основам формирования наноразмерных частиц восстановленных металлов, халькогенидов металлов и их оксидов в структуре силикатных золь-гель материалов: пленках, ксерогелях и стеклах. Показана возможность использования пористой матрицы ксерогеля в качестве множества нанореакторов, в которых протекают физико-химические процессы преобразования солей-допантов в наноразмерные частицы. Изучено влияние условий получения наночастиц на их размер, стехиометрический состав и форму. Рассмотрены вопросы применения наноструктурированных композиционных материалов.

Для специалистов, работающих в области получения и применения новых функциональных материалов для квантовой электроники и оптического приборостроения, преподавателей, аспирантов и студентов, изучающих проблемы нанотехнологий.

Табл. 16, ил. 62, список лит. – 243 назв.

Рецензенты: доктор химических наук *Н. Н. Химич* (Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург);  
доктор технических наук *Л. В. Судник* (НИИ Порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск)

*Рекомендовано к изданию Советом ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 1 от 17.09.2007 г.)*

**ISBN 978-985-420-725-4**

© Алексеевко А. А., Бойко А. А.,  
Подденежный Е. Н., 2008

© Оформление. Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого», 2008



# **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Монография представляет собой обобщенный результат исследований, проведенных коллективом авторов за последние 15 лет в области синтеза функциональных материалов с применением золь-гель метода. В основном в монографии приводятся конкретные технологические разработки и приемы, позволившие получить целый ряд новых материалов прикладного назначения. Представленные авторами разработки в области синтеза композиционных силикатных матриц, содержащих наночастицы металлов и их соединений, демонстрируют не только новые возможности сформированных материалов, но и ставят ряд вопросов, на которые еще только предстоит ответить.

Мы выражаем огромную благодарность доктору технических наук, профессору И. М. Мельниченко за предоставленные возможности по проведению современных научных исследований в области золь-гель синтеза силикатных пленок и стекол. Помощь, оказанная доктором физико-математических наук Г. Е. Малашкевичем (ИФ НАНБ, г. Минск) в исследовании оптических и люминесцентных свойств, активированных церием силикатных материалов, позволила более полно и качественно интерпретировать оптическое «поведение» Се-содержащих золь-гель стекол. Участие кандидата химических наук В. С. Гурина (НИИ ФХП БГУ, г. Минск) в процессе получения материалов и обсуждение результатов исследований пленок и стекол, содержащих наночастицы соединений меди, позволило по-новому взглянуть на будущее золь-гель технологии, как на один из основных методов синтеза наноструктурированных материалов типа «наночастица:SiO<sub>2</sub>-матрица». Отдельно хочется поблагодарить: К. В. Юмашева, П. В. Прокошина и С. А. Золотовскую (НИИ ОМиТ, БНТУ, г. Минск) – за комплексное изучение нелинейно-оптических свойств золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди.

Надеемся, что представленная книга будет являться началом серии последующих публикаций, описывающих технологию получения и функциональные свойства новых типов материалов для оптики и оптоэлектроники. Хочется верить, что результаты проведенных исследований помогут развитию нанотехнологии в Республике Беларусь.

*Авторы*



# **ВВЕДЕНИЕ**

Технология получения силикатных материалов, обладающих функциональными свойствами, перспективными для применения в современной технике постоянно совершенствуется в нескольких основных направлениях:

- получение силикатных стеклообразных матриц с оптическими параметрами, близкими к заданным (оптимальное пропускание в определенном спектральном интервале, максимальная оптическая однородность и др.);

- синтез в  $\text{SiO}_2$ -матрице оптически активных центров с возможностью одновременного контроля размеров, состава и структурного состояния (локализации) последних;

- поиск вариантов решения специализированных задач, позволяющих получить новые свойства стекол без изменения основных характеристик матрицы. Это может быть достижение: высокой концентрации легирующих примесей в стекле с заданной дисперсией размеров и химического состава, не вызывающих превращения стекла в ситалл; повышение эффективности люминесценции стекла без существенного изменения его светопропускания и т. д.

Универсального метода синтеза силикатных материалов, позволяющего решить сразу несколько прикладных задач, в настоящее время не существует. Однако имеется ряд примеров, подтверждающих, что с помощью методов коллоидной химии возможно создавать довольно широкий спектр функциональных силикатных матриц, потенциальные преимущества которых и их свойства остаются до сих пор изученными не до конца [1], [2].

В данной работе авторы ограничились примерами прикладных разработок, которые наиболее ярко демонстрируют общность и важность найденных подходов при получении материалов для конкретных практических приложений:

- силикатные золь-гель пленки, содержащие оксиды переходных металлов (декоративные покрытия различного назначения; окрашенные очковые линзы);

- золь-гель стекла, содержащие полупроводниковые наночастицы (фототропные среды для лазерных систем с диодной накачкой, рабочая длина волны в которых зависит от химического типа и стехиометрического состава полупроводниковых наночастиц);

- золь-гель стекла, активированные ионами и наночастицами оксида церия (кварцевые светофильтры УФ-диапазона и сцинтилляторы рентгеновского излучения);

– композиционные силикатные материалы, содержащие соединения переходных или редкоземельных металлов как основы для получения эффективных люминифоров видимой и ближней ИК-областей спектра.

В монографии основное внимание уделено изучению золь-гель процессов, что позволило на частных примерах синтеза наноструктурированных силикатных систем выявить общие принципы формирования нанофаз различной химической природы и установить их связь с физическими свойствами. Общим для всех синтезированных силикатных систем является тот факт, что золь-гель технология позволяет реализовать целый комплекс контролируемых химических превращений в замкнутой системе конденсированной фазы. Таким образом, в большинстве описанных примеров получается и исследуется как сама матрица, так и фазы-допанты, что в результате приводит к возможности формирования кремнеземсодержащего материала с особыми функциональными характеристиками.

Возможность раздельного проведения и технологическая гибкость всех этапов синтеза композиционных силикатных материалов, формируемых с применением золь-гель метода, позволяет влиять как на физико-химические процессы получения основной матрицы-носителя, так и на параметры входящих в нее легирующих компонентов. Такой подход открывает широкие перспективы изменения состава и свойств получаемых изделий оптического назначения, относящихся к классу наносистем [3], [4].

Новые свойства материалов, возникающих при введении в диэлектрическую матрицу нанообъектов оказались настолько широки и перспективны, что авторы ограничились несколькими конкретными примерами, демонстрирующими функциональные возможности синтезированных систем подобного рода, а именно:

- наночастицы полупроводников в матрице монолитного золь-гель стекла (на примере селенида меди);
- наночастицы феррокобальта в композиционных магнитодиэлектрических материалах.

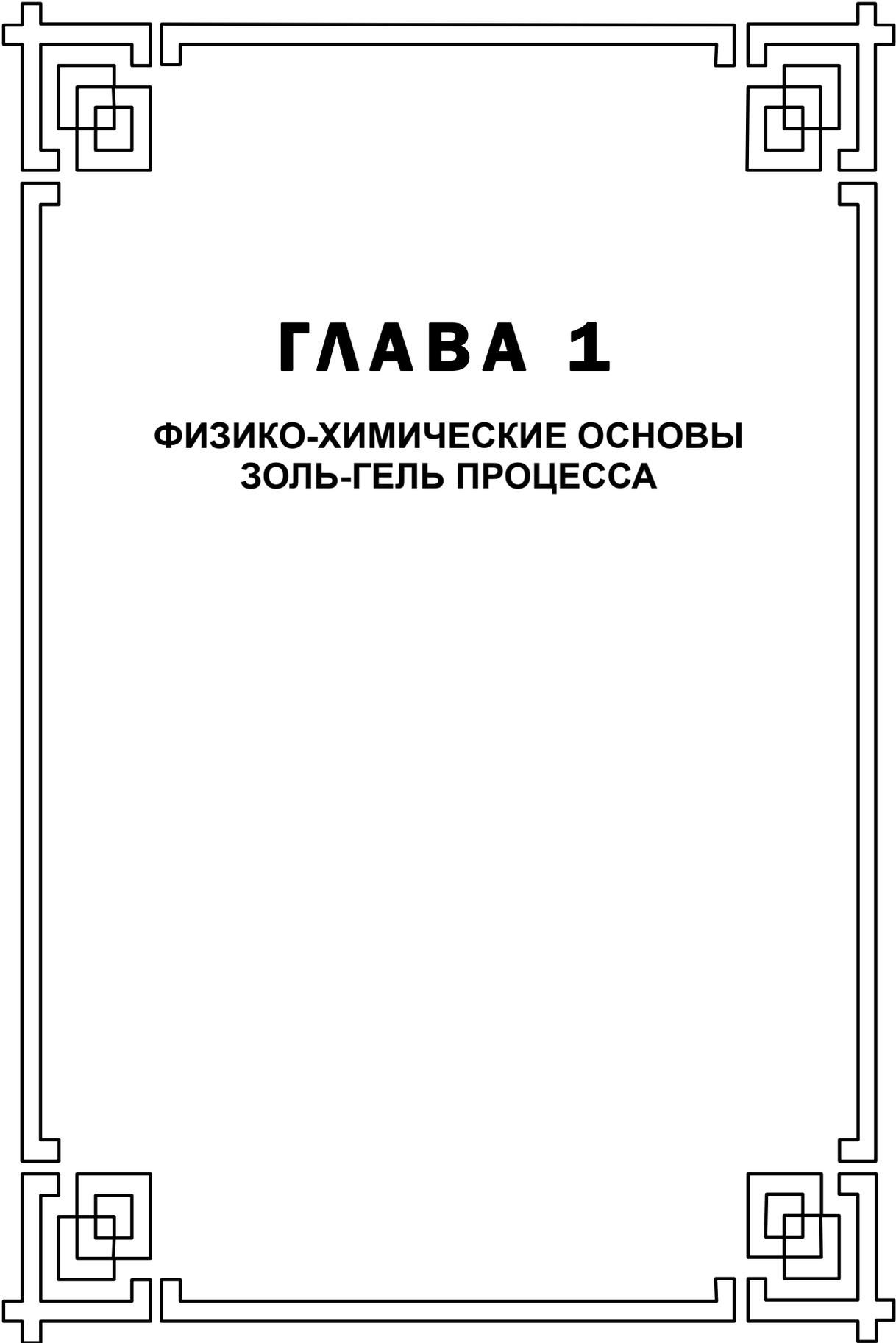
Необходимо отметить, что представленные результаты получены в тесном сотрудничестве с ведущими вузами и академическими институтами Республики Беларусь, России и Украины, специализирующихся в области химии и физики силикатов и исследовании их свойств. Опираясь на хорошо известные разработки в области золь-гель технологии [1], [5]–[11] авторы разработали ряд новых и оригинальных методик синтеза наноструктурированных золь-гель материа-

лов, исследовали некоторые их свойства и функциональные характеристики, а также выявили перспективы их дальнейшего применения. Некоторые утверждения и выводы, сделанные авторами при описании процессов получения материалов, а также их свойств, безусловно, требуют дальнейшего более глубокого и детального исследования. Надеемся, что проделанная работа позволит на новом уровне оценить возможности золь-гель технологии, как одного из перспективных методов синтеза наноструктурированных материалов с заданными функциональными характеристиками для современной оптической промышленности и приборостроения.

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	– атомно-силовая микроскопия
БЭТ	– Брунауэра, Эмметта и Теллера
ДТА	– дифференциальный термический анализ
ЗГП	– золь-гель-пленка
ЗГС	– золь-гель-стекло
НЧ	– наночастица
ОРР	– обратное резерфордское рассеяние
ПОР	– пленкообразующий раствор
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМ ВР	– просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РЗЭ	– редкоземельный элемент
РФА	– рентгенофазовый анализ
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	– растровая электронная микроскопия
ТГА	– термогравиметрический анализ
ТГ	– термогравиметрический
ТЭОС	– тетраэтоксисилан





# **ГЛАВА 1**

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА**

Необходимо отметить, что в настоящее время золь-гель технология включает в себя все многообразие экспериментов, начало которым было положено еще в 1864 г. [5]. Среди наиболее известных работ в этом направлении можно отметить труды Айлера [6], Бринкера (Brinker) и Шерера (Scherer) [7], а также Хенча (Hench) [8]. В данной работе (и, в частности, в этой главе) представлено описание и подробный анализ некоторых способов получения с применением золь-гель метода силикатных стекол и пленок, использование модифицированных вариантов которых позволило авторам в итоге синтезировать новые функциональные материалы для оптики, оптоэлектроники и лазерной физики. Для лучшего и более полного понимания механизма проводимых технологических процессов ниже приводятся пояснения некоторых наиболее часто употребляемых в тексте словосочетаний в той интерпретации, которая наиболее оптимально отражает их значение в отношении проводимых технологических операций и описываемых физико-химических процессов.

*Золь-гель технология:* представляет собой метод низкотемпературного синтеза силикатных, алюмо-силикатных и других матриц в виде порошков, цеолитов, пленок и золь-гель стекол (ЗГС). Основные направления дальнейшего промышленного применения сформированных материалов: кварцевое ЗГС, легированное редкоземельными элементами (РЗЭ) – для светофильтров и оптоволоконной техники; ЗГС, содержащее наночастицы восстановленных металлов или халькогениды металлов – фототропные среды для лазерной техники; микропористые гранулы – носители катализаторов; тонкопленочные композиционные покрытия (на очковых линзах, окрашивающие декоративные пленки, сенсорные элементы).

*Золь* – водная или водно-спиртовая дисперсия коллоидных наночастиц  $\text{SiO}_2$  (в нашем случае – это продукты гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) или пирогенного кремнезема – аэросила).

*Ксерогель* – высокопористая  $\text{SiO}_2$ -матрица, обладающая развитой системой открытых и закрытых пор. Является продуктом термического отжига обезвоженного геля. Система открытых пор сохраняется до температур порядка  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . В данной работе ксерогели в основном применялись для пропитки в растворах солей металлов с целью дальнейшего формирования легированного ЗГС.

*Халькогениды меди* – наночастицы соединения восстановленной меди с селеном (серой), сложного стехиометрического состава, близкого к химическому типу  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , сформированные в монолитных ЗГС.

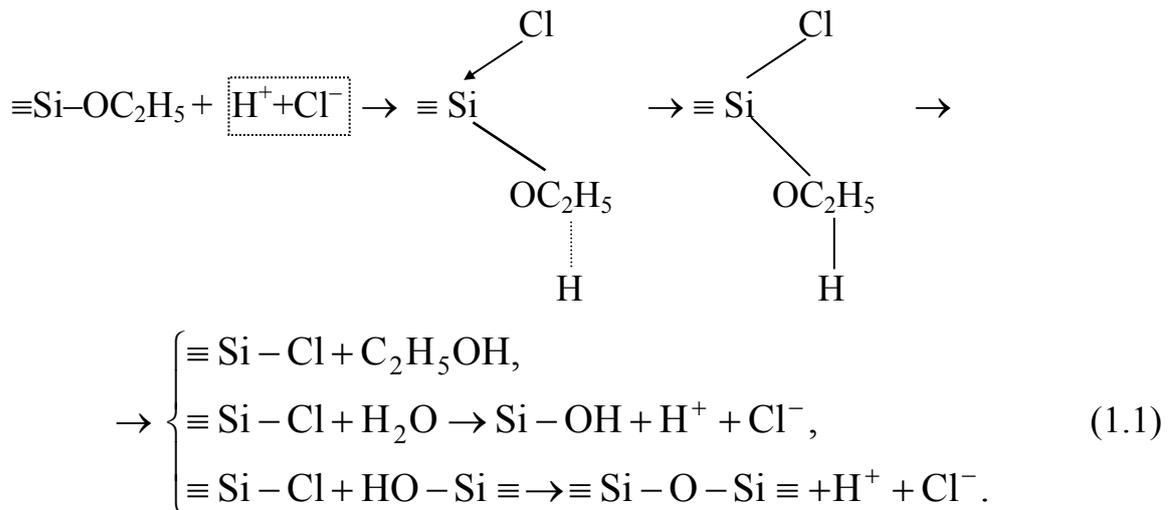
*Наночастица* – аморфное или кристаллическое образование размером 1–100 нанометров, локализованное в структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы.

## 1.1. Формирование силикатных пленок и стекол

На протяжении многих лет большой интерес, не только научный, но и практический, проявляется к различным разделам коллоидной химии. С помощью коллоидных процессов получены новые материалы, которые традиционными методами получить не удастся. Известно [8], [10], что с применением золь-гель технологии открываются широкие возможности по получению стекол специального назначения, пористых катализаторов, пленок и волокон. Тем не менее, до настоящего времени природа золь-гель процесса является предметом интенсивных исследований и дискуссий. Различные физические и химические факторы (температура, давление, рН раствора, концентрация и состав реагентов, тип катализатора и т. п.) оказывают значительное влияние на процессы поликонденсации и, следовательно, на конечные свойства формируемых силикатных матриц. В настоящее время разработке технологии низкотемпературного золь-гель метода синтеза стеклообразных материалов уделяется большое внимание, поскольку этот метод позволяет получить материалы высокой степени чистоты, а также тугоплавкие и легко кристаллизующиеся стекла. Один из вариантов золь-гель метода (прямой золь-гель процесс) основан на последовательном протекании процессов гидролиза и поликонденсации алкоколятов различных элементов типа  $M(OR)_n$ , где  $M$  – Si, Ti, Al, Zr и т. д., а R – алкильные группы. Образующийся в процессе поликонденсации гель затвердевает и превращается в стекло в ходе последовательных термообработок [5]–[8].

Условия разработки золя оптимального состава представляют собой сложный многостадийный технологический процесс. В зависимости от количества и качества взятых компонент (химических реагентов), типа катализатора, условий гидролиза и вида дополнительной обработки золя возможно создание коллоидных систем с различной способностью к скорости гелирования, качеству (однородности) получаемой гелевой (ксерогельной) заготовки и, в конечном итоге, формированию силикатных матриц с заданными оптическими характеристиками.

Исходный гидролизат тетраэтоксисилана (ТЭОС,  $Si(C_2H_5O)_4$ ) обычно получают путем кислотного катализа (условно реакция записана в виде формулы (1.1)). В качестве катализатора обычно используют соляную кислоту [5]–[7].



Для получения однородных покрытий с использованием золь-гель технологии обычно применяют два основных метода нанесения пленкообразующего раствора (ПОР) на подложку – центрифугирование или погружение (окувание). Метод погружения заключается в следующем. Предварительно очищенная подложка опускается в ванну с пленкообразующим раствором и затем поднимается с некоторой постоянной скоростью. Толщина пленки в этом случае зависит от вязкости раствора, величины угла наклона подложки относительно поверхности золя и скорости ее подъема. Недостатками данного метода являются высокая стоимость и сложность механизма погружения и вытягивания, а также трудность нанесения покрытия на одну сторону подложки.

Метод центрифугирования позволяет наносить пленку на одну из поверхностей детали. Суть метода заключается в следующем. На центральную область подложки, вращающейся с постоянной скоростью, подается пленкообразующий раствор, который под действием центробежных сил однородно растекается по всей поверхности. Толщина пленок зависит от вязкости раствора, частоты вращения и диаметра подложки. К недостаткам метода центрифугирования следует отнести необходимость наличия полированной поверхности обрабатываемых деталей, обычно имеющих форму диска.

После нанесения пленки во всех случаях (независимо от метода нанесения) ее подвергают термообработке для удаления остатков растворителей и проведения процесса термоуплотнения. В нашем случае нагрев пленок осуществляли в муфельной печи типа «СНОЛ-1,6» со скоростью подъема температуры 20 °С в минуту. Все эксперименты по формированию гель-пленок проводились на установке для химического просветления деталей «СП-150У». Технические характеристики установки приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

**Основные технические характеристики установки  
для химического просветления деталей «СП-150У»**

Диаметр обрабатываемых деталей, мм	30–150
Частота вращения шпинделя (регулируется плавно), об/мин	1000–6000
Отклонение фактической частоты вращения шпинделя от установленной по прибору, %	3
Время разгона шпинделя до максимальной скорости, с, не более	5
Время торможения шпинделя от максимальной скорости, с, не более	6
Крепление обрабатываемой детали	механ./ вакуум.

В состав используемого пленкообразующего раствора входили следующие компоненты: ТЭОС – 27 %, этиловый спирт – 48 %, бидистиллированная вода – 24,7 %, соляная кислота 0,3 % (все значения приведены в объемных процентах). Мольное отношение ТЭОС/Н<sub>2</sub>О составляло 1/10. Раствор приготавливался следующим образом. Требуемое количество ТЭОС заливалось обезвоженным этиловым спиртом и бидистиллированной водой в указанной пропорции. Смесь подвергалась интенсивному перемешиванию механической мешалкой в течение 30 мин. Полученный гидролизат ТЭОС выдерживался для созревания в течение 7–10 сут. Готовый ПОР мог сохранять свои пленкообразующие свойства при температуре +6 ... +8 °С до шести месяцев.

На основании проведенных экспериментов по анализу распределения толщины сформированных пленок методом профилометрии (толщины пленок измерялись с помощью профилометра-профилографа «У-265») была выявлена оптимальная зависимость частоты вращения подложки от ее диаметра, при котором формируются наиболее однородные покрытия (табл. 1.2). В результате многочисленных экспериментов была установлена корреляция между диаметром подложки и частотой вращения, при которой формируемые пленки имеют минимальную ширину канта, образованного покрытием на краю поверхности. Видно (табл. 1.2), что применение метода центрифугирования для нанесения по всей поверхности подложки однородной по толщине ЗГП диоксида кремния, формируемой на основе ПОР указанного состава, возможно только при условии соответствия частоты вращения подложки с ее диаметром. Также была установлена зависимость тол-

щины ( $h$ ) формируемых пленок (на основе золь указанного выше состава) от частоты вращения подложки ( $\omega$ ) вне зависимости от площади наносимого покрытия (рис. 1.1).

Таблица 1.2

**Связь частоты вращения подложки и ее размеров  
с однородностью формируемого покрытия**

Диаметр детали, мм	Частота вращения, об/мин
4–10	18000–8000
10–20	8000–6000
20–40	5000–4000
40–60	4000–3500
60–80	3500–3000
80–100	3000–2500
100–200	2500–1400
250–300	800–600
450–500	450–400
860–1000	180–150

Также определялось оптимальное количество пленкообразующего раствора, необходимое для нанесения пленки на подложки различного размера. В среднем расход раствора при обработке  $1 \text{ см}^2$  составлял порядка  $0,03 \text{ см}^3$ . Ниже в таблице 1.3 приведено примерное количество расходуемого раствора на деталь требуемого размера.

Из полученных экспериментальных данных видно (рис. 1.1), что наиболее значительные изменения толщины покрытия происходят при минимальной и максимальной частоте вращения подложки: для  $\omega = 1500 \text{ об/мин}$   $h = 0,175 \text{ мкм}$ , а для  $\omega = 6000 \text{ об/мин}$   $h = 0,075 \text{ мкм}$  (рис. 1.1, график 1). Такой результат может быть обусловлен тем фактом, что в случае относительно малой частоты вращения подложки ( $\omega = 1500 \text{ об/мин}$ ) такие физические характеристики ПОР, как вязкость и плотность, позволили формировать покрытие, в котором реакции поликонденсации протекали по всей глубине ЗГП одновременно с процессом ее нанесения. То есть испарение таких составляющих ПОР, как вода и этиловый спирт, с поверхности покрытия в процессе его нанесения увеличивало плотность и вязкость золь во внешнем слое, который под действие центробежных сил формировал ЗГП, что и приводило к увеличению толщины пленки.

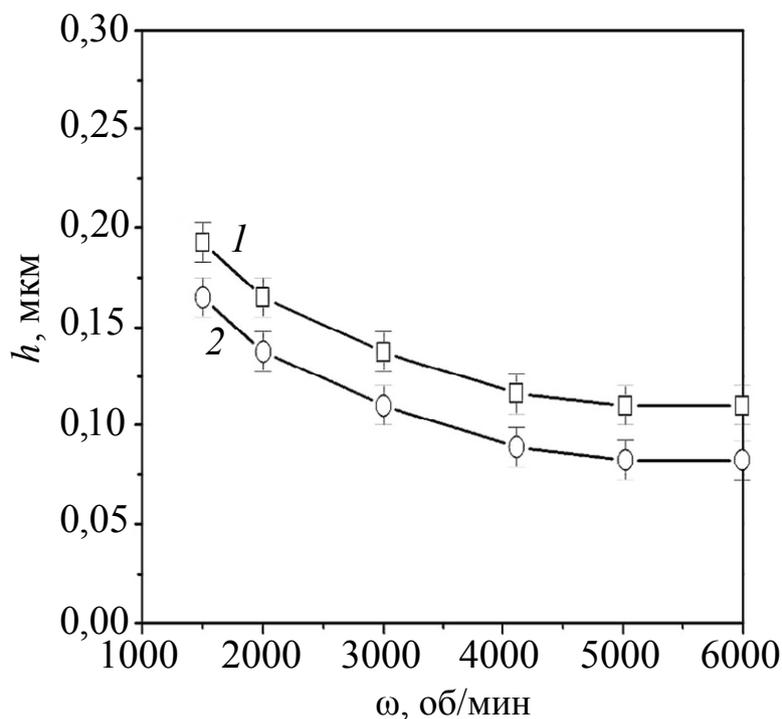


Рис. 1.1. Влияние частоты вращения подложки и температуры ее отжига на толщину формируемого покрытия:  
 -□- 1,  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; -○- 2,  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 1.3

**Расход пленкообразующего раствора в зависимости от геометрического размера подложки**

Диаметр детали, мм	Количество раствора, см <sup>3</sup>
100	0,5–1
100–200	1–3
200–300	3–5
400–450	10–12
650–700	25–28
800–1000	40–60

Во втором случае ( $\omega = 6000$  об/мин) высокая скорость вращения подложки при нанесении золя данного состава вызывала, вероятно, практически мгновенное нанесение покрытия, что, в свою очередь, приводило к уменьшению толщины формируемого  $\text{SiO}_2$ -слоя. Нанесенные пленки в этих двух случаях представляли собой тонкие слои, в которых при последующей термообработке на воздухе ( $T_{\text{отж}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) процессы термостимулированной полимеризации вызывали значи-

тельные усадки, и, как следствие, толщина формируемых  $\text{SiO}_2$ -пленок существенно уменьшалась (рис. 1.1, график 2). При частоте вращения подложки 3000–5000 об/мин пленка полимеризовалась в процессе нанесения по некоторому «усредненному» режиму, что обеспечивало стабильность толщины наносимого силикатного покрытия.

Частота вращения двигателя установки контролировалась по вольтметру, подключенному к тахогенератору. Задающий вращение двигатель соединялся со шпинделем ременной передачей. Поэтому чтобы знать фактическое значение частоты вращения обрабатываемой детали была проведена градуировка прибора при помощи ручного магнитного тахометра типа ИО-30 (погрешность измерения составляла  $\approx 2\%$ ). Тахометр непосредственно подсоединялся к вакуумному патрону, на котором крепится обрабатываемая деталь. Через шесть секунд после включения двигателя производились снятия показаний одновременно с тахометра и вольтметра.

В результате проведенных экспериментальных исследований был получен градуировочный график для определения фактической частоты вращения обрабатываемой детали, представленный на рис. 1.2.

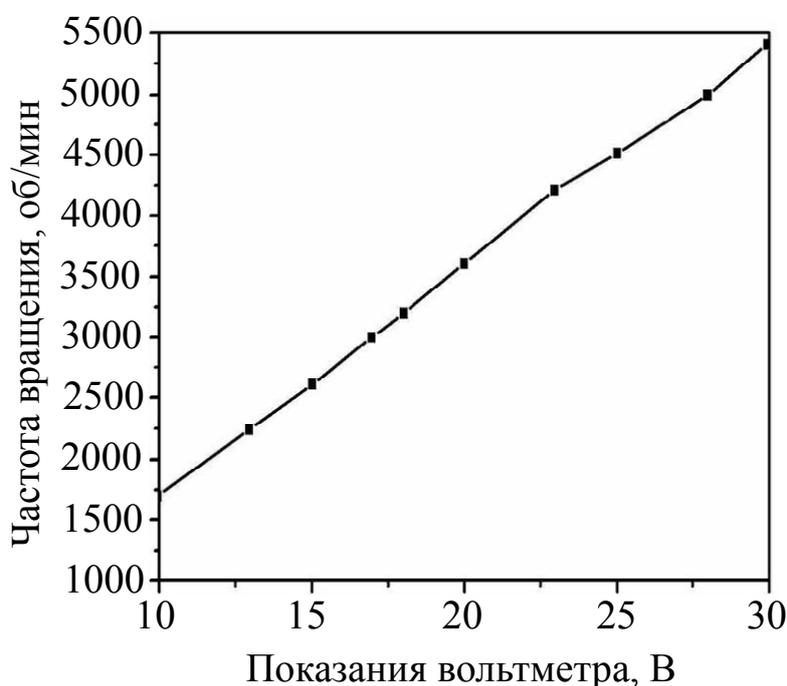


Рис. 1.2. Градуировочный график

Отработка режимов нанесения покрытий методом центрифугирования проводилась на кремниевых полированных подложках различного диаметра. После нанесения золь-гельного покрытия на подложку ее помещали в муфельную печь для термообработки. Образцы нагре-

вались до температуры 250–500 °С со скоростью 20 °С/мин и охлаждались до комнатной температуры со скоростью 30 °С/мин. Время выдержки кремниевых пластин, с нанесенной золь-гельной пленкой, при температуре 500 °С составляло 15 мин.

Однородность нанесенной пленки после термообработки определялась визуально по цвету в отраженном свете. В таблице 1.4 представлена зависимость между оптической толщиной покрытия, областью минимального отражения и цветом деталей с покрытием в отраженном свете для пленок диоксида кремния. Поскольку золь-гель процесс начинается с хорошо перемешанных растворов или золей, то в случае его использования удастся достичь высокой химической гомогенности элементов, составляющих стекло, на молекулярном уровне еще на стадии золя. Кроме того, в данном процессе высокая химическая чистота стекла определяется тем фактом, что все технологические операции проводятся при относительно низких температурах, а полуфабрикаты практически не контактируют со стенками сосудов в ходе синтеза монолитного твердого тела.

Таблица 1.4

**Зависимость однородности нанесенной пленки  
от ее цвета после термообработки**

<b>Цвет пленки</b>	<b>Область минимального отражения, нм</b>	<b>Оптическая толщина, нм</b>
Темно-желтый	320–520	100
Пурпурный	420–680	130
Темно-синий	480–600	150
Светло-синий	580–860	175
Голубой	620–1000	200
Бледно-голубовато-зеленый	820–1600	250
Желтовато-зеленый	980–1700	300
Золотисто-оранжевый	1060–1800	350
Фиолетовый	1350–2100	400
Синий	1500–2320	450
Голубовато-зеленый	1700–2400	500

Золь-гель процесс позволяет получать изделия необходимой формы и размеров с использованием метода литья при низких температурах (близких к комнатной) в дешевые полимерные или покрытые полимером литьевые формы. Этот процесс дает возможность изготавливать изделия

в виде трубок, дисков, таблеток и т. п., не требуя дальнейшей обработки внутренней поверхности изделия. И самое главное – температура синтеза ЗГС ниже на 500–800 °С по сравнению с температурами, используемыми в традиционной технологии получения кварцевого стекла [12].

Слово «золь», согласно [13], описывает дисперсию ультрадисперсных частиц в жидкостях. В свою очередь коллоидные частицы описываются как твердые частицы диаметром от 10 до 100 нм, каждая из которых содержит  $10^3$ – $10^9$  атомов. Когда вязкость золя повышается в достаточной степени, обычно благодаря частичной потере его жидкой фазы, он становится жестким (гелеобразным). Этот жесткий материал называется «гель». Золь-гель процесс описывает переход системы из твердо-жидкого (большой частью коллоидного) в твердое (гель) состояние. Гелевую фазу, согласно [14], можно определить как, по крайней мере, двухфазную, где одна фаза твердая, вторая – жидкая, возможно также проникновение обеих фаз друг в друга. В большинстве случаев особый интерес представляет возможность синтеза неметаллических неорганических материалов при более низких температурах, чем в высокотемпературных процессах, когда требуется плавление или обжиг стекла. Ранее показано [14], [15], что при различных методиках удастся варьировать состав в широком интервале [16]. Чтобы получить совершенно однородные твердые материалы, в системе должны присутствовать сеткообразующие компоненты, которые строят трехмерную сетку в результате химической реакции, происходящей на этапе образования сетки.

Процесс поликонденсации приводит обычно к получению аморфного материала, так как в большинстве случаев трехмерные перекрестные связи в жидкой фазе сеткообразователей предотвращают кристаллизацию в процессе золь-гель превращения. Для различных приложений получение аморфных твердых тел является желательным: для стекол это предварительное условие. В противном случае впоследствии могут понадобиться высокие температуры, которые сведут на нет все преимущества низкотемпературного процесса.

Кроме низкой температуры синтеза материала золь-гель метод имеет и другие преимущества, а именно: возможность гомогенного включения в состав матрицы легирующих компонентов путем смешивания жидкостей, получение заданных физико-химических свойств коллоидной системы, например, реологических, важных в процессах нанесения покрытий или при центрифугировании, получение высокой чистоты образцов путем простой методики очистки исходных компонентов, приготовление стекол с необходимым составом путем обхода

интервалов быстрой кристаллизации при высоких температурах, включение органических компонентов в неорганическую сетку.

В своих работах [17], [18] Р. Рой показал, что при использовании непрямого золь-гель метода получается смесь, из которой после первой варки синтезируются более гомогенные стекла, чем из оксидов шихты после нескольких повторных варок. Автор синтезировал многокомпонентные силикатные и алюмосиликатные стекла, содержащие оксиды лития, галлия, индия и др. В работе [19] золь-гель методом получена рентгеноаморфная шихта для стекол составов листового и свинцового хрусталя. Авторы считают, что переход кристобалита, образующегося в шихте в процессе термообработки, в тридимит (более низкотемпературную фазу) обеспечивает снижение температуры варки стекла.

В работе [20] изучена дегидратация гелей и стекол в системах  $B_2O_3-SiO_2$  и  $ZrO_2-SiO_2$ , приготовленных золь-гель способом из алкоксидов металлов. Отмечено, что этот способ позволяет получать однородные высокочистые стекла при температурах, более низких по сравнению с температурами, используемыми в традиционных методах.

Авторами работы [21] рассмотрены золь-гель процессы для приготовления керамики и стекла. Отмечено, что такие процессы можно подразделять на две группы в зависимости от того, основаны ли они на использовании полимеризации алкоколятов или коллоидных золь-гелей.

В статье [22] отмечено, что золь-гель метод позволяет получать стекло при температуре вдвое ниже, чем при плавлении соответствующих оксидов. Процесс получения стекла сводится к реакции поликонденсации. Затем происходит образование геля, который контролируется составом золя, рН среды, содержанием воды и наличием катализатора. В обзоре [23] рассмотрены современные способы синтеза стекол по золь-гель процессу. Приведено описание способа, включающего приготовление гомогенных растворов и превращение геля в стекло при нагревании. Отмечены преимущества метода: высокая чистота материалов, высокая гомогенность многокомпонентных стекол, снижение температуры варки стекол, возможность получения стекол новых составов, которые нельзя получить традиционными методами.

Авторы работы [24] отмечают ряд преимуществ золь-гель метода перед традиционным методом получения стекломатериалов, использующих плавление оксидов: большая однородность шихты, высокая степень чистоты, исключение ряда энергоемких процессов (помол, спекание), снижение потерь компонентов при испарении, возможность получения стеклянных нитей, новых некристаллических материалов, лучшее качество стекла, снижение температуры обработки на 600–1000 К. К недостаткам авторы относят: высокую стоимость исходных материалов,

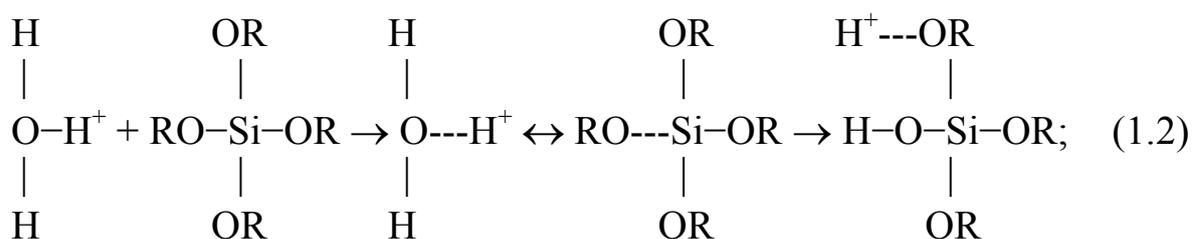
значительную объемную усадку в процессе изготовления, наличие остаточных мелких пор, гидроксильных групп и углерода, вредность органических растворов, длительность процесса. Авторы отмечают, что перечисленные недостатки вполне устранимы в процессе технологической реализации золь-гель метода.

Золь-гель технология позволяет получать не только монолитные материалы, но и высокопористые продукты. На рис. 1.2 представлено «дерево» практических возможностей золь-гель технологии, которое показывает широту ее применимости при формировании функциональных силикатных систем.

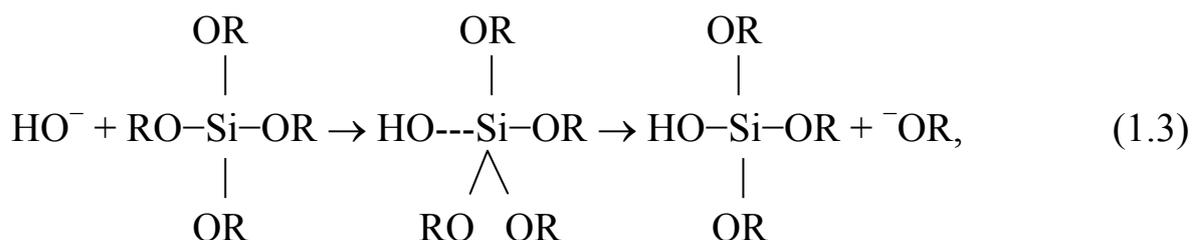
Необходимо отметить основные этапы получения стекол золь-гель методом. Синтез гелей можно осуществлять посредством дестабилизации коллоидных растворов или гидролиза и поликонденсации алколюлятов металлов [14], [15], [25]. Путь реакции от мономерного исходного компонента к аморфному твердому телу включают несколько этапов реакции, показанных на рис. 1.3.

В целом, направление протекания реакций усложнено, поскольку отдельные этапы перекрываются. Это можно проиллюстрировать на примере однокомпонентной системы – кремнезема. Алкильные соединения кремния, например, тетраметилортосиликат (ТМОС) или ТЭОС легко подвергаются гидролизу. В результате можно получить гели на основе кремнезема. Реакцию гидролиза проводят при кислотном или основном катализе. В первом случае – по механизму электрофильного замещения, во втором – нуклеофильного [26]. Эти замещения могут быть представлены формулами (1.2)–(1.3):

– для электрофильного механизма



– для нуклеофильного механизма



где R – алкильная группа (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, и т. д.).

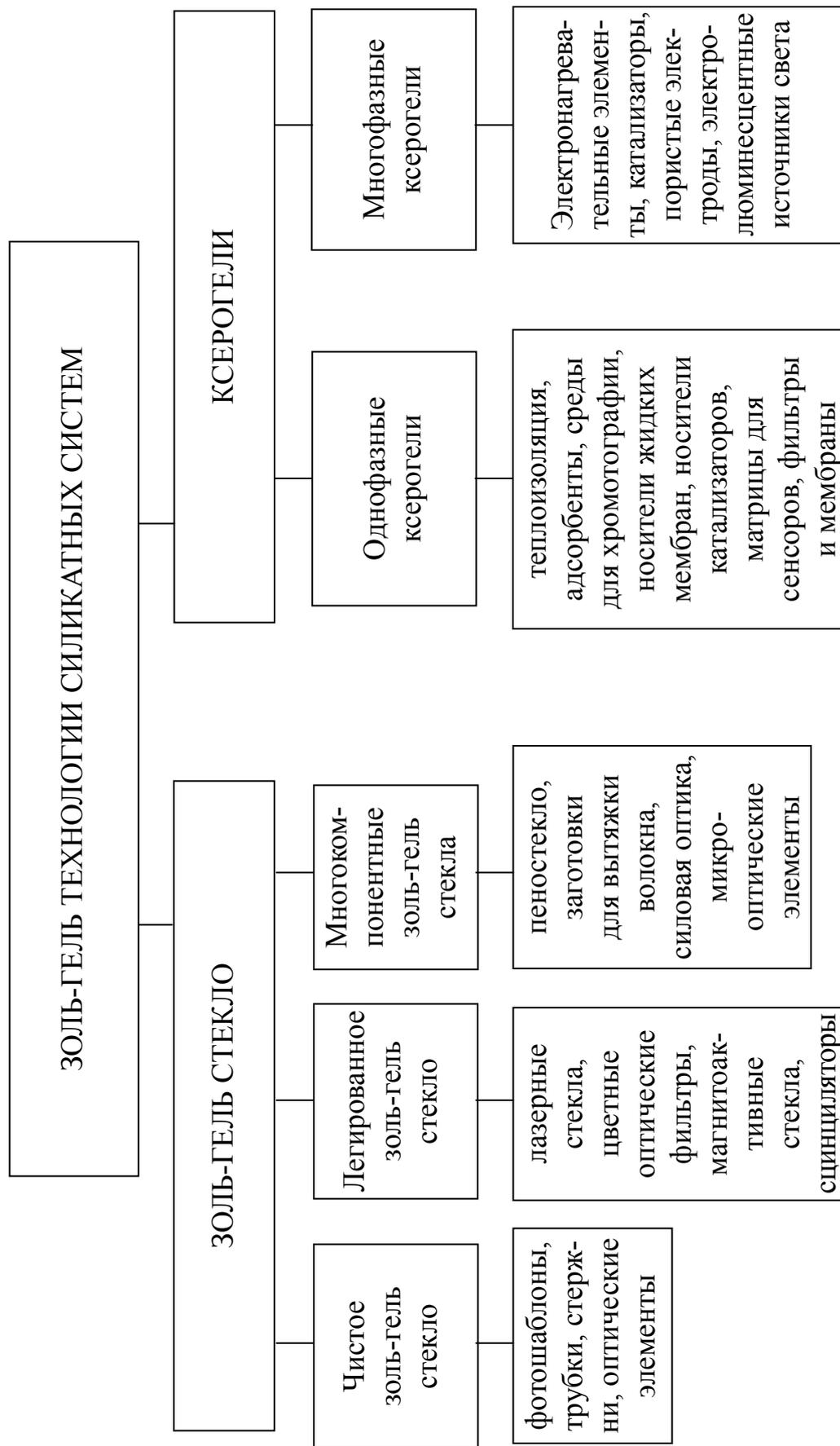


Рис. 1.3. Продукты, получаемые по золь-гель технологии

По данным работы [27] механизм гидролиза и конденсации в присутствии в качестве катализатора  $\text{HCl}$  может быть представлен схемой на рис. 1.4.

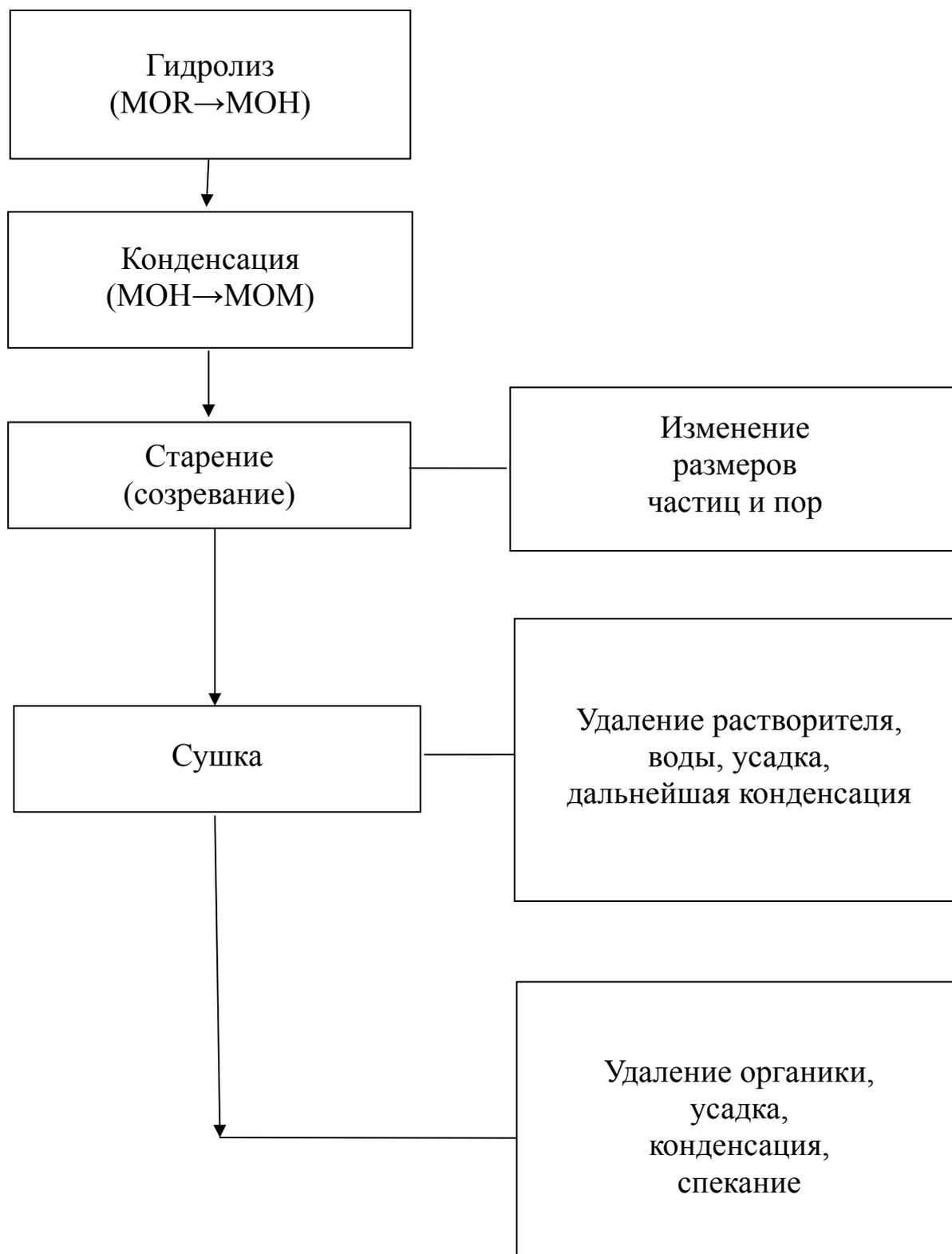
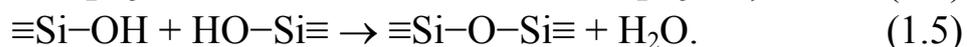


Рис. 1.4. Схема этапов золь-гель процесса

Установить порядок реакции затруднительно, поскольку алкил-группы могут гидролизироваться с различной скоростью, pH раствора может сдвигаться в связи с образованием силанольных групп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), наконец в связи с тем, что одновременно с гидролизом начинается поликонденсация. Эти процессы не удается разделить во времени и описать количественно. Сразу же после появления силанольных групп происходит их взаимодействие с этоксигруппами с образованием силанольных связей  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , т. е. полимеризация:



Реакции (1.2)–(1.5) являются всего лишь упрощенными схемами направления протекания реакций.

Продукты реакции (этанол и вода) вновь участвуют в процессе гидролиза. При этом катализатор влияет не только на скорость гидролиза [28], но и на структуру продукта поликонденсации: в кислой среде образуются линейные полимеры, в основной – разветвленные кластеры. Указанные реакции ведут к образованию сферообразных кремнеземистых частиц в золе, а затем, в результате их коагуляции, – к гелеобразованию [6].

Переход золь-гель принадлежит к числу наиболее сложных и малоизученных. Этот переход завершается, когда однофазная жидкость превращается в двухфазный гель, состоящий из твердой и жидкой фаз, который может быть превращен в двухфазный ксерогель или аэрогель [29]. Взаимосвязь процессов гидролиза и поликонденсации является характерной особенностью силикатных систем, не позволяющей точно зафиксировать переход золь-гель.

Для описания процесса гелеобразования используются представления о фазовом разделении в результате перенасыщения растворов или через зарождение и рост частиц новой фазы, привлекаются теории перколяции, молекулярных орбиталей, молекулярной динамики [25]. Показано [25], что при росте полимеров в растворе в результате реакции поликонденсации они соединяются в кластеры все большего размера, пока весь раствор не превратится в один кластер. Теория перколяции описывает гелирование фиксированной решетки, когда перколяционные кластеры образуются случайным присоединением молекул к реакционно-способным положениям решетки. С позиций развивающихся представлений о фрактальном росте частиц такой механизм роста называют агрегацией, ограниченной диффузией, а перколяционные кластеры рассматриваются как фракталы, образующиеся в равновес-

ных условиях. Полимер растет до такого размера, когда образуется кремнеземистый скелет, нерастворимый в вводно-спиртовой смеси, и происходит разделение на две фазы с возникновением большой межфазной поверхности (без потери прозрачности), однако физико-химические причины такого разделения ясны не полностью. Не решен вопрос о связи фазового разделения с нуклеацией и ростом частиц.

Существует несколько способов осуществления золь-гель процесса получения кварцевого стекла. Они подразделяются на способ гидролиза – поликонденсации алкоксидов (алкоксидный способ), способ полимеризации коллоидных (коллоидный способ) и комбинированный способ – вариант, когда в твердо-жидкостной системе одновременно существуют и находятся в равновесии коллоидные частицы диоксида кремния и полимерные структуры, полученные гидролизом и поликонденсацией алкоксидов кремния (гидролизаты). Каждый из этих способов подразделяется на несколько субвариантов, отличающихся применяемыми химическими компонентами или методиками диспергирования частиц [5].

### *Алкоксидный способ*

Сущность чисто алкоксидного способа заключается в осуществлении процесса гидролиза алкоксидов кремния (в основном метокси- и этоксисиланов) до получения золь частиц диоксида кремния с последующим гелеобразованием и сушкой полученного влажного геля. Заключительной операцией является процесс спекания, т. е. поликонденсации частиц  $\text{SiO}_2$ , покрытых силанольными группами и формирование прозрачного аморфного полимерного тела, обладающего всеми свойствами кварцевого стекла. По алкоксидному варианту выпускается ряд коммерческих продуктов американской фирмой «GELTECH».

Недостатки алкоксидного способа:

- очень большие усадки (размеры стекла в 3–4 раза меньше размеров заливаемой формы);
- длительность процесса сушки (1–2 месяца);
- малый процент выхода годных изделий (10–20 %);
- плохая воспроизводимость процессов;
- требуются обязательные операции газового хлорирования или фторирования.

Преимущества алкоксидного способа:

- упрощенная аппаратная схема (отсутствие необходимости УЗ-диспергирования, операции центрифугирования);
- высокая чистота и однородность получаемого стекла;
- низкие температуры спекания.

Таким образом, алкоксидный способ предпочтительнее для получения изделий небольшого размера, высокого качества, специального назначения (микролинзы, граданы, селфоки, пористые прозрачные матрицы).

### ***Коллоидный способ***

Сущность коллоидного способа получения кварцевого стекла заключается в создании однородной дисперсии из слабо связанных коллоидных частиц (например, аэросилов) в жидкой фазе (воде или в органическом растворителе) с последующим гелеобразованием и сушкой затвердевшего меловидного тела. Коллоидные гели дают, в отличие от алкоксидных, малые усадки, однако являются недостаточно прочными и структурированными. Сушка и спекание могут приводить к росту вероятности растрескивания и коробления при больших размерах изделий, причем спекание до состояния прозрачного стекла происходит при повышенных температурах (1350–1450 °С в зависимости от размера коллоидных частиц). Этот способ готовится к серийному производству на фирмах AT&T (США) и Philips (Голландия) для заготовок волоконной оптики (труб и стержней).

Недостатки коллоидного способа получения кварцевого стекла:

- высокая температура спекания (1350–1450 °С);
- недостаточно высокая чистота получаемого стекла и более высокая дефектность структуры;
- трудности в получении однородного легированного кварцевого стекла;
- требуется порошок диоксида кремния определенного размера и качества;
- трудность диспергирования порошков в жидкой фазе;
- высокая вязкость коллоида, что «замораживает» внутри стекла пузырьки воздуха;
- трудности в получении однородных гелей большого размера.

Преимущества коллоидного способа:

- исключение операций гидролиза и поликонденсации;
- относительно низкая себестоимость;
- высокий процент выхода годных изделий;
- малые усадки при сушке;
- хорошая управляемость процессом синтеза;
- возможность спекания крупноразмерных деталей в воздушной атмосфере.

Коллоидный вариант пригоден для получения изделий большого размера (бесцветного оптического и технического кварцевого стекла).

Кроме того, требуется значительная научная и технологическая проработка, наличие вакуумного оборудования и силитовых высокотемпературных печей с программатором.

### ***Комбинированный способ***

Сущность комбинированного способа производства кварцевого стекла заключается в получении однородной золь-коллоидной системы путем гидролиза алкоксидов, добавлении в жидкий золь наполнителя – аэросила для уменьшения усадки, получении прочных гелей путем созревания, сушки и спекания на воздухе или в различных атмосферах (азоте, кислороде, гелии, хлоре и др.). Способ фактически является комбинацией алкоксидного и коллоидного вариантов и позволяет избежать ряд недостатков того и другого метода, являясь более гибким и воспроизводимым.

Наиболее вероятными фирмами, готовящими серийный выпуск продуктов по этому варианту, являются японские концерны: Сейко, Хитачи, NTT.

Преимущества комбинированного способа:

- высокий процент выхода годных изделий;
- высокое качество получаемого стекла;
- возможность получения среднеразмерных заготовок;
- средние температуры спекания (1150–1250 °С);
- гибкость процесса синтеза (сложные формы изделий – линзы, стержни, трубки);
- уменьшение длительности процесса сушки гелей по сравнению с алкоксидным вариантом;
- уменьшение усадок (1,5–2 раза по сравнению с заливаемой формой);
- возможность однородного легирования стекла.

Недостатки комбинированного способа:

- требуется оборудование для УЗ-диспергирования аэросила и центробежной сепарации агломератов;
- требуется дополнительная термическая обработка в галогенсодержащих атмосферах для исключения вспенивания, пузырения и повышения чистоты спекаемого стекла.

Основываясь на анализе вышеописанных золь-гель способов получения кварцевого стекла можно отметить, что наиболее производительным и экономически выгодным для получения легированного кварцевого стекла с высокой степенью однородности является комбинированный способ.

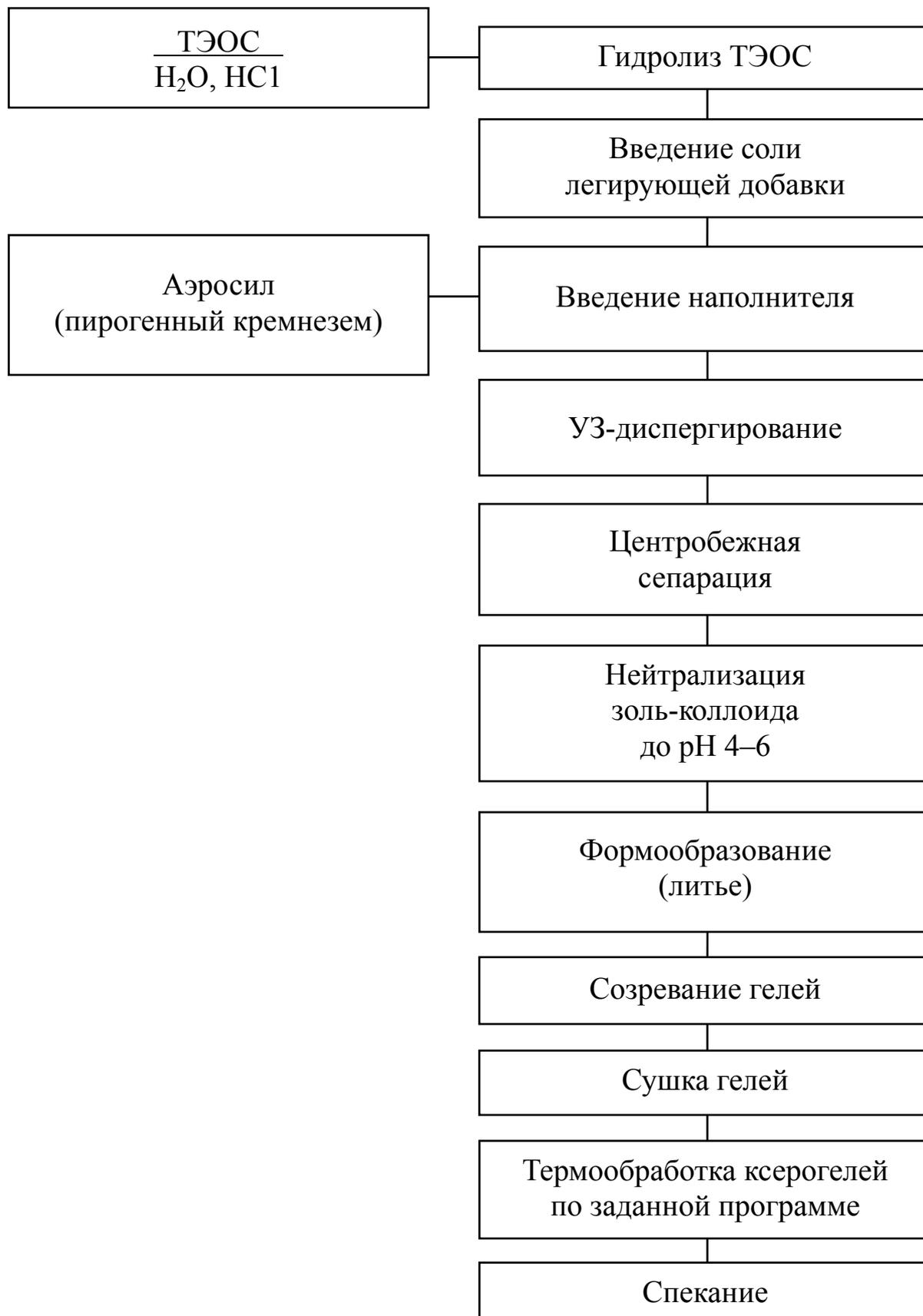


Рис. 1.5. Технологическая цепочка получения легированного кварцевого стекла комбинированным золь-гель способом

Технологическая цепочка получения легированного кварцевого стекла комбинированным способом (рис. 1.5) включает в себя следующие стадии: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе ТЭОС/Н<sub>2</sub>О/НСl (мольное соотношение компонентов 1/16/0,01); введение в полученный золь легирующей соли, растворимой в водно-спиртовой среде; введение наполнителя (аэросила марки А-175, А-300, А-380 или Т-30); ультразвуковое диспергирование золь-коллоидной системы; центробежная сепарация крупных частиц и агломератов; нейтрализация полученного золь-коллоида до рН 4–6; литье и гелирование в формах из гидрофобного материала; созревание гелей в закрытых формах; сушка гелей в термошкафу при температурах 50–60 °С; термообработка полученных ксерогелей с целью удаления адсорбированной воды и остатков органических растворителей ( $T_{\text{обр}} = 20 \rightarrow 600$  °С); спекание ксерогелей до финишной температуры 1150–1250 °С в течение 3–4 ч.

Необходимо также отметить, что качество материалов, полученных из оксидных шихт, сильно зависит от чистоты и структуры исходных веществ. Применение химических методов синтеза, в частности золь-гель метода, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами: высокая чистота материалов, большая однородность стекол, возможность получения новых материалов с заданными свойствами, исключение некоторых энергоемких процессов, снижение температуры синтеза материалов на 600–1000 К, уменьшение летучести компонентов, возможность получения стекловолокна и др.

Для получения ксерогельных заготовок, предназначенных для последующего синтеза кварцевого золь-гель стекла, содержащего наночастицы металлов и их соединений, был выбран комбинированный золь-гель метод. Переход гель→ксерогель сопровождается выделением продуктов гидролиза ТЭОС из гелевой матрицы, представляющей собой гидратированный поликремниевый каркас. При этом происходит уменьшение расстояния Si–O–Si связей, вызывающее значительные усадки ксерогельной матрицы. Отношение начального изменения объема геля (полученного на основе сформированных золь) к его конечному объему при переходе в ксерогель может варьироваться в пределах от 1,5 до 3 раз. Значительные усадки (зависящие от состава исходного золь) и выделение жидкой фазы из структуры геля накладывают определенные требования как к составу золь, так и к условиям сушки геля и его последующей термической обработке, приводящей к формированию однородной ксерогельной матрицы [10], [30]–[32].

Было установлено, что для формирования гомогенной ксерогельной заготовки, на основе которой в дальнейшем происходил синтез

легированных золь-гель стекол, оптимально подходит состав золя, содержащий мольное отношение  $\text{SiO}_2$  из ТЭОС и аэросила в пропорции, равной 1/1. В частности, при спекании ксерогелей, полученных из золь, имеющих мольное отношение аэросил/ТЭОС = 0,5, частично вспенивается до 90 % образцов. При отношении аэросил/ТЭОС = 0,75 – до 80 % (не зависимо от марки аэросила). При отношении аэросил/ТЭОС = 1 вспенивается 3–5 %. Окончательное уплотнение (спекание) проводилось на воздухе при  $T = 1180\text{--}1200$  °С в течение 7 мин. Размер образцов ксерогелей до спекания составлял порядка 1 см<sup>3</sup>. Формирование чисто аэросильных стекол (без ТЭОС) возможно без проведения стадии центрифугирования при длительной УЗ-обработке (не менее 2 ч). Гельная заготовка получается в этом случае медленной сушкой на воздухе насыщенной водной дисперсии аэросила. Образующиеся в последствии ксерогели имеют вид хрупких мелованных структур, а получаемые на их основе стекла содержат включения неспекшегося аэросила размерами до 1 мм (независимо от марки аэросила).

Установлено, что введение аэросила непосредственно в продукт гидролизата ТЭОС приводит к его комкованию и, как следствие, наличию крупных агломератов частиц в конечном золе. По этой причине диспергирование аэросила в водной среде представляет собой отдельный технологический процесс. Экспериментально было определено оптимальное мольное отношение  $\text{H}_2\text{O}$ /аэросил (когда содержание воды является минимальным для получения водной эмульсии аэросила). Оно составляло величину порядка 15 единиц. При отношении  $\text{H}_2\text{O}$ /аэросил  $\leq 12\text{--}13$  получение водной эмульсии аэросила в предельном случае не представляется возможным, а при отношении, близком к 12–13 требуется тщательная УЗ-обработка при механическом перемешивании в течение времени не менее 3 ч. Общее мольное отношение аэросил/вода в конечном золе составляло величину порядка 1/30. При увеличении общего содержания воды до 40–45 моль (по отношению к 1 моль ТЭОС) процесс гелирования не приводил к формированию однородной монолитной гелевой заготовки.

Так как исходная структура геля представляла собой пористую  $\text{SiO}_2$ -матрицу, в которой объем скрытых пор изначально заполнен продуктами гидролиза, то быстрая сушка приводила к большим усадкам кремний-кислородного каркаса (с уменьшением удельной поверхности). В результате капиллярных сил межпоровые перегородки разрушаются, что вызывает возникновение трещин и деструкцию исходного геля [5]. Для уменьшения вероятности растрескивания обычно применяют или гиперкритическую сушку, либо используют специаль-

ные химические добавки, регулирующие скорость удаления физически связанной воды и снижающие поверхностное натяжение жидкости в порах. В нашем случае использовалась сушка гелей в термошкафу типа «SNOL 67/350», что обеспечивало требуемое изменение температуры и влажности в процессе сушки.

Нейтрализованный золь (изменение начального рН с 2,5–3 до 6–6,5 проводилось путем добавления водного раствора аммиака концентрацией 0,1 N) разливался для гелирования в пластиковые контейнеры (полистирол, фторопласт). Этот процесс проходил с образованием межфазовой поверхности с большой удельной площадью (для ксерогеля, отожженного при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S_{\text{уд}} \approx 300\text{ м}^2/\text{г}$ ). Однако физико-химические принципы процесса гелирования с образованием двухфазной гельной матрицы в настоящее время ясны не полностью. Не решен и вопрос о связи фазового разделения с нуклеацией и ростом частиц [5], [32].

Наиболее оптимальным для получения гомогенной структуры ксерогеля является время гелирования 1–2 ч. В этом случае после заливки золя в пластиковые контейнеры происходит удаление таких дефектов, как, например, привнесенные пузырьки воздуха, а сам процесс постепенного гелирования приводит к формированию максимально однородной исходной структуры кремний-кислородного каркаса геля.

Было установлено, что при хранении сформированных на основе гидролизата ТЭОС золь в холодильнике (при  $T = +3\dots+6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), их гелеобразующие свойства остаются стабильными в течение 1,5–2 мес. При этом плотность золя при нормальных условиях без добавления водной дисперсии аэросила составляла  $\rho \approx 0,97\text{--}0,98\text{ г/см}^3$ , а при введении водной дисперсии аэросила  $\rho \approx 1,04\text{--}1,05\text{ г/см}^3$  (водная дисперсия аэросила получалась путем его УЗ-диспергирования в воде при механическом перемешивании:  $\nu = 18\text{ кГц}$ ,  $P = 400\text{ Вт}$ ,  $\tau = 1\text{ ч}$ ).

Экспериментально установлено, что оптимальными геометрическими размерами ксерогельных заготовок служат образцы гелей, имеющие форму цилиндра объемом до  $3\text{ см}^3$  (площадь основания  $\approx 1,5\text{ см}^2$ ). В этом случае время сушки является минимальным (до 5 суток), а выход ксерогелей без растрескивания составляет практически 100 %.

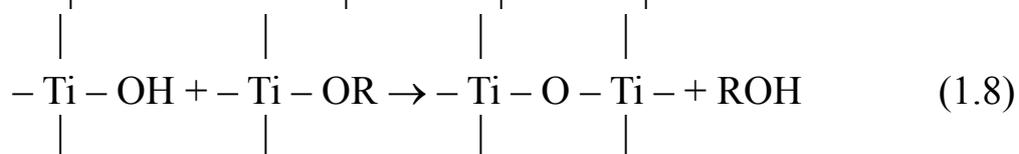
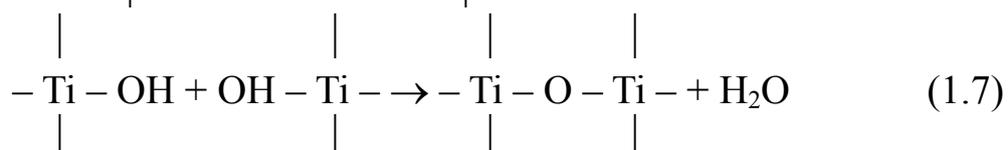
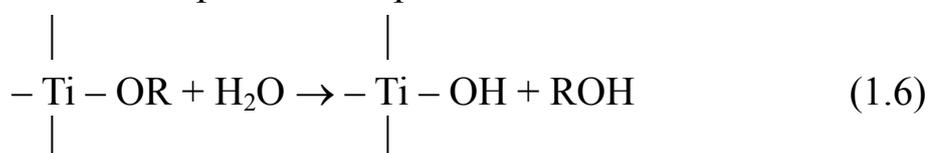
## 1.2. Синтез титаносиликатных стекол

Особый интерес представляет применение золь-гель метода для синтеза титаносиликатных стекол. Эти стекла обладают уникальным комплексом оптических и термических свойств (для титаносиликатных стекол температурный коэффициент линейного расширения прак-

тических равен нулю), однако они являются тугоплавкими, а их расплавы проявляют склонность к ликвации и кристаллизации [33].

Основная проблема получения гомогенных гелей и стекол в системе  $TiO_2-SiO_2$  алкоксидным методом – различные скорости гидролиза и поликонденсации алкоксида титана и кремния. Чем ближе по величине скорость гидролиза двух алкоколятов, тем более однородным получается материал. Известно, что тетраэтилортосиликат (ТЭОС) –  $Si(OC_2H_5)_4$  гидролизуется без использования катализатора в течение нескольких дней, в то время как алкоколяты титана в тех же условиях почти мгновенно дают осадок. В случае титаносиликатных золь это приводит, в первую очередь, к образованию связей  $Ti-O-Ti$  и появлению неоднородностей. Для повышения однородности материалов прибегают к различным приемам: предварительный гидролиз ТЭОС, гидролиз за счет адсорбированной влаги атмосферы, подбор исходных сырьевых материалов. В качестве титансодержащего компонента используют изопропоксид титана  $Ti(O-i-C_2H_7)_4$ , тетрабутоксититан  $Ti(OC_4H_9)_4$ , применяют также различные модификаторы-замедлители гидролиза и комплексообразующие агенты.

Золь-гель процесс конвертации алкоксида титана в оксидный полимер состоит из последовательных реакций гидролиза и поликонденсации:



Например, в работе [34] описано использование реакции изопропоксида титана с ацетилацетоном с формированием стабильного хелатного комплекса титандиизопропокси-бис-ацетилацетоната, в котором две изопропоксидные группы замещены ацетилацетоновыми группами. Это позволяет контролировать скорость реакции гидролиза и гелеобразования и таким образом получать гомогенную структуру золя и бинарного геля. Начальный этап процесса представляет собой реакцию гидролиза, в которой алкильная группа замещается гидроксильной группой (1.6). В свя-

зи с тем, что ион металла имеет несколько координационных позиций, замена алкоксильных групп гидроксилами происходит последовательно. Следующие реакции (1.7) и (1.8) являются, соответственно, реакциями поликонденсации–дегидратации и поликонденсации–деалколизации.

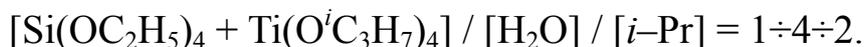
Одним из направлений интенсификации золь-гель процесса является использование высоких концентраций реагентов. Если использовать избыток воды, то ускоряется реакция гидролиза (1.6). Ускорение реакции гидролиза повышает концентрацию гидроксильированных реагентов, являющихся исходными компонентами для поликонденсации (1.7) и (1.8). Другим способом интенсификации является повышение температуры. Лиганды, связанные с металлическим ионом, удаляются при повышенных температурах. Более высокие температуры реакции ускоряют не только поликонденсацию, но и гидролиз. Поэтому данный метод способствует формированию сильноразветвленных форм оксида титана.

Основной задачей при протекании реакций гидролиза и поликонденсации в смешанных силикатных системах является формирование сетки разветвленных кластеров со связями Si–O–Si и Si–O–Ti и уменьшение вероятности формирования порошкофазных и пластинчатых форм оксидов титана со связями Ti–O–Ti. Это достигается использованием соответствующих алкоксидов титана, растворителей-модификаторов и соблюдением особых условий протекания реакций гидролиза, поликонденсации, гелеобразования и созревания.

Гомогенные гели и стекла в системе TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с содержанием TiO<sub>2</sub> более 20 % моль были получены с использованием бутоксититана при соотношении  $MH_2O/MSi(OC_2H_5)_4 + MTi(OC_4H_9)_4 = 0,88...3,64$  [35]. В качестве катализатора был применен раствор соляной кислоты, а растворителем служил этанол. Особенностью процесса было проведение предварительного частичного гидролиза ТЭОС при температуре 75 °С в течение 30 мин. Жидкую смесь Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> с этанолом вводили в гидролизат ТЭОСа по каплям при интенсивном перемешивании в течение 2-х ч. Для гелеобразования смесь выливали в стеклянный сосуд с парафиновым покрытием и закрывали пластиковой пленкой. В пленке создавали тонкие отверстия, и прозрачный монолитный гель формировался в течение трех месяцев. Далее гель нагревали до температуры 90 °С со скоростью  $v < 10$  °С/ч и изотермически выдерживали в течение 24 ч. Гель стекловали при температуре 600 °С в течение 4–6 ч и получали прозрачное гомогенное гель-стекло  $\varnothing = 30$  мм и толщи-

ной 11,0 мм. ИК-анализ показал наличие колебательных пиков связей Si–O–Si ( $1080\text{ см}^{-1}$ ) и колебаний связей Ti–O–Si ( $950\text{ см}^{-1}$ ). Пик колебаний свободной воды ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) еще присутствовал в образцах, термообработанных при  $600\text{ °C}$  в течение 6 ч, хотя был менее интенсивен, чем в случае 4-х часовой обработки.

Монолитные стекла с плотностью более  $2,2\text{ г/см}^3$ , с высокими оптическими и механическими характеристиками в системе TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, были синтезированы с использованием изопропилтитана и изопропанола в качестве растворителя [36]. Молярное соотношение в системе для гидролиза было следующим (в качестве катализатора процесса была использована азотная кислота):



Необходимым условием для получения однородных гелей с соотношением 10 TiO<sub>2</sub>/90 SiO<sub>2</sub> был предварительный частичный гидролиз ТЭОС. После самопроизвольного гелеобразования смеси образцы помещали в чашки Петри и выдерживали при температуре  $20\text{ °C}$  в течение 22 дней. После этого образцы извлекались и подвергались сушке при  $150\text{ °C}$  (температура поднималась со скоростью  $1\text{ °C/мин}$ ). Затем они помещались в муфельную печь, и температуру поднимали до  $1000\text{ °C}$  со скоростью  $4\text{ °C/мин}$  (изотермические остановки были сделаны при температурах  $200$ ,  $400$  и  $1000\text{ °C}$ ). В результате были получены гелевые стекла, свободные от трещин, вздутия и вспенивания.

В работе [33] были изучены физико-химические особенности золь-гель синтеза стеклообразных материалов в системе TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с использованием тетрабутоксититана в качестве источника ионов Ti и переменным молярным соотношением воды и алкоголятов Ti и Si ( $R = 5, 15, 20$ ). Гидролиз проводили дистиллированной водой в кислой среде с использованием HCl в качестве катализатора процесса. Большое количество воды можно вводить в раствор лишь в присутствии избытка растворителя, поэтому молярное отношение спирт /алкоголяты выбрано равным 10. Сушку влажных гелей осуществляли в течение 2–3 месяцев при температуре  $18\text{--}23\text{ °C}$ . Для полного удаления влаги и продуктов гидролиза проводили термообработку гелей при температуре  $100\text{--}1300\text{ °C}$  в течение 1–3 ч при медленном подъеме температуры ( $50\text{--}100\text{ °C/ч}$ ).

Известно, что ионы титана в структуре стекла могут находиться в четырех- и шестикоординированном состоянии. При введении в раствор небольших количеств оксида титана через Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> в результате гидролиза и поликонденсации, по всей видимости, образуются тетраэдри

[TiO<sub>4</sub>], которые встраиваются в структуру кремнекислородной матрицы. Это подтверждается незначительным изменением таких параметров, как время гелеобразования, и такого свойства, как плотность, а также низкой кристаллизационной способностью. Поскольку длина связей Ti–O несколько больше, чем Si–O, по мере роста концентрации оксида титана структура гелей становится более объемной, поэтому в них сохраняется большее количество воды и продуктов гидролиза.

В кремнекислородном каркасе большие по размеру тетраэдры TiO<sub>4</sub> ( $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,41 \text{ \AA}$ ) могут встраиваться вплоть до концентрации оксида титана в составе стекла 15–16 % массовых долей. При указанных концентрациях в результате сополимеризации появляются связи Ti–O–Ti, что приводит к резкому сокращению времени гелеобразования. Появление шестикоординированных ионов титана вызывает возрастание плотности гелей и микронеоднородности стекол на их основе.

Особенность структуры гелей состоит в том, что равновесие между четырех- и шестикоординированными ионами титана зависит не только от концентрации оксида титана, но и от содержания воды в исходных растворах. Полученные данные позволяют предположить, что по мере увеличения степени разбавления растворов снижается вероятность появления шестикоординированных ионов титана, а, следовательно, образуется более однородная структура.

В качестве модификатора процесса гидролиза был также использован формамид (NH<sub>2</sub>CHO) для связывания избытка воды и уменьшения скорости протекания реакций [37]. С применением формамида в системе Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>–Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> с соляной кислотой в качестве катализатора и этанола в качестве растворителя время гелеобразования значительно повышается, а реакции гидролиза реверсируются.

В работе [38] в качестве растворителя и стабилизатора реакций гидролиза и поликонденсации использовали метоксиэтанол для получения однородных ксерогелей в системе TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> с содержанием 20 % TiO<sub>2</sub>, 50 % TiO<sub>2</sub>, 75 % TiO<sub>2</sub> (в молярных долях). Соотношения компонентов были следующими:

$$\begin{aligned} [\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4 + \text{ТЭОС}] / \text{метоксиэтанол} &= 1/3; \\ [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4] + [\text{ТЭОС}] &= 1,7. \end{aligned}$$

Гидролиз проводили в водно-спиртовой смеси с соляной кислотой в качестве катализатора при pH = 1. Такое соотношение дало возможность полного протекания реакции гидролиза и поликонденсации, время гелеобразования составляло несколько минут. Гели созревали

при температуре 50 °С в течение 24 ч в синерезисной жидкости. Сушку гелей осуществляли в течение 24 ч при 110 °С. При таких условиях получены прозрачные ксерогели, которые далее обрабатывали до температуры 950 °С в воздушной атмосфере. Установлено, что образцы состава 20 TiO<sub>2</sub>/80 SiO<sub>2</sub> остаются аморфными вплоть до температуры 950 °С. Образцы состава 50 TiO<sub>2</sub>/50 SiO<sub>2</sub> кристаллизуются в температурном интервале 700–950 °С, а состава 75 TiO<sub>2</sub>/25 SiO<sub>2</sub> – между 550 и 700 °С. Идентифицировали обе формы кристаллического TiO<sub>2</sub> – рутил и анатаз. Результаты ИК-анализа показали наличие связей Ti–O–Ti в образцах, содержащих 50 и 75 % молярных долей TiO<sub>2</sub> при низких температурах, в то время как для образцов с содержанием 20 % TiO<sub>2</sub>, связи Ti–O–Ti формируются только при повышенных температурах (750 и 950 °С). Связи Si–O–Ti присутствуют во всех образцах, интенсивность их колебаний уменьшается с увеличением температуры, что указывает на разрыв связей Si–O–Ti и преимущественном формировании связей Si–O–Si и Ti–O–Ti. Таким образом, доказана склонность к формированию микронеоднородностей и расстекловыванию материалов с высоким содержанием TiO<sub>2</sub>.

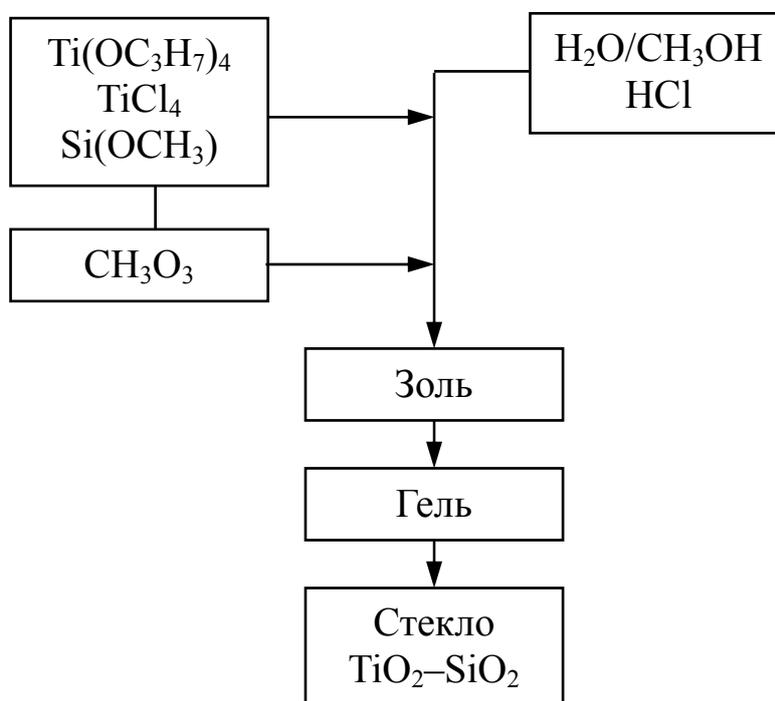
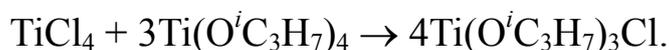


Рис. 1.6. Технологическая схема синтеза стекла TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>

Высококачественное стекло с содержанием TiO<sub>2</sub> до 15 % весовых долей и плотностью 2,32 г/см<sup>3</sup> было получено по золь-гель процессу с использованием тетраэтилортосиликата, изопропоксида титана в при-

сутствии больших количеств хлора в форме тетрахлорида титана [39]. В качестве химической добавки, регулирующей сушку (ХДРС) ксерогелей, был применен пропиленкарбонат  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , что позволило после выдержки гелей при 25–120 °С в течение 3-х дней получить образцы без трещин, расслоения и вздутий. Технологическая схема процесса золь-гель синтеза стекла 15 % весовых долей  $\text{TiO}_2$  – 85 % весовых долей  $\text{SiO}_2$  приведена на рис. 1.6. Особенностью процесса синтеза стекла было введение ХДРС после прохождения реакции гидролиза в количестве 3 молей на 1 моль алкоксидов при соотношении основных компонентов  $\text{Ti}/\text{Cl}/\text{Si} = 10/10/90$  (молярные доли). Далее золь был вылит в полипропиленовый сосуд и подвергнут созреванию при комнатной температуре до момента гелеобразования. Полагают, что в условиях кислотного катализатора ( $\text{HCl}$ ,  $\text{pH} \approx 1$ ) ионы  $\text{Ti(IV)}$  в водной среде существуют в мономерной форме иона титанила (IV) –  $\text{TiO}^{2+}$ . Далее титанил-ионы трансформируются в  $\text{TiO(OH)}_2$  и осаждаются в форме  $[\text{TiO(OH)}_2]_\infty$ . Таким образом можно контролировать скорость реакции конденсации алкоксида титана и получать взаимосмешиваемый бинарный золь в сильно кислых условиях. Тетрахлорид титана, используемый в данной работе, применяется как источник хлора.  $\text{TiCl}_4$  вступает в реакцию с молекулами изопропилтитана с формированием соли:



Замена алкоксидной группы хлором понижает степень ассоциации алкоксидов титана и таким образом может предотвращать сегрегацию титана в растворе и формировать связи  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{Ti-O-Si}$ . Сформированные в кислом растворе смешанные золи подвергаются самопроизвольному гелеобразованию, дальнейшей сушке со скоростью 30 °С/день и муфельному нагреву до температуры 1000 °С. При этой температуре гели выдерживаются в течение 1 ч, после чего формируется прозрачное стекло с очень низким коэффициентом линейного расширения ( $0,61 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ), который наблюдается при содержании 6,93 % весовых долей  $\text{TiO}_2$  в бинарном стекле. Авторам работы [39] удалось получить прозрачное однородное стекло  $\varnothing = 25$  мм и толщиной 3 мм. При содержании  $\text{TiO}_2 = 7,01$  % весовых долей было получено стекло с нулевым температурным коэффициентом линейного расширения.

Заготовки стекла в форме цилиндров для градиентной оптики в системах  $\text{TiO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ , где  $\text{Re} = \text{Y, La}$ , были получены прямым золь-гель методом с  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  и ТЭОС в качестве источни-

ков титана и кремния [40]. Гидролиз ТЭОС был проведен предварительно в кислой среде (0,1 М HCl). Молярное соотношение алкоксид / вода / растворитель / кислота составило 1/4...8/10...15/0,02...0,03. Молярное отношение  $[\text{Ti}(\text{OB}_4)_4] / [\text{ТЭОС}] = 0,1/0,9$ . Золь подвергался созреванию и гелированию при  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Затем гели были помещены в печь для сушки, где выдерживались в течение 3-х дней при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Особенностью синтеза гелей и стекол, содержащих РЗЭ, было то, что метанольный раствор нитрата РЗЭ был добавлен в реакционную смесь после  $\text{Ti}(\text{OB}_4)_4$ . Молярное отношение  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$  к  $\text{Ti}(\text{OB}_4)_4$  и ТЭОС составляло  $0,03 \div 0,07 / 0,10 / 0,83 \div 0,87$ . После сушки гели нагревали до температуры  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (260 мин),  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (600 мин),  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\nu = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ),  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\nu = 20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). После выдержки при температуре  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  спеченное стекло было быстро охлаждено путем удаления из печи. Для удаления органики в печь в температурном интервале  $150\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$  был введен поток кислорода ( $50\text{--}60 \text{ мл}/\text{мин}$ ). Таким образом были сформированы стержни Ti-содержащего стекла диаметром 5 мм и длиной 25 мм. Они были монолитными, прозрачными и свободными от пузырей.

Из приведенного обзора литературы видно, что получение двухкомпонентного титаносодержащего стекла включает в себя технологические этапы, аналогичные при получении однокомпонентного кварцевого ЗГС. В связи с тем, что материалы системы  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  имеют интересные перспективы применения в оптике [41], волоконно-оптических линиях связи [42], в качестве высокоэффективных катализаторов [43] и фотокатализаторов [44], особое значение приобретает разработка технологии получения стекол, содержащих наноразмерную фазу и обладающих, в связи с этим, новыми оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами. Эти свойства в значительной степени будут зависеть от химического состава, гомогенности и внутренней структуры двухфазной системы, а также активных центров, которые могут быть представлены как ионами металлов, так и наночастицами металлов.

Исследования в этом направлении могут быть интересными и для алюмосиликатных стекол. Известно [45], что при замене  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свойства стекла меняются в сторону возрастания показателя преломления, плотности, диэлектрической проницаемости и модуля упругости (коэффициент термического расширения уменьшается). Проведенные эксперименты показали возможность прямого введения нитрата алю-

миния в силикатный золь (до 15 % массовых долей) без существенных изменений в структуре, сформированных на основе такого золя ксерогельных заготовок и ЗГС. Влияние алюминия в этом случае будет проявляться на стадии перехода ксерогеля в стеклообразное состояние. При этом образуется гомогенная алюмосиликатная матрица, которая позволяет получать стекла с «разрыхленной» внутренней структурой [46], что благоприятно сказывается на процессе растворения в стекле высоких концентраций металлов (как переходных, так и редкоземельных) [46], [47]. Таким образом, открываются новые возможности по синтезу двухфазных алюмосиликатных стекол, содержащих в своей матрице повышенные концентрации наноразмерной фазы, что может оказаться полезным при формировании композиционных материалов с заданными нелинейно-оптическими характеристиками.

### **1.3. Ультрадисперсные оксидные порошки, синтезированные с применением золь-гель метода**

В последнее время широкое распространение получили исследования, связанные с разработкой новых методов синтеза оксидных функциональных материалов в ультрадисперсном виде, основанных на низкотемпературных коллоидно-химических процессах, позволяющих получать материалы заданного химического состава, а также дисперсии размеров частиц и морфологии [48]–[50]. Особое внимание уделяется новым классам материалов для оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики – легированным переходными металлами и ионами РЗЭ оксидным системам; наиболее привлекательными из них для применений в технике люминофоров, системах защиты ценных бумаг являются составы  $\text{ZnO-SiO}_2:\text{PЗЭ}^+$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ZrO-SiO}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Er}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  [35], [36]. Ультратонкие порошки с узким гранулометрическим составом и совершенной сферической формой также перспективны для создания новых классов оптических композитов, проявляющих необычные оптические, механические, магнитные и другие свойства [53], [54]. Размеры частиц в таких порошках лежат в пределах 10–100 нм, что обеспечивает достаточную степень их подвижности (отсутствие агломерации), уникальность характеристик и технологичность для различных применений.

Свойства конечного продукта (керамики, стекла, композита) зависят от характеристик синтезируемого порошкообразного материала,

которые, в свою очередь, влияют на технологичность и способы формирования изделия. Эта связь показана на схеме рис. 1.7.



Рис. 1.7. Влияние характеристик синтезируемого порошка на его технологичность и качество конечного продукта

### ***1.3.1. Получение порошков посредством осаждения из растворов***

Технология получения ультрадисперсных оксидных порошковых материалов является областью интенсивных исследований вследствие широкого диапазона их применения – от волоконной оптики до био-сенсорной диагностики в присутствии пациента. Известны многочисленные способы получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков, однако в последние годы упор все же делается на химические способы синтеза, позволяющие получать неагломерированные порошки заданного химического, гранулометрического состава определенной морфологии, способы, позволяющие осуществлять разработку промышленных технологий в широких масштабах, на основе доступного, недорогого сырья и химикатов. Основными химическими методами, позволяющими получать оксидные материалы в виде порошков, гранул или волокон заданной формы являются следующие: осаждение из растворов, формирование порошков из гелей, синтез в водных растворах и микроэмульсиях, скоростная солидификация (за-

твердевание) из перемешанных растворов. Каждый из вариантов имеет свои достоинства и недостатки, ограничения и возможности усовершенствования в зависимости от целей работы и задач формирования того или иного материала.

Получение ультрадисперсных порошков с использованием методики осаждения из растворов подразделяется на два варианта: осаждение с помощью аммиачных растворов из солей соответствующих металлов и гидротермальная обработка, с применением горячих растворов при температурах около 300 °С и давлениях 10 МПа. При получении порошков в первом варианте применяются гибкие химические процессы: осаждение можно проводить в инертной, окислительной или восстановительной среде, в стационарном, полунепрерывном или динамическом режиме. Реактор для синтеза представляет собой нагреваемую трубу, время реакции составляет 5–10 мин, реагенты могут идти на повторную регенерацию, а загрязнение окружающей среды минимальны. Большое число высокочистых оксидных порошков с узким распределением по размерам, с высокой степенью кристалличности может быть получено таким способом, а именно: частично стабилизированный оксид циркония, ферриты, магнетит, оксид хрома, титанат бария. Был разработан лабораторный процесс производства упрочненного оксида циркония с размером зерна около 0,1 мкм, были изготовлены обезвоженные порошки с минимальной степенью агломерации, что исключает операции размола при дальнейшем применении.

Токийский институт технологии разработал процесс синтеза порошков оксида циркония. Порошки состоят из однородно-формированных монокристаллических зерен размером 24 нм, моноклинной фазы, без агломерации [49].

Методом соосаждения из растворов получены силикаты иттрия, используемые в качестве матрицы для эффективных люминофоров [55]. При этом одномолярные растворы кристаллогидратов хлорида иттрия и силиката натрия смешивали в соотношении 2:3. Выпавший осадок промывали водой для удаления ионов хлора и натрия и сушили при температуре 110–115 °С. Для синтеза силикатов иттрия соосажденную шихту состава  $Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5,9H_2O$  подвергали термообработке при 1300 °С. Рефлексы на рентгенограмме и максимумы полос поглощения ИК-спектров синтезированного материала практически совпали с таковыми для пиро-силиката иттрия, синтезированного из оксидов при температуре 1600 °С.

Разработан способ синтеза ванадата иттрия с добавками неодима и кремния, согласно которому [56], соосажденная шихта получается

путем приливания раствора  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$  к раствору  $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$  и  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ , в результате чего образуется осадок с частицами размером не более 0,1 мкм. После двухчасового отстаивания осадок отфильтровывается, пропитывается сначала в 1,5%-ный  $NH_4Cl$ , а затем водой для удаления ионов аммония и сушится в течение 3 ч при температуре 110–120 °С. В результате термической обработки полученной шихты при 1200 °С образуется легированный неодимом и кремнием полукристаллический порошок ортованадата натрия.

Методом гидротермального осаждения были получены порошки  $ZrO_2$ , стабилизированные 3 %  $Y_2O_3$  со средним размером кристаллов около 23 нм, удельной поверхностью 23 м<sup>2</sup>/г, с содержанием 75 % молярных долей тетраганальной фазы. Этот процесс включает в себя нагрев смеси растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $YCl_3 \cdot 8H_2O$  и мочевины при температурах от 140 до 200 °С под давлением от 2 до 6 МПа в течение 24 ч. Полученные порошки были спечены при температурах 1400–1500 °С и дали выход более 99 % плотного материала со средним размером зерен от 0,4 до 0,8 мкм. Прочность на изгиб и ударная вязкость полученной керамики составляла, соответственно, 950–1050 МПа и 6–8 МПа·м<sup>1/2</sup>. Порошки  $HfO_2:Eu^{3+}$  были получены аналогичным образом. Они представляли собой нанокристаллы с размерами 8–10 нм (20–30 % массовых долей  $Eu_2O_3$ ), с узким распределением частиц по размеру.

Однако гидротермальный процесс синтеза нанодисперсных порошков оксидных материалов требует сложного оборудования, небезопасен из-за больших давлений при синтезе и характеризуется довольно большим временем протекания реакции синтеза (10–24 ч).

### ***1.3.2. Образование порошков из гелеобразных материалов***

Этот вариант синтеза оксидных порошков подразделяется на два варианта – распылительный пиролиз и жидкофазное гелеобразование с последующей сушкой и прокаливанием.

Сотрудники Пенсильванского государственного университета получили ультрадисперсные порошки оксида титана, оксида циркония и цирконата модифицированным гидротермальным методом. Вначале были получены вязкие гелеобразные растворы исходных оксидов, которые помещались в запаянные капсулы, нагреваемые до температуры 120–170 °С под давлением около 100 МПа. Для снижения давления и температуры в капсулы помещались минерализаторы в виде тонкодисперсных затравок, что дало возможность получать практически монодисперсный диоксид титана в виде анатаза (от 25 до 35 нм), тетраго-

нальный диоксид циркония ( $\sim 5$  нм) и циркон –  $ZrO_2 \cdot SiO_2$  ( $\sim 75$  нм). Получены были также микропорошки корунда ( $Al_2O_3$ ) и муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Однако размеры получаемых порошков находились в пределах 10–50 мкм, вследствие быстрого роста кристаллов. Ими же было предложено использовать метод распылительного пиролиза для производства тонкодисперсных, керамических порошков с большой удельной поверхностью ( $ZrO_2$ ,  $NiO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $NiMn_2O_4$  и др.) для применения в электронике. В качестве исходных реактивов использовали ацетаты и нитраты соответствующих металлов. Было установлено, что тип прекурсора влияет на морфологию получаемого порошка: из нитратов формируются полые сферические агрегаты диаметром от 1 до 20 мкм, состоящие из кристаллитов с размерами 0,1 мкм; в то время как из ацетатов образуются монодисперсные, свободные от агрегатов порошки. Порошки должны быть прокалены до полного удаления углерода, который отрицательно влияет на свойства спеченного керамического материала. Было также установлено, что распылительный пиролиз может быть также применен для синтеза неоксидных порошков, композитов и волокнистых материалов. Причем при соблюдении особых условий получают монолитные частицы совершенной сферической формы [49].

Золь-гель метод для синтеза порошков оксидных материалов начал широко исследоваться с конца шестидесятых годов прошлого века [57]. Были получены наноразмерные порошки  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , а также бинарных и тройных систем, включая  $TiO_2-SiO_2$ ,  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $BaO-TiO_2-SiO_2$ . В качестве исходных материалов для золь-гель синтеза были использованы как металлоорганические соединения, так и неорганические соли. Тетраэтилортосиликат, изопропоксид алюминия и тетрабутил титана были взяты в качестве источников кремния, алюминия и титана. Однако разработанные методы представляли собой лабораторный масштаб производства, кроме того, формируемые частицы имели большой разброс по размерам, а технологические процессы плохо воспроизводимы. Было установлено, что ключевой проблемой для использования золь-гель процессов являются формирование геля, в результате термообработки которого могут получаться ультрадисперсные сферические порошки, волокна, пленки или гранулы (зерна). В частности, золь-гель методом были получены абразивные порошки оксида алюминия с высокой твердостью и малой изнашиваемостью, однако, они оказались неконкурентноспособны из-за высокой стоимости.

Более интенсивно исследовались способы изготовления порошков бинарных систем, обладающих уникальными свойствами. В част-

ности, ряд работ был посвящен разработке технологии синтеза материалов в бинарной системе  $ZrO_2-SiO_2$ , обладающей высокой химической, термической стойкостью, являющейся привлекательной матрицей для эффективных люминофоров и лазерных материалов [54].

Для синтеза порошков в данной системе был использован модифицированный золь-гель процесс с применением в качестве прекурсоров циркония оксихлорида октагидрата, тетраэтилортосиликата и муравьиной кислоты. Особенностью процесса является то, что в качестве растворителя и катализатора процесса гидролиза ТЭОС использовалась муравьиная кислота. Процесс проходил в отсутствие этилового спирта, что позволило получить большие концентрации вещества в твердой фазе, а состав бинарной системы  $ZrO_2-SiO_2$  изменять от 10 до 50 % молярных долей  $ZrO_2$ . Кроме того, процесс осуществляли при комнатной температуре, гели высушивали при температуре 100 °С в течение 24 ч и прокачивали на воздухе в течение 6 ч при температуре 600, 900 и 1100 °С. Было установлено, что структура  $SiO_2$  подвергается модифицированию при увеличении содержания  $ZrO_2$  в бинарной системе, размер кристаллитов  $ZrO_2$  составляет 7–19 нм и они равномерно распределены в силикатной матрице. Этот метод является сравнительно простым, более эффективным, чем другие методы, позволяет за относительно короткое время получать порошки с требуемыми параметрами. Однако основным его недостатком является то, что для получения материала требуемой фракции необходим размол и рассев затвердевшего геля перед спеканием.

Этот же недостаток характерен и для способа получения цинк-силикатных люминофоров, в котором применен подобный вариант золь-гель синтеза [58]. В качестве исходных компонентов авторы использовали ТЭОС, нитрат титана, водно-спиртовой раствор  $H_2O + C_2H_5OH$ , катализатор гидролиза  $HNO_3$ . Формируемый полукolloидный раствор подвергался гелеобразованию, сушке, термообработке и дальнейшему размолу и рассеву.

Вариантом золь-гель процесса, позволяющим получать ультрадисперсные порошки без агломерирования, в довольно узком диапазоне размеров, с частицами, близкими к сферической форме является метод эмульсионного осаждения, по другим источникам – «метод микроэмульсий», особенностью которого является формирование частиц в гетерогенной жидко-жидкостной системе, внутри микрокапель, содержащих активный золь.

Одним из первых этот метод предложили исследователи Государственного университета штата Айова (США) [49]. В соответствии с принципами этого метода готовится эмульсия вода–масло, в которой катионы растворены в водной фазе, после чего следует осаждение гидроксида металла внутри капли раствора путем добавления органического основания – например, триэтаноламина. За этим этапом следует отделение твердой фазы от эмульсии, сушка и термообработка. По данной технологии были получены субмикронные ( $\sim 0,2$  мкм) ультрадисперсные порошки оксида иттрия с минимальной агломерацией. Кроме того, были синтезированы порошки сульфидов с размерами от 8 до 12 мкм для ИК-керамики путем реакции алкоксидов металлов с углеводородным растворителем при комнатной температуре. Диэтилцинк смешивали с  $\text{H}_2\text{S}$  в толуоле, в результате чего формируются частицы  $\text{ZnS}$  с размерами  $\leq 0,1$  мкм. Таким же образом были синтезированы  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MgS}$ , а также сульфиды титана, иттрия и молибдена. Главным ограничением процесса является наличие примесей углерода, которые можно свести к минимуму путем выбора соответствующего амина и обработкой сформированных частиц в соответствующих средах.

В последние годы метод микроэмульсий получил новое развитие для синтеза монодисперсных неагломерированных оксидных порошков [50], [59]. В качестве исходных реагентов могут быть использованы как нитраты соответствующих металлов, так и их алкоксидные соединения. С использованием алкоксидов были получены оксиды кремния, титана, алюминия, а также двойные и тройные системы: муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{SrTiO}_3$ ; иттрий алюминиевый гранат. В сосуде создается микроэмульсия, в каждой капле которой находится раствор алкоксидов в спирте. Каждая капля действует как микрореактор, размеры каплей определяют размер будущих частиц оксидных фаз, а химический состав капли определяет морфологию и состав оксидного порошка. В качестве несмешиваемой среды выбирается растворитель с высоким значением параметра Гильдебранта ( $\delta$ ). Наилучшим полярным апротонным растворителем с  $\delta = 24,3 \text{ МРА}^{1/2}$  является ацетонитрил. С его использованием были получены порошки с наименьшим разбросом частиц по диаметру (близкие к монодисперсным). Оптимальной концентрацией ацетонитрила является  $\sim 40$  % объемных долей в составе эмульсии. С повышением содержания ацетонитрила увеличивается размер частиц оксидного порошка. Время формирования микрочастиц в эмульсионном методе составляет 15–30 мин, а размеры лежат в пределах 0,2–0,5 мкм. Наибольшей трудностью в этом методе является дос-

тижение равной скорости гидролиза различных алкоксидов при синтезе двойных и тройных оксидных систем. Преимуществами перед другими способами в микроэмульсионном варианте синтеза являются: достижение узкого распределения по размерам, отсутствие агломератов, большая скорость формирования плотных частиц, возможность создания оборудования непрерывного действия (промышленных реакторов).

Таким образом, наиболее оптимальным для получения наноразмерных, неагломерированных оксидных порошков является метод осаждения из коллоидных растворов, позволяющий формировать нанопорошки сложного химического состава, а также заданной морфологии и дисперсии размеров частиц (в зависимости от технологического режима).

#### **1.4. Формирование наночастиц металлов и полупроводников в структуре однокомпонентных и многокомпонентных силикатных стекол**

В настоящее время целый ряд исследовательских групп ведущих стран мира (США, Япония и страны Евросоюза) вплотную подошли к разработке технологии создания новых функциональных материалов с управляемыми свойствами, главным действующим элементом которых являются локализованные наночастицы. Необходимо отметить, что, как сами наноматериалы, так и сама возможность их создания и последующего применения, часто носят характер чисто научных прогнозов, основанных на данных об уже имеющих место демонстрационных экспериментах, проведенных в лабораторных условиях. Последующее реальное применение таких опытов в промышленных масштабах связано с отсутствием или зачаточным состоянием инструментальной базы (и вообще инфраструктуры) для серийного получения наноматериалов с заданными эксплуатационными параметрами.

Направление исследований в области создания композиционных наноматериалов охватывает довольно широкий диапазон научно-практических разработок: начиная с получения наноструктурированных магнито-диэлектрических матриц для высокочастотной техники и заканчивая поликристаллическими порошками и стеклами с заданными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами для видимого и ближнего ИК-диапазона. Специфика синтеза материалов такого рода напрямую зависит от возможности получения металлов или полупроводников как в виде отдельных наночастиц с узкой дисперсией размеров, так и агломератов наночастиц, локализованных непосредственно в матрице-носителе.

В общем случае при создании наночастиц, которые несут определенную функциональную нагрузку, одновременно решается несколько технологических задач [60]:

- создать нанообъект размерами  $\leq 100$  нм с соблюдением условия, что получаемые наночастицы будут иметь свойства, отличные от свойств монолитного материала;
- локализовать наночастицы таким образом, чтобы не допустить процесса их агрегации в более крупные образования;
- сохранить стехиометрический состав наноразмерной фазы, исключив возможность ее взаимодействия с матрицей-носителем;
- получить композиционный наноструктурированный материал, в котором сама матрица и входящие в ее состав наночастицы составляли единое целое и позволяли решать определенную прикладную задачу.

В этом отношении золь-гель технология предоставляет широкое поле для проведения эксперимента:

- высокопористая матрица ксерогеля является, по сути, множеством взаимосвязанных нанореакторов, которые позволяют проводить различные химические превращения одного типа соединений в другой одновременно по всему объему матрицы-носителя, исключив, в большинстве случаев, взаимодействие формируемых наночастиц с самим ксерогелем (т. е. соблюдается правило химической инертности);
- сохраняется возможность преобразования матрицы ксерогеля, содержащей вещества-допанты, из высокопористого состояния в состояние монолитного твердого тела, например, кварцевое ЗГС. Функциональные характеристики такого стекла (присущие чистому однокомпонентному стеклу) будут дополнены свойствами наночастиц, проявляемыми последними в системах типа «диэлектрик – наночастица металла» или «диэлектрик – полупроводниковая наночастица».

#### ***1.4.1. Получение восстановленной меди в золь-гель стеклах и пленках***

##### *Медьсодержащие пленки*

Существует две возможности получения с использованием золь-гель технологии монолитных силикатных матриц, содержащих соединения металлов различного химического состава. Это или введение соли-допанта в исходный золь, или импрегнирование чистой ксерогель-

ной заготовки в легирующем растворе. Последующая термическая обработка ксерогелей в контролируемой газовой атмосфере ( $H_2$  или  $CO$ ) приводит к формированию наноразмерных металлических частиц в структуре силикатного стекла.

В случае тонких силикатных пленок, полученных золь-гель методом, формирование металлических частиц происходит в поверхностном слое по всей глубине покрытия. Так, авторами [61] описывается процесс получения тонких пленок диоксида кремния методом окунания в золь. Сначала отжиг свеженанесенных покрытий проводился на воздухе при температуре  $250\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 90 мин, а затем в водороде при температуре от  $500$  до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы имели сферическую форму и размеры порядка 23 нм ( $AuCu$ ) или 35 нм ( $Au_4Cu$ ). Аналогичным способом в работе [62] были получены тонкие  $SiO_2$ -пленки, содержащие нанокластеры  $Cu$  и  $Ag-Cu$ . Концентрация металлов в золе для солегированных ( $Ag + Cu$ ) пленок составляла 15 % молярных долей (85 % –  $SiO_2$ ), для медьсодержащих – 8–30 % молярных долей. Сразу после приготовления пленки были быстро высушены на воздухе при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , а затем нагреты до температуры  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Далее следовала обработка в кислороде при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим прогревом при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в восстановительной атмосфере (5 %  $H_2$  и 95 %  $N_2$ ). Толщина пленок составляла  $150\pm 10$  нм. По данным рентгенофазного анализа в зависимости от условий получения покрытий размер кластеров колебался от 3,5 до 9 нм. Этими же авторами в работе [63] было установлено, что такие пленки содержат однородно распределенные кластеры сферической формы. Средний размер кластеров в целом составлял порядка 5–20 нм. Аналогично методом погружения в [64] были получены тонкие аморфные пленки  $SiO_2$ , содержащие две различные концентрации коллоидных частиц меди (отношение атомов  $Cu/Si$  составляло 1,13 и 0,32, соответственно). Толщина сформированных покрытий получалась порядка 400 нм. При термической обработке на воздухе ( $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ) наблюдалось образование  $CuO$  в виде сегрегировавших к поверхности частиц. При восстановительной обработке в атмосфере  $CO$  ( $300$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходило образование металлических частиц меди (с присутствием фаз  $Cu_2O$  и  $CuO$ ). Средний размер сформированных частиц по данным РФА (рассчитанный согласно модели Ми) составлял порядка 40 нм. Для солегированных  $Cu$  и  $Fe$  пленок, также полученных методом окунания [65], толщина покрытий составляла порядка 0,3–0,4 мкм. Концентра-

ция меди в пленках была выбрана 30 и 60 % массовых долей. Согласно данным РФА и комбинационного рассеяния света размер частиц  $\text{CuO}$  получался порядка 15 нм ( $C_{\text{CuO}} = 30$  % массовых долей,  $T = 300$  °С), а после восстановительной обработки при той же температуре размер частиц  $\text{Cu}$  10 нм,  $\text{Cu}_2\text{O}$  5 нм. При увеличении  $T_{\text{отж}}$  до 800 °С число частиц  $\text{Cu}$  возрастало. Для  $C_{\text{CuO}} = 60$  % массовых долей после восстановительной обработки при температуре 300 °С размер частиц  $\text{Cu}$  15 нм, а  $\text{Cu}_2\text{O}$  8 нм.

Методами РФА, ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса в [66] для силикатных пленок и порошков (аналогичных, полученным в работе [65]) установлено, что легирующая медь находится или в виде отдельных атомов (в межузельном или замещающем положении), или в составе металлических, либо оксидных коллоидных частиц в зависимости от: концентрации примеси, температуры обработки и атмосферы в процессе формирования частиц.

Авторами [67] было определено, что при нагреве медьсодержащих тонких пленок на воздухе происходит формирование крупных кластеров на поверхности оксидных слоев. При обработке в атмосфере аргона или смеси водорода с азотом (5 %  $\text{H}_2$  + 95 %  $\text{N}_2$ ) кластеры диссоциируют в значительно более мелкие образования (в первом случае достаточно 750 °С, а во втором – 550 °С). Для образцов  $\text{Cu}:\text{SiO}_2$  было установлено исчезновение оксида меди и диссоциация кластеров на более мелкие при температуре 950 °С, что значительно меньше температуры плавления  $\text{Cu}$  – 1083 °С. Этими же авторами совместно с другими исследователями в [68] изучался процесс формирования нанокластеров ( $\text{Cu} + \text{Ag}$ ) в силикатных золь-гель пленках, приготовленных из золя такого же состава, как и в [67]. Молярное отношение  $\text{Cu}/\text{Ag} = 1, 2$  и  $3$ ; для  $(\text{Ag} + \text{Cu})/\text{SiO}_2 = 0,175$ . Было установлено, что оптическое качество и однородность покрытий значительно улучшаются после обработки в восстановительной атмосфере. Для солегирированных  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  пленок показано, что с увеличением концентрации  $\text{Cu}$  расстояние между кластерами этих металлов также растет и является много меньшим длин волн, применяемых для анализа сформированных образцов.

Из приведенного обзора работ [61]–[68] можно сделать несколько основных выводов.

*Во-первых*, независимо от концентрации легирующей соли, после термической обработки в восстановительной атмосфере при температурах не ниже 300 °С [65] происходит полная трансформация оксида меди в восстановленные до металла частицы. При этом за счет разукрупнения частиц [67] происходит улучшение однородности сформированных по-

крытий. *Во-вторых*, при концентрации меди не менее  $\text{Cu/Si} = 0,3$  % молярных долей [64] происходит сегрегация фазы металла (в виде оксида) к поверхности пленки. *В-третьих*, толщина пленок даже при больших концентрациях соединений меди (до 60 % массовых долей в пленке – [65]) не превышает 0,4 мкм. *В-четвертых*, частицы металлической меди образуются в виде сферообразных частиц, размер которых может варьироваться в зависимости от технологических условий их приготовления в пределах от 3,5 нм [62] до 40 нм [64].

В качестве обобщения сделанных выводов можно привести результаты работы [69], в которой был проведен подробный анализ трансформации наночастиц оксидов меди в состояние восстановленных частиц сферической формы. Пленки формировались методом окунания из пленкообразующего раствора, содержащего 100 мг нитрата меди на 1 мл золя (водно-спиртового гидролизата ТЭОС). Полученные золь-гель покрытия (и порошки) проходили окислительную обработку на воздухе при  $T = 350$  °С или в атмосфере СО при  $T = 300$  °С в течение 1 ч. Структурные и оптические свойства синтезированных образцов изучались методами оптической спектроскопии, РФА, Рамановской и фотоакустической спектроскопии. Было показано, что при окислительных условиях в порошках формируется оксид меди типа  $\text{CuO}$ , а при восстановительных имеет место образование промежуточных частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ , присутствие которых сохраняется при обработке в атмосфере СО даже в течение 24 ч. Произведенный расчет спектров поглощения с использованием модели Ми показал, что оптимальное совпадение экспериментальных и теоретических спектров оптического поглощения для частиц сначала восстановленной, а затем окисленной меди наблюдается при размерах наночастиц порядка 15 нм. Как для восстановленных, а затем окисленных частиц, так и для обратного случая, предполагалось образование промежуточного поверхностного оксидного (восстановленного) тонкого слоя сложного стехиометрического состава. Наличие промежуточных фаз соединений меди в случаях частичного окисления (восстановления) подтверждалось данными Рамановской и фотоэлектронной спектроскопии. Процент образования фаз оксидов и восстановленных частиц был рассчитан исходя из модели Ми и хорошо совпадал с экспериментально полученными спектрами оптического поглощения. Основным результатом проделанной работы состоял в том, что в случае получения наночастиц меди с использованием золь-гель технологии имеет место не просто образование отдельных частиц заданного химического и стехиометрического состава, но также происходит фор-

мирование поверхностного слоя на частицах, т. е. имеет место модифицирование поверхности наночастиц.

В качестве сравнения, при использовании метода магнетронного распыления для формирования композиционных пленок Cu/SiO<sub>2</sub> [70] по данным ПЭМ изначально сформированные кластеры меди распределялись равномерно по всему объему и имели размеры не более 1 нм. После отжига в атмосфере водорода при  $T = 850$  °С в течение 30 мин в приповерхностном слое толщиной 15 нм происходило формирование кластеров Cu размером около 5 нм. Для этого метода по сравнению с работой [67] наблюдалась не диссоциация кластеров на более мелкие образования, а наоборот – их срастание в более крупные вследствие термостимулированной миграции частиц. Для медных пленок, полученных в работе [71] на монокристаллической подложке из Si(100) с помощью лазерного напыления в вакууме при более низких температурах нагрева (200–300 °С) не было выявлено существенных изменений в образующих их зернах меди. Сформированное таким способом покрытие состояло из частиц с поперечным размером 3 и 6 нм высотой 2–3 нм. Порядка 10 % частиц имели (по данным ПЭМ) размер 8–10 нм. В случае получения нанокластеров Cu методом ионной имплантации на подложках из плавленого кварца [72] размеры и распределение последних по данным ПЭМ зависели от характеристик потока ионного пучка во время имплантации: средний размер кластеров колебался от 5,2 до 12,6 нм, объем имплантированной фракции составлял 0,7–3,6 % и наблюдалось формирование частиц с размером менее 2 нм (агломераты состояли примерно из 350 атомов Cu). Все наночастицы имели сферическую форму, толщина имплантированной области составляла порядка 200 нм. Такие частицы являются химически активным материалом, что позволило авторам работы [73] модифицировать размер металлических нанокластеров меди ионами фтора. Ионы фтора были имплантированы с энергией 40 кэВ ( $3 \cdot 10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>) при комнатной температуре на SiO<sub>2</sub>-подложки, имплантированные металлическими частицами меди сферической формы (160 КэВ,  $6 \cdot 10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup>). Размер частиц меди до имплантации фтором имел бимодальное распределение: 70–95 нм и 150–170 нм. После имплантации размер частиц уменьшался с увеличением их дисперсии по размеру. Такой результат объяснялся авторами коалесценцией коллоидных металлических частиц с образованием Cu-F кластеров. При этом цвет покрытия менялся от темно-медного до темно-фиолетового (до и после имплантирования F, соответственно).

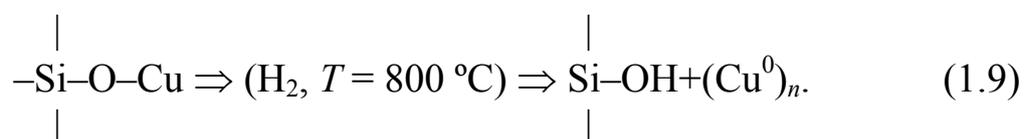
На основе анализа работ [61]–[73] можно сделать вывод о том, что использование вышеперечисленных методов позволяет формировать металлические частицы заданного размера и состава как на поверхности покрытий, так и в самой структуре сформированных слоев. Тем не менее, именно с применением золь-гель метода становится возможным нанесение металлосодержащих покрытий, в которых соединения металла могут быть легко трансформированы из одной химической модификации в другую (например, оксид металла → восстановленный металл → халькогенид металла). При этом в исходный состав золя можно вводить различные модифицирующие добавки [74], что позволяет получать покрытия различной структуры и стехиометрии.

#### *Медьсодержащие стекла*

В отличие от ЗГП для получения ЗГС, содержащих наноразмерную легирующую фазу, необходимо проводить изучение процесса перехода гель → ксерогель, а именно, особенностей структурообразования пористых ксерогельных матриц. Это позволяет определять не только оптимальные режимы получения экспериментальных образцов, но и лучше понять возможные механизмы физико-химического воздействия на природу формируемых на основе таких систем чистых и легированных силикатных материалов. Так, термохимические превращения в медьсодержащих ксерогелях изучались в работе [75]. Медь вводилась в легирующий раствор в виде нитрата. После выдержки в течение 3 дней при температуре 60 °С гели сушились в потоке аргона. После этой операции медь присутствовала в образцах в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Путем соответствующей термической обработки в дальнейшем были получены монолитные блочные заготовки размером  $8 \times 4 \times 1,6 \text{ мм}^3$ , плотностью 2–2,2 г/см<sup>3</sup> и молярным отношением  $\text{Cu}/\text{Si} = 0,01\text{--}0,5 \%$ . Путем обработки в атмосфере аргона при  $T = 1100 \text{ °C}$  ксерогелей, содержащих 0,1 % меди, по данным спектров поглощения и люминесценции в области 200–800 нм было установлено образование фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При восстановлении в водороде ксерогелей ( $T = 700\text{--}1000 \text{ °C}$ ), содержащих 0,1 % меди, были сформированы оптически прозрачные образцы красно-рубинового цвета, обладающие сильным поглощением с максимумом на 560 нм, что объяснялось поверхностным плазмонным резонансом на металлических частицах Cu.

В работе [76] были синтезированы мезопористые медьсодержащие силикатные ксерогельные матрицы в виде порошков. Методами РФА и электронного парамагнитного резонанса установлено, что  $\text{Cu}^{2+}$  центры находятся в силикатном каркасе в октаэдрическом окружении. Такое координационное число характерно для двухвалентной меди и часто

наблюдается в стеклах, полученных путем плавления [77]. В частности, в работе [78] изучались спектрально-люминесцентные характеристики Cu-содержащих стекол (до 0,5 % массовых долей  $\text{Cu}_2\text{Cl}$  в золе), полученных с использованием золь-гель метода. Стекла формировались путем спекания легированных ксерогелей на воздухе при  $T = 1250$  °C с последующей обработкой в атмосфере водорода при  $T = 800$  °C. Для спеченных на воздухе образцов наблюдается плечо поглощения в области 770 нм и интенсивное поглощение в УФ-диапазоне, что соответствует присутствию как двухвалентной, так и одновалентной меди. Появление красной окраски в образцах стекол (после восстановительной обработки в водороде предварительно спеченных на воздухе образцов) объясняется формированием коллоидных частиц металлической меди по реакции (1.9):

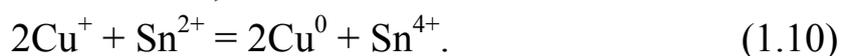


В результате для таких стекол из-за коллоидных частиц металлической меди появляется широкая полоса абсорбции в области 570 нм, объясняемая поверхностным плазмонным поглощением на частицах  $\text{Cu}^0$ .

Авторы [79] изучали характер формирования металлических частиц меди в ксерогелях, сформированных на основе аэросила марки Aerosil Degussa 380 ( $S_{\text{уд}} = 380$  м<sup>2</sup>/г): путем восстановительной обработки в атмосфере (5 %  $\text{H}_2$  + 95 %  $\text{Ar}$ , давление – атмосферное) при  $T = 700$  °C. Средний размер сформированных металлических частиц оценивался методом ПЭМ и составлял порядка 2,7 и 3,4 нм (для концентрации 4 и 16 % массовых долей меди в исходном ксерогеле, соответственно). До восстановительной обработки частицы имели бимодальный характер распределения по размеру. Так, для 4 % массовых долей меди после прогрева ксерогелей на воздухе при температуре 450 °C (24 ч) размер малых частиц составлял  $d = 1\text{--}10$  нм ( $\langle d \rangle = 2,7$  нм), а размер больших частиц –  $d = 10\text{--}102,5$  нм ( $\langle d \rangle = 38,3$  нм). Для 16 % массовых долей меди размер малых частиц  $d = 2,1\text{--}6,7$  нм ( $\langle d \rangle = 3,4$  нм), а размер больших частиц  $d = 10\text{--}79,1$  нм ( $\langle d \rangle = 31$  нм). В этом случае частицы оксида меди имеют широкую дисперсию размеров и их средний размер на порядок превосходит размер частиц восстановленной меди. Такой результат может быть следствием того, что частицы оксида меди представляют собой агломераты частиц, которые распадаются под действием восстановительной обработки на более мелкие частицы (при температурах обработки ниже температуры плавления меди).

Для силикатных стекол в случае большой концентрации меди также наблюдается получение отдельной фазы в виде  $\text{CuO}$ . Авторами [80] с помощью золь-гель технологии были получены силикатные стекла, содержащие 0,5; 1,0; 5,0 и 10 % молярных долей  $\text{CuO}$ . Отжиг ксерогелей проводился на воздухе при  $T = 200\text{--}800$  °С (3 сут). Состояние ионов меди изучалось методами электронного парамагнитного резонанса, РФЭС, Фурье-спектроскопии, РФА. Было установлено, что ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  представлены в матрице в двух состояниях. Первое – изолированные ионы, встроенные в силикатную золь-гель матрицу, а второе – кластеры на поверхности кремний-кислородного каркаса. В результате восстановительной обработки ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , изолированные на поверхности  $\text{SiO}_2$ -каркаса агрегируют и трансформируются в малые частицы  $\text{Cu}^0$ . При концентрации  $\text{CuO}$  до 1 % ионы меди наблюдаются в виде мономолекулярных образований, а при ее увеличении переходят в агрегаты с широкой дисперсией по размеру. В результате наблюдается эффект «выдавливания» фазы меди в виде отдельного химического соединения при больших концентрациях легирующей добавки из структуры ксерогеля. Для пленок при таких условиях наблюдается эффект сегрегации избытка оксида металла к поверхности сформированного покрытия.

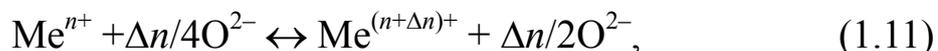
Отличительной особенностью процесса формирования коллоидных частиц меди в стеклах, получаемых путем плавления шихты, от стекол, полученных с использованием золь-гель метода, является процесс восстановления в расплаве одновалентного оксида меди путем транспортных реакций замещения, типа:



Атомы меди диффундируют и коагулируют с другими атомами, образуя мелкодисперсные формирования в несколько атомов (квазиметаллические частицы или кластеры). Более крупные агрегаты частиц в несколько сотен атомов переходят в коллоидные частицы меди, проявляющие металлические свойства. Размеры и форма частиц полностью определяются временем наводки (растет с увеличением времени выдержки при температуре вторичной обработки). Так, меднорубиновые стекла, сваренные при температуре 1400 °С (10 ч) на основе боросиликатной шихты сложного состава [81], содержали в качестве красителя микроскопические частицы меди. Рассчитанный из спектров поглощения размер частиц (по формулам Ганса и Ми) зависел от времени наводки и колебался от 3 до 30 нм. При размере частиц 10–25 нм ширина резонансного пика поглощения ( $\lambda_{\text{max}} \approx 570$  нм) оставалась постоянной, а

при росте размера частиц ( $R$ ) от 3 до 10 нм происходило сужение пика поглощения. При увеличении диаметра частиц ( $R > 30$  нм) из-за процессов светорассеяния также наблюдалось уширение пика поглощения. С другой стороны, подбором исходного состава шихты можно сразу получать стекла, содержащие медь заданной валентности. В частности, активированные одновалентной медью ( $\text{Cu}^+$ ) стекла сложного состава были получены в работе [82]. Состав шихты выбирался следующий (в молярных долях):  $55\text{ZrF}_4 \cdot 6\text{AlF}_3 \cdot \text{LaF}_3 \cdot 14\text{BaF}_2 \cdot 21\text{NaF}$ . Медь бралась в количестве до 0,04 % массовых долей сверх 100 % (источником меди служил  $\text{CuF}_2$ ). В результате исследования спектрально-люминесцентных характеристик стекол системы  $\text{ZrF}_4\text{--AlF}_3\text{--LaF}_3\text{--BaF}_2\text{--NaF}$ , легированных  $\text{CuF}_2$ , и синтезированных в восстановительных условиях было показано, что при быстром охлаждении расплава преимущественно формируются изолированные кубические и тетрагонально-искаженные октаэдрические  $\text{Cu(I)}$ , а при медленном – возрастает доля димеров  $\text{Cu(I)}$  вблизи медьсодержащих микрокристаллов. В работе [83] были получены многокомпонентные силикатные стекла, содержащие оксид меди  $\text{CuO}$ . Висмуто-боратные стекла состава  $\text{CuO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$  варились в платиновом тигле емкостью 20 см<sup>3</sup> в электропечи при  $T = 1000\text{--}1100$  °С. При концентрации (молярных долей): 12–100  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0–65  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 0–55  $\text{CuO}$  стекла получались легкоплавкими с температурой размягчения 280–450 °С. При содержании оксида меди  $\text{CuO} > 40$  % молярных долей в сформированных стеклах проявлялись полупроводниковые свойства (для остальной области – диэлектрические). В работе [77] указывается, что в боросиликатных кронах (при отсутствии восстановительных условий) медь может находиться в двух валентных состояниях:  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ . Это объясняется тем, что в зависимости от условий варки  $\text{Cu(II)}$  может формировать комплексы двух видов, в которых ион меди окружен шестью  $\text{Cu(II)O}_6$  или четырьмя  $\text{Cu(II)O}_4$  ионами кислорода. Медь в шихту вводили в виде  $\text{CuO}$  от 0,001 до 0,3 % массовых долей. Окислительные условия создавали путем бурления стекломассы кислородом (или введением бихромата калия), а для смещения равновесия  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  (восстановление) – добавляли трехокись мышьяка или сурьмы. Как следствие, все стекла, содержащие трехокись мышьяка, имели 92–97 %  $\text{Cu(I)}$ . По отношению ко всей двухвалентной меди доля тетраэдров  $\text{Cu(II)O}_4$  в кронах в среднем составляет около 8 %; во флинтах, сваренных в окислительных или нейтральных условиях, эта доля была близка к 20 %, а при введении в стекло трехоксида мышьяка доходила до 70–80 % и более. При введении меди в количестве 1–6 % массовых долей  $\text{CuO}$  доля

двухвалентной меди возрастала и составляла порядка 20 % (основная форма –  $\text{Cu(II)O}_6$ ). Процессы протекания окислительных реакций такого типа рассматривались в работе [84]. Оказалось, что окраска стекол сложного состава связана с окислительно-восстановительным равновесием и описывается формулой (1.11):



где  $\Delta n$  – изменение валентности катиона.

На основе полученных данных был разработан ряд составов фотохромных медно-галоидных стекол. Показано влияние коэффициента основности ( $K_{\text{осн}}$ ) стекла на валентное состояние ионов меди. Для  $K_{\text{осн}} = 2,51$  медь присутствует в высшей форме валентности  $\text{Cu}^{2+}$  (максимум поглощения на  $\lambda = 790$  нм). Для  $K_{\text{осн}} = 0,66$  уже присутствует одновалентная медь (в виде  $\text{CuCl}$ , поглощение на  $\lambda = 380$  нм). Для сверхкислого стекла ( $K_{\text{осн}} = 0,09$ ) наряду с максимумом при 380 нм, присутствует максимум поглощения при 600 нм, соответствующий металлической форме меди ( $\text{Cu}^0$ ) (основные составы таких стекол приводятся в [84, табл. 4, с. 12]).

Необходимо отметить, что медьсодержащие силикатные материалы находят широкое практическое применение как в качестве оптически активных сред (люминофоров, фильтров, фотохромных стекол), так и в виде материалов, используемых при фотокатализе органических соединений, а также как антибактериальные покрытия. Например, в работе [85] показано, что фототропными средами для электрофотографических и фототермопластических носителей информации, а также нелинейно-оптическими материалами могут служить термостойкие органические комплексы переходных металлов типа  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  с дипиридилными лигандами, сформированные в виде светочувствительных наногибридов на поверхности или системе открытых пор  $\text{SiO}_2$ -каркаса ксерогеля. Комплексообразование подобного рода для ионов  $\text{Cu(II)}$  на поверхности силикагеля, соактивированной амино- и меркаптопропильными группами изучалось в работе [86]. Установлено, что комплексообразование меди имеет «двухъярусный» характер: в области  $\text{SiO}_2$ -групп медь имеет координацию  $\text{Cu(II)}$  (с аминопропильными группами и водой или силанольными группами), а сверху имеет место координация  $\text{Cu(I)}$  с меркаптопропильными группами. Авторы [86] показали, что модифицированные кремнеземы подобного рода могут быть использованы в качестве комплексообразующих сорбентов, применяемых в аналитической химии и катализе.

Антибактериальные свойства медьсодержащих пленок изучались в работе [87] на примере тонких композитных  $\text{SiO}_2$ -пленок, получен-

ных золь-гель методом, легированных оксидом меди или ее восстановленными до металла частицами. Было установлено, что даже при низких концентрациях меди пленки имеют высокую антибактериальную активность: после 24 ч на них наблюдалось полное уничтожение бактерий типа *Escherichia coli* (кишечная палочка).

Легированные Cu(II) термостойкие малощелочные и бесщелочные стекла состава  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO-SrO-Na}_2\text{O}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , соответственно, были синтезированы и исследованы авторами работы [88]. В результате проведенной работы был получен новый тип зеленого термостойкого стекла с повышенными светотехническими характеристиками, которое было применено в качестве бортовых аэронавигационных огней самолетов, а также светосигнальных комплексов аэродромной техники. Оптическое приложение материалов подобного рода изучалось авторами работы [89], которые на основе калийалюмосиликатофосфатного стекла, активированного Eu(III) и Cu(II), получили новый твердотельный люминофор с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками.

Отдельно необходимо также отметить практическое применение медно-галлоидных стекол, используемых в качестве фотохромных материалов [90]. Стекла получали плавлением на основе шихты состава (весовых долях):  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0,48–0,56),  $\text{CdO}$  (2,2–2,9),  $\text{NaCl}$  (6,2–7,2),  $\text{NaBr}$  (2,0–2,02). Последующая температурная «доводка» стекла позволяла формировать в нем оптически активные центры в виде микрокристаллов  $\text{CuCl}$  со средним радиусом 1,8 и 2,9 нм.

Анализ результатов работ [61]–[69] и [75]–[80] позволяет сделать вывод о том, что в случае использования золь-гель метода отдельное формирование структуры матрицы силикатного стекла и отдельный синтез коллоидных частиц меди в системе открытых пор  $\text{SiO}_2$ -каркаса ксерогеля открывает возможность получения промежуточных материалов, которые могут быть применены при проведении термостимулированных реакций, направленных на трансформацию восстановленных металлических частиц меди в ее халькогениды: сульфиды или селениды. Широкое использование медьсодержащих силикатных стекол и пленок в качестве материалов прикладного назначения [85]–[90], говорит о перспективности такого направления исследований, как получении фототропных сред на основе легированных соединениями металлов ЗГС (с возможностью их последующего применения в качестве функциональных компонентов оптоэлектронных систем и приборов).

### *1.4.2. Особенности синтеза полупроводниковых наночастиц в стеклах сложного состава*

В последнее время проводятся интенсивные исследования в области формирования полупроводниковых наноразмерных частиц различных металлов в стеклянных матрицах. Как и для соединений меди, формирование соединений, например, Zn, Cd и Pb в стеклах возможно или путем плавления шихты или с помощью золь-гель метода. Тем не менее, получение соединений этих элементов имеет ряд существенных особенностей, связанных с характером встраивания формируемых соединений в матрицу силикатного стекла.

Подробное исследование методов синтеза и свойств полупроводниковых наночастиц было проведено в работе [91]. Автором показано, что существует три основных метода синтеза наночастиц: в растворах солей путем контролируемого добавления анионов (катионов) или гидролиза; в результате фазовых превращений и путем синтеза наночастиц в аэрозолях. Указывается на возможность использования полупроводниковых наночастиц при фотокатализе, применяемом, в частности, при детоксикации вод, содержащих углеводороды, фенолы, нитро- и хлорароматические соединения, а также поверхностно-активные вещества. Подчеркивается, что для частиц полупроводника именно в нанометровом диапазоне имеет место плавное изменение энергии электронного возбуждения кристалла к более высокому значению. Показано, что размер частиц определяющим образом влияет на термодинамические характеристики наночастиц, при которых происходит перестройка кристаллической решетки полупроводника, что обуславливается большой долей поверхностных атомов [91, с. 125]: «для нанокристаллов CdS размером 5 нм порядка 15 % атомов расположено на поверхности наночастицы».

Легированные микрокристаллами CdS силикатные стекла, полученные с помощью золь-гель технологии изучались в работе [92]. Исходное соотношение компонент в стекле составляло:  $4,4\text{CdO}\cdot 95,6\text{SiO}_2$ . Гели готовились путем гидролиза ТЭОС соляной кислотой в водно-спиртовом растворе. Источником Cd служила его уксуснокислая соль, предварительно растворенная в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Гелирование проводили посредством добавления водного раствора аммиака. Полученные гели сушили при комнатной температуре 2–3 сут и нагревали до 500–900 °C со скоростью 50 °C в час. Сульфидизирование в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  проводили при комнатной температуре. Методом РФА было установлено, что размер кристаллитов составлял 2–6 нм и соответствовал гексагональной кристаллической модификации CdS вюрцит. В зависимости от времени

выдержки в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  (1–20 ч), «голубой сдвиг» в спектрах поглощения составлял от 0,05 до 0,52 эВ (по сравнению с монокристаллическим CdS), что объяснялось ростом размера микрокристаллов.

Из-за того, что обычный размер наночастиц составляет до десятка нанометров, значительный процент от общего объема атомов (молекул), образующих эти частицы, занимает ее поверхность, что предопределяет высокую реакционную способность наноразмерной фазы. В частности, авторами работы [93] изучалась возможность синтеза наночастиц CdS в матрице микропористых силикагелей (модифицированных малыми добавками оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) и исследовались их оптические свойства. Синтезированные матрицы различных типов обладали системой пор с размерами, близкими к размерам пор молекулярных сит (типа цеолитов): 0,3–0,6; 0,6–1,6; 1,6–3,2 нм. Синтез наночастиц проводили путем обработки кадмийсодержащих образцов в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  при термовакuumной обработке со ступенчатым повышением температуры до 773 К (содержание CdS составляло  $2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/г). Размер образующихся наночастиц оценивали по величине «голубого сдвига» полос поглощения в электронных спектрах образцов. Вычисленный размер частиц составлял 0,9–4,7 нм. Установлено также образование крупных частиц CdS, близких по оптическим свойствам к монокристаллическому полупроводнику.

Изучение условий формирования наночастиц CdS и PbS в структуре силикатных и силикатно-титанатных гель-пленок проводилось в работе [94]. Частицы формировались путем смешивания растворов ацетатов свинца (кадмия) в метиловом спирте с тиомочевинной. Как стабилизатор роста частиц использовался ацетилацетонат. Коллоидный раствор частиц смешивали с отдельно приготовленным золев и наносили методом окунания тонкие силикатные или силикатно-титанатные пленки ( $h = 1,2$  мкм). Отжиг сформированных слоев проводили в атмосфере азота при  $T = 300\text{--}500$  °С. По данным ПЭМ высокого разрешения частицы представляли собой поликристаллы со средним радиусом 100 нм, состоящие из кристаллитов со средним размером 10 нм. Спектры поглощения ГП, содержащих частицы CdS, имели максимум на 510 нм, характерный для монокристалла CdS. Для PbS-содержащих ГП имел место сдвиг плеча края поглощения в область  $\lambda < 2000$  нм в виде длинного невыраженного хвоста, что объяснялось следующими причинами: присутствием дефектных состояний, большой дисперсией размеров частиц или непрямозонными переходами из основного состояния.

С помощью золь-гель процесса и методов коллоидной химии в работе [95] были получены тонкие гель-пленки (толщиной 0,1 мкм) и монолитные материалы (толщиной до 5 мм), содержащие порядка 1 объемного процента CdS. Размер частиц составлял порядка 1 нм. Для пленок оптический коэффициент поглощения ( $D$ ) на 600 нм составлял 1,9 отн. ед.

В [96] композиционные силикатные материалы, содержащие до 50 % массовых долей CdS, были приготовлены с использованием золь-гель процесса. Окончательное структурообразование проходило при  $T < 100$  °С, размер кластеров CdS составлял  $< 5$  нм.

Квантовые точки в виде CdS в тонких стеклянных ЗГП (0,1–0,2 мкм) были получены в работе [97]. Свеженанесенные пленки выдерживались в атмосфере  $H_2S$  в течение 5 мин, а затем сушились и отжигались при  $T = 250$  °С. Большинство частиц имело размер 1–3 нм, а меньшая часть – размеры более 20 нм. Концентрация частиц CdS в пленке составляла  $10^{21}$  молекул/см<sup>3</sup>, тогда как для пластинки кристалла объемом  $10^{-5}$  см<sup>3</sup> концентрация частиц составляет  $10^{16}$ . Отличие объяснялось большим временем сканирования (100–300 с/0,05–0,02°) метода РФА.

В работах [98]–[100] изучались способы формирования в полупроводниках наночастиц в полимерных матрицах. Авторы работы [98] изучали способы получения, структуру, оптические и полупроводниковые характеристики полимерных нанокомпозитов, содержащих высокую концентрацию легирующей фазы в виде частиц CdS. Была показана возможность синтеза как монодисперсного, так и полидисперсного ансамбля частиц размерами 2–20 нм. В работе [99], аналогично работе [98], рассматривалась возможность синтеза оптически однородных материалов на основе нанокристаллов неорганических полупроводников, гомогенно распределенных в полимерной матрице. Концентрация CdS доходила до 50 % весовых долей (размер наночастиц составлял порядка 50 нм). В [100] приводится метод получения сверхмалых частиц  $\alpha$ -Se в поливиниловых пленках. Покрyтия формировались на основе водного селенизированного раствора (концентрация селена – 3–10 моль) с добавлением 3 %  $H_2O_2$  и 2 % поливинилалкоголя (как стабилизатора). В качестве подложек использовались кварцевые стекла. Толщина пленок составляла 50 мкм, а оптическая толщина  $\alpha$ -Se соответствовала 200 нм. Средний размер сформированных частиц методом ПЭМ был оценен в 40 нм. Максимум индуцированного поглощения, обусловленный размерным эффектом, находился в районе 2,1 эВ.

Жидкие кристаллы, легированные наноструктурированным CdS изучались в работе [101]. Гексагональная фаза CdS имела размер по-

рядка 3,6–6,5 нм. Синтез соединений велся методами коллоидной химии. Агрегация частиц приводила к формированию более крупных образований полупроводниковой фазы размером 25–100 нм.

Термостабильность наночастиц  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  в стеклянной матрице как функция от времени отжига в интервале температур  $T = 25\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$  изучалась в работе [102]. Было установлено, что частицы стабильны до  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ . Подъем температуры до  $650\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождался ростом размера частиц. Установлено, что при термообработке до  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (в течение 0,5 ч) средний размер частиц увеличивался на 32 % и составлял порядка 6,5 нм (для не отожженных – 4,6 нм). Образцами служили стандартные светофильтры марки GG495. Средний размер наночастиц оценивался из сопоставления оптических спектров поглощения с низкочастотными Рамановскими колебаниями акустических фононов.

Особенности формирования полупроводниковых наночастиц  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdTe}$  в стеклах состава (в молярных долях):  $1\text{Na}_2\text{O}\text{--}1\text{SiO}_2\text{--}1\text{B}_2\text{O}_3$  описываются в работе [103]. Температура плавления стекол соответствовала  $730\text{ }^\circ\text{C}$ . Концентрация легирующих добавок вводилась сверх основного состава на 0,003–0,3 % молярных долей. Формирование халькогенидов  $\text{Cd}$  проводилось путем введения в шихту на стадии водной эмульсии соединений  $\text{Se}$  и  $\text{S}$ . Теллуриды  $\text{Cd}$  формировали при введении в шихту теллуровой кислоты с последующей обработкой в  $\text{H}_2$  при температуре  $100\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 7 ч. Оптические спектры поглощения сформированных структур показали возможность формирования наночастиц радиусом 1,5–7 нм (для  $\text{CdSe}$ ). Для всех полученных соединений частицы представляли разупорядоченные группы с довольно узким распределением по размеру, зависящим от начальных условий варки. Такая структура сохранялась вплоть до процесса отжига ( $550\text{--}570\text{ }^\circ\text{C}$ ), который существенно улучшал их кристалличность.

Получение с помощью золь-гель технологии микрокристаллов сульфидов  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  и  $\text{PbS}$  в матрице формируемых силикатных стекол описывается в работе [104]. Выраженный квантово-размерный эффект был получен для ряда гелей, содержащих ацетаты  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  или  $\text{Pb}$ , и прошедших термообработку при  $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$ . Гели готовились на основе гидролизата многокомпонентного раствора ТЭОС. Методами ПЭМ и РФА установлено, что частицы имели размер 2–8 нм и кубическую кристаллическую модификацию для  $\text{ZnS}$  и  $\text{PbS}$ , а для  $\text{CdS}$  – гексагональную.

Результаты исследований по основам синтеза микрокристаллов сплошного ряда сложных растворов сульфоселенида кадмия в фосфатных стеклах состава  $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O}\text{--ZnO}\text{--AlF}_3$  рассмотрены в работе [105].

Установлено, что для различных режимов термообработки размер зерен полупроводниковой фазы колеблется от 2 до 6 нм. Наноразмерные включения представляли собой микрокристаллы с выраженной несферичностью. В случае отсутствия дополнительного отжига (температурной наводки) наночастиц не наблюдались. Температура синтеза стекла составляла 1100 °С,  $T_{\text{отж}} = 410$  °С, концентрация легирующей добавки – до 1,2 % массовых долей. Спектры модулированного пропускания и люминесценции имели сложную структуру в широком спектральном интервале, что объяснялось присутствием частиц различного состава.

В работе [106] на основе стекла состава (% массовых долей): 70SiO<sub>2</sub>, 25NaO<sub>2</sub>, 5CaO были получены образцы, содержащие частицы CuInS<sub>1,2</sub>Se<sub>0,8</sub> и CuInS<sub>1,0</sub>Se<sub>1,0</sub>. Синтез стекол проводился в восстановительной атмосфере при 1180±10 °С в течение 1 ч. Наводка стекол осуществлялась при 550 °С в течение 2 ч. Средний размер микрокристаллов составлял 20 нм. Теми же авторами в [107] показана возможность получения сверхмалых частиц CuInS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> в стеклянной матрице аналогичного состава (SiO<sub>2</sub>–NaO<sub>2</sub>–CaO). Синтез стекла проводился в корундовом тигле при температуре 1450 °С в течение 1 ч (атмосфера – восстановительная). Полупроводниковая фаза в стекле составляла 0,1–0,5 % массовых долей. Согласно данным ПЭМ размер полупроводниковых частиц варьировался в пределах 10–30 нм.

Силикатные и фосфатные стекла состава K<sub>2</sub>O–ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–ZnO–AlF<sub>4</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированные сульфо-селенидом кадмия (0,8–1,2 % массовых долей) изучались в работе [108]. Путем подбора температурной обработки фосфатных стекол удавалось менять цвет образцов от светло-желтого до темно-красного. По данным ПЭМ формируемые кристаллиты имели форму эллипсов. Было установлено, что при увеличении времени наводки от 9 до 16 ч объем кристаллической фазы увеличивается на 40 %, но происходило уширение пиков поглощения, связанное с ростом дисперсии размера микрокристаллов.

В [109] изучалась фотолюминесценция стандартных боросиликатных стекол компании «SCHOTT Glass Inc.», содержащих полупроводниковые нанокристаллы CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Энергия связи таких частиц находилась в районе 2–3 эВ (400–600 нм). Объем полупроводниковой фазы составлял 1 %, флуктуации размера нанокристаллитов – 15–20 %. Методом Рамановской спектроскопии установлено, что локальная структура различных серий стекол сильно отличается друг от друга. Однако наблюдаемый эффект фотозатемнения (1S–1S экситонные состояния) во всех случаях был обусловлен рекомбинационными про-

цессами на поверхности полупроводниковых кристаллитов и определялся различиями в структуре окружающей стеклянной матрицы.

Нанокластеры CdS были сформированы авторами работы [110] на химически активной поверхности фенольных групп посредством ковалентной связи. Частицы имели размер порядка 3 нм и представляли собой перспективный материал для приборостроения в области электроники.

В работе [111] рассматривались физико-химические особенности формирования нанокристаллов CdSe, CdS и ZnS в неорганических материалах. Формирование нанокристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$  происходит обычно путем температурной «наводки» основной матрицы и плотность электронных состояний (и правила отбора) напрямую связаны с правильным выбором среднего размера и концентрации полупроводниковой фазы. Показано, что для малых нанокристаллов, содержащих от десятка до нескольких сотен атомов ( $\leq 500$ ) наблюдается уменьшение точки плавления таких соединений почти на 50 %. Это объясняется тем фактом, что большая доля атомов находится на поверхности основной матрицы в координационно ненасыщенном состоянии, что вызывает рост энергии связи кластера с поверхностью. Поверхностная энергия жидкой фазы меньше чем твердой и при плавлении идет поверхностное перемещение атомов в сторону уменьшения суммарной поверхностной энергии. Происходит стабилизация жидкой фазы над твердой и чем меньше нанокристалл, тем больше вклад поверхностной энергии и тем сильнее уменьшается точка плавления (так как процесс плавления начинается на поверхности нанокристалла).

Получение монодисперсных нанокристаллитов PbS в структуре фосфатных стекол изучалось в работе [112]. Стекла получали плавлением шихты состава  $P_2O_5-Na_2O-ZnO-PbO-AlF_3-Ga_2O_3$  при  $T = 1100$  °C. Сульфидизирование проводилось одновременно с плавлением шихты в герметичной камере. Методом РФА установлено, что размер частиц составляет  $d = 2,5-15$  нм ( $\Delta d = \pm 5-7$  %) и зависит от температуры отжига готовых стекол. Методом ПЭМ форма частиц определена как близкая к сферической. Также обнаружено формирование отдельных зерен свинца и серы. Для стекол, имеющих доминирующую концентрацию частиц со средним размером  $\langle d \rangle = 4$  нм, имеет место четко выраженный максимум поглощения на 1,1 мкм.

Влияние нанокристаллов CdS, CdSe,  $CdS_xSe_{1-x}$ , CdTe и ZnSe на структурные и оптические характеристики содержащих их фосфатных стекол состава  $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3-Ga_2O_3$  изучалось в работе [113]. Концентрация легирующих добавок составляла 0,7–1,2 % массовых долей. Температура наводки размера микрокристаллитов варьирова-

лась в пределах 340–420 °С, варки стекломассы в пределах 620–660 °С. Увеличение числа кристаллитов (с ростом времени отжига) приводило к усилению пиков поглощения для всех образцов без изменения их положения. Параллельно в результате коалесценции имело место общее усиление коэффициента поглощения. Для частиц CdTe наблюдался сдвиг максимума люминесценции (при возбуждении на 514,5 нм) в низкоэнергетическую область (2,0→1,6 эВ) с ростом размеров микрокристаллов. Подобный эффект объяснялся смешиванием верхних подуровней квантовых точек с подуровнями для спин-орбитального взаимодействия, расстояние между которыми было больше, чем для случая монокристалла.

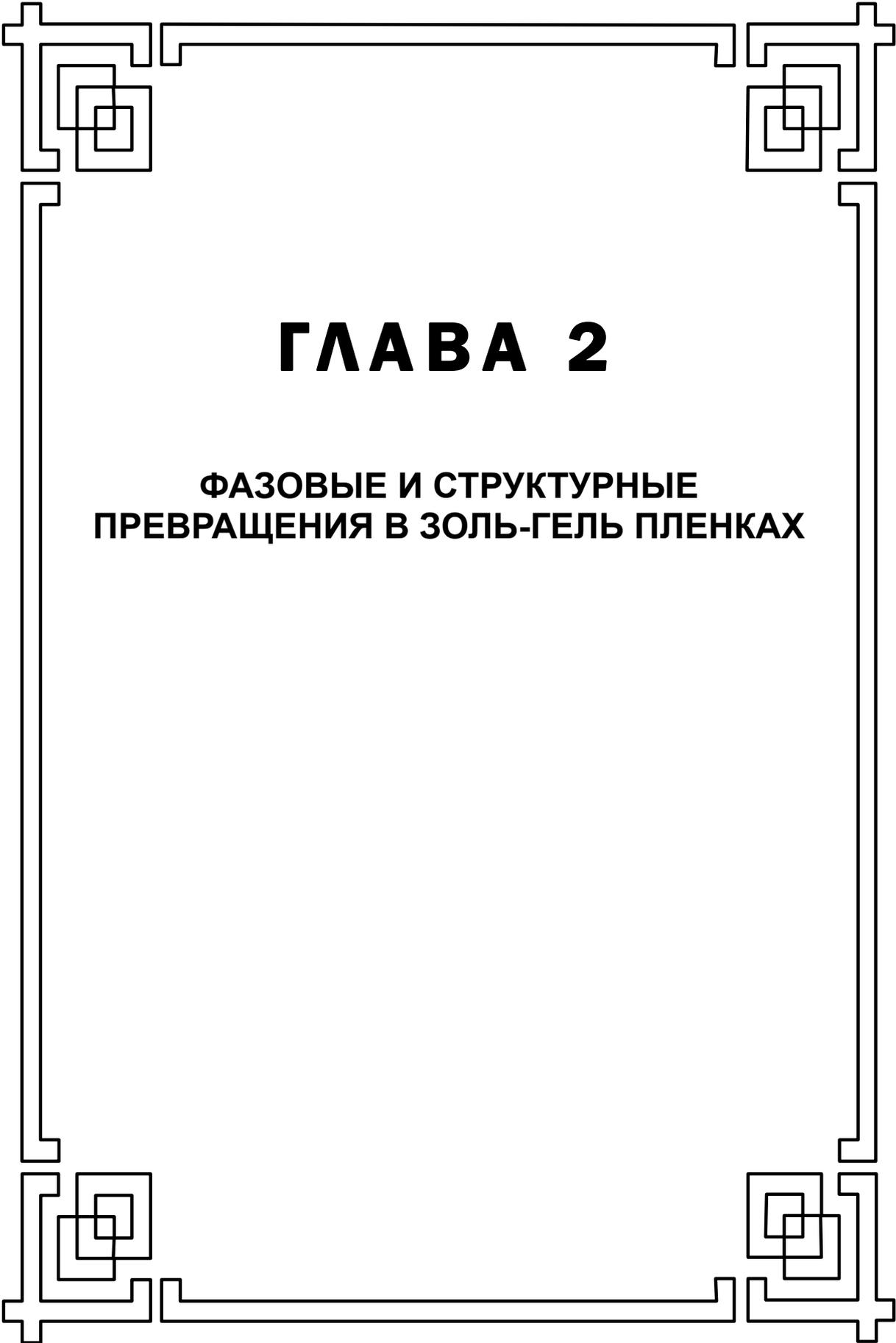
Синтез нанокристаллов PbSe с узким распределением по размеру формируемых наночастиц был проведен авторами [114] в матрице фосфатных стекол. Концентрация частиц составляла до 1,5 % массовых долей, температура плавления стекла – 1150 °С, температура наводки – 400 °С. Стекла формировались на основе многокомпонентной шихты состава  $P_2O_3-Ga_2O_3-ZnO-AlF_3-Na_2O$ . В зависимости от условий отжига размер частиц менялся в пределах 2–15 нм. Согласно данным ПЭМ частицы были условно сферическими со средним размером 8,5 нм ( $\Delta R/R = \pm 7\%$ ). Установлено, что для размеров частиц 3,5–7 нм экспериментально наблюдаемые отличия в электронной структуре и оптических свойствах содержащих их стекол от рассчитанных теоретически, обусловлены, вероятно, проявлением конечной глубины потенциальной ямы для электронно-дырочной пары.

Силикатные и боросиликатные стекла с наночастицами сульфида свинца были получены в работе [115]. Синтез стекол осуществлялся в газопламенной печи с выдержкой на конечной температуре  $1400 \pm 50$  °С в течение 2 ч. Вторичная «наводка» силикатного стекла, применяемая с целью получения наночастиц PbS, проводилась при  $T = 450$  °С. Для боросиликатного стекла использовалась двухступенчатая термообработка: при 480 и 525 °С. Варьируя время выдержки при вторичной термообработке стекла в течение 15–25 ч были получены монодисперсные размеры ансамблей наночастиц PbS: для силикатного стекла – 3,8; 4,6; 4,8 нм; для боросиликатного – 3,4; 4,0; 4,9; 5,6; 6,5; 7,2 нм. Областью применения сформированных материалов являлись пассивные лазерные затворы для формирования сверхкоротких лазерных импульсов в области 1,0–1,75 мкм.

На основании проведенного анализа литературных данных по синтезу наночастиц соединений металлов в стеклах, полученных путем плавления шихты можно сделать вывод о том, что в настоящее

время наиболее полно изучен процесс формирования отдельно локализованных полупроводниковых наночастиц размерами до десятка нанометров. Причем подавляющее большинство работ посвящено в основном сульфидам кадмия или свинца, что обусловлено особенностями технологического процесса получения полупроводниковых наночастиц в стеклах сложного состава. По этой причине особый интерес представляет изучение общих условий синтеза и возможностей получения халькогенидов ряда переходных металлов, а также металлов подгруппы меди, диспергированных в однофазных (кварцевых) матрицах. Также представляет интерес вопрос прогнозирования технологии создания монолитных композиционных материалов типа «наночастица–диэлектрическая матрица».

Как было показано выше, на оптические, структурные и стехиометрические свойства синтезированных материалов в сильной степени влияют размеры наночастиц и характер их локализации в матрице. Поэтому существует необходимость в разработке специальных условий синтеза как самой силикатной матрицы, так и вводимых в нее легирующих добавок с применением современных технологически гибких методов, исключая влияние матрицы стекла на структурное состояние и особенности локализации допантов в виде наночастиц соединений металлов.



# **ГЛАВА 2**

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКАХ**

Золь-гель технология, применяемая для формирования тонких золь-гель пленок, основана на гидролизе растворов неорганических и органических соединений [116]–[119]. Получение на поверхности стекла тонких прозрачных пленок из растворов гидролизующихся соединений было впервые осуществлено по предложению академика И. В. Гребенщикова [118] в 1957 г. Первыми химическими соединениями, из растворов которых удалось получить функциональные оптически однородные пленки, были соединения кремния. Также неплохих результатов удалось достигнуть для гидролизатов алкильных соединений титана. Растворы пленкообразующих веществ можно применять лишь после окончания следующих процессов созревания ПОР [118]:

- сольволиза или образования промежуточных продуктов;
- взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора;
- частичного гидролиза;
- конденсации продуктов гидролиза.

В случае золь-гель технологии формирование стекловидных структур возможно при более низких температурах 200–600 °С, что позволяет получать легированные органическими и неорганическими соединениями тонкие однородные пленки на полированных поверхностях различных подложек: стеклах, кристаллах, полупроводниковых материалах, а также термостойких полимерах. Формирующиеся ЗГП сцепляются достаточно прочно с поверхностью подложки только при оптимальных соотношениях всех компонентов в растворе. Причем для каждого конкретного случая, определяемого последующим функциональным назначением ЗГП, приходится подбирать свой состав ПОР. Но, несмотря на значительный прогресс в технологии нанесения тонких пленок золь-гель методом [116]–[120], относительно мало исследований посвящено разработке физико-химических основ процесса получения легированных силикатных пленок сложного состава [121]–[123]. Практически нет работ, касающихся изучения физико-химических особенностей низкотемпературного формирования функциональных оптических покрытий центробежным способом (*spin-coating*) на подложках различной геометрии. В связи с этим были проведены дополнительные исследования по особенностям формирования однослойных и многослойных покрытий сложного состава с целью изучения влияния: легкоплавких добавок (фосфора и бора) на однородность формируемой ЗГП; количества слоев ЗГП и на оптические свойства сформированного покрытия.

## 2.1. Технология получения двухслойных и композиционных покрытий с применением золь-гель метода

Для исследования влияния состава ПОР на физико-химические свойства формируемых золь-гель покрытий, были приготовлены ПОР нескольких составов на основе тетраэтилортосиликата (ТЭОС), этанола и водного раствора HCl. Методика приготовления состояла в следующем: требуемое количество ТЭОС заливали обезвоженным этиловым спиртом. Затем, при перемешивании, добавляли раствор соляной кислоты. При этом происходил нагрев смеси до температуры  $\sim 50$  °С. После завершения гидролиза образовавшийся ПОР инерционно остывал до комнатной температуры. Окончательное формирование ПОР происходило по истечении 3–5 дней. Изменение вязкости во времени определяло стабильность ПОР и его пригодность для процесса нанесения ЗГП. Эксперименты проводили на чистых золях и полукolloидных растворах, содержащих ионы красящих оксидов и прекурсоры стеклообразователей. Составы приготовленных коллоидных систем при  $T = 25$  °С приведены в таблице 2.1 (опыты по нанесению ЗГП и интерпретация полученных результатов исследований проводились при помощи Д. В. Демьяненко и В. Б. Прокопенко, УО «ГГУ им. Ф. Скорины»).

После нанесения пленкообразующего раствора на подложку покрытие представляет собой кремнекислородную «сетку», сформированную, в основном, мостиковыми связями  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , содержащую в своем составе такие продукты реакции поликонденсации, как вода и спирт. Причем вода входит в состав пленки как в физически, так и в химически связанном состоянии. Окончательный и полный гидролиз составляющих ПОР компонентов протекает в тонком слое на поверхности обрабатываемой детали под влиянием водяных паров окружающей среды.

Полученные спектры оптического пропускания ЗГП, легированных оксидами переходных металлов показали (рис. 2.1), что в кислородном окружении ионы металлов занимают свою основную валентность, исключая переменную валентность оксидов железа, которые были сформированы без использования продуктов гидролиза тетраэтилортосиликата (пленкообразующий раствор представлял собой нитрат железа, растворенный в обезвоженном спирте – концентрацией  $\sim 30$  % массовых долей).

Таблица 2.1

**Составы исследуемых коллоидных систем  
для нанесения пленок**

Обозначения	Состав исходного раствора	Соотношение компонентов	pH	Примечания
SiO <sub>2</sub> -2	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl	1:2:0,1	2,5-3	не пригоден
SiO <sub>2</sub> -4	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl	1:4:0,1	2,5-3	пригоден для нанесения пленок с 1-х по 24-е сутки
SiO <sub>2</sub> -6	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl	1:6:0,1	2,5-3	пригоден для нанесения пленок с 3-х по 10-е сутки
SiO <sub>2</sub> -10	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl	1:10:0,1	2,5-3	не пригоден
SiO <sub>2</sub> -Co	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl + + Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:6:0,1 + 10 % массовых долей	3,0	пригоден для нанесения пленок с 3-х по 8-е сутки
SiO <sub>2</sub> -Co-B	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl + + (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	1:6:0,1 + 10 % массовых долей, 1 % массовых долей	3,5	пригоден для нанесения пленок с 3-х по 7-е сутки
SiO <sub>2</sub> -Mn-B	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O:HCl + + (Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	1:6:0,1 + 10 % массовых долей, 1 % массовых долей	3,5	пригоден для нанесения пленок с 3-х по 7-е сутки

В результате проведенных экспериментов установлено, что введение в ПОР до 20 % массовых долей нитрата кобальта приводит к образованию пленок темно-коричневого цвета с интенсивной абсорбционной полосой в УФ-области спектра и пиков поглощения с максимумами на 450 и 725 нм (рис. 2.2). Согласно [74], [121], [124] такой спектр характерен для трехзарядных ионов, обладающих конфигурацией «опти-

ческих» электронов  $d^7$ . С увеличением концентрации нитрата кобальта в ПОР поглощение в видимой области растет. При этом данные пленки характеризуются достаточно высокой отражательной способностью. Аналогичные оптические свойства соединений оксидов Co и Mn наблюдались при их формировании в тонких ЗГП, полученных методом окунания (погружения) [122]. В нашем случае имеет место образование оксидов Co(II), Mn(I) и Mn(II), что характерно для двухфазных тонко-пленочных систем типа  $Me_xO:SiO_2$  [74].

Добавление в ПОР до 20 % массовых долей нитрата марганца позволило получить покрытия, которые характеризуются ослаблением в видимой области до 50 %. При этом ЗГП, в зависимости от концентрации нитрата марганца в ПОР, имеют коричневый цвет различной интенсивности. Спектр пропускания пленок системы  $SiO_2$ -Mn представлен на рис. 2.1. Анализ оптического спектра позволяет предположить [74], что шестикоординированный ион  $Mn^{3+}$  имеет  $3d^4$  конфигурацию. Покрытия, содержащие марганец и кобальт характеризуются частичным отрезанием ультрафиолета, наличием хорошего солнцезащитного эффекта и могут быть использованы на открытом пространстве (в горах, на море) при ярком солнечном свете.

На свойства пленок, легированных оксидами переходных металлов большое влияние оказывает концентрация борной или фосфорной кислот в золях, превышающая 6 % массовых долей. Присутствие бора приводит к значительному улучшению механических и оптических свойств легированных пленок и значительному уменьшению коэффициента отражения Co-содержащих покрытий. В то же самое время оливковый цвет пленок изменяется на светло-голубой при добавлении фосфорной кислоты (рис. 2.1–2.2). Легирование совместно фосфором и солями Mn приводит к формированию бесцветных пленок, что позволяет предположить вхождение оксида в матрицу стекла без фазового разделения.

Исследование сегрегации примесей по объему и к поверхности пленок, полученных без модифицирующих стеклообразующих оксидов, показало, что ионы Mn являются мало сегрегирующей примесью, а ионы Co – имеют тенденцию к перемещению в объеме ЗГП и образованию кластеров [74].

Известно, что введение в состав пленкообразующих растворов прекурсоров стеклообразующих оксидов ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ) приводит к снижению температуры формования сплошных покрытий, однако, в некоторых случаях, уменьшает их химическую стабильность и механическую прочность [123].

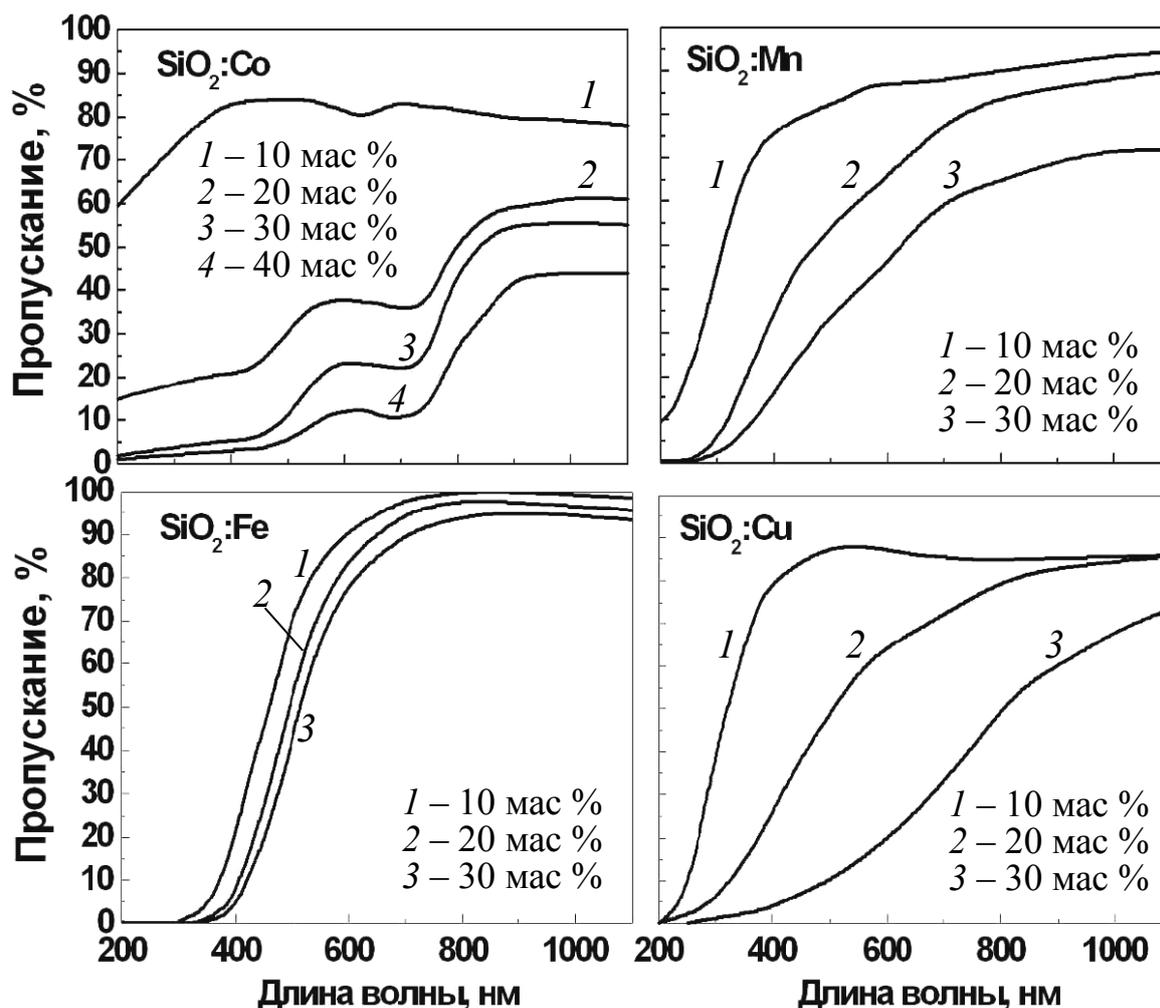


Рис. 2.1. Спектры пропускания золь-гель пленок, легированных оксидами переходных металлов в зависимости от концентрации нитратов соответствующих оксидов, введенных в ПОР

Добавление В или Р в ПОР (см. табл. 2.1) при осаждении пленок в значительной степени повышает их однородность по толщине. Такое поведение можно объяснить формированием новых химических связей в аморфной кремнеземной матрице. Наибольшие изменения в структурных характеристиках, оптических свойствах и распределении элементов по толщине наблюдалось для Со-содержащих пленок [74].

Введение в ПОР до 35 % массовых долей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  приводит к формированию однородных плёнок светло-зелёного цвета после нанесения и от золотистого до оранжево-красного после термообработки. Окончательный цвет покрытия зависит от концентрации нитрата железа в ПОР [74]. Анализ оптических свойств пленок, легированных оксидом железа в видимом диапазоне (рис. 2.1) позволил сделать заключение, что, благодаря сильному поглощению в ультрафиолетовой области, что характерно для присутствия в  $\text{SiO}_2$ -матрице ионов

Fe(III) [125], очки с таким покрытием могут повышать контрастность удаленных предметов, в особенности на снегу и на воде. Поэтому ЗГП системы  $\text{SiO}_2:\text{Fe}_x\text{O}_y$  могут быть рекомендованы для очков, используемых при движении в тумане или ночью (для шоферов, летчиков, моряков и др.), а также при работе на компьютере.

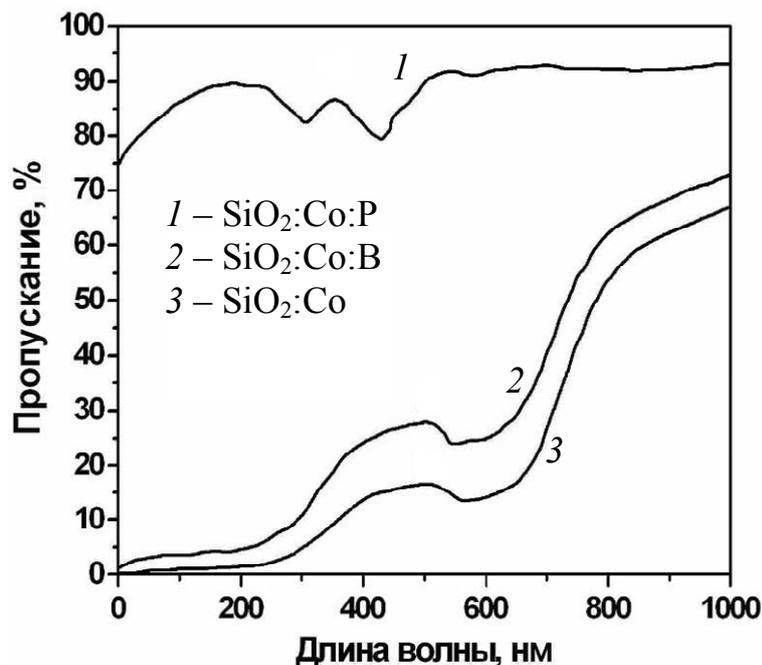


Рис. 2.2. Спектры пропускания силикатных золь-гель пленок, легированных ионами кобальта: 1 – 30 % массовых долей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 10 % массовых долей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 2 – 30 % массовых долей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 10 % массовых долей  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 3 – 30 % массовых долей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Установлено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (основное состояние  $3d^9$ ) придают сине-зеленую окраску стеклу в зависимости от координационного окружения, а ионы  $\text{Cu}^+$  (основное состояние  $3d^{10}$ ) – рубиновую [126]. При формировании Cu-содержащих ЗГС, согласно данным фотолюминесценции [127], преимущественно наблюдается образование ионов  $\text{Cu}^+$ , придающих светло-коричневую окраску стекла. Согласно полученным спектрам пропускания, для ЗГП содержащих 30 % массовых долей оксида меди (рис. 2.1), наблюдается широкое плечо поглощения в области 400–650 нм, которое соответствует расчетным уровням переходов для сечения возбуждения ионов  $\text{Cu}^+$  [128]. Так как в ЗГП происходит формирование оксида меди смешанного состава, то спектры поглощения ЗГП, легированных ионами меди различной концентрации, не имеют выраженных максимумов и минимумов. Для ЗГП с концентрацией меди  $\geq 30$  % массовых долей наблюдается смещение максиму-

ма поглощения из видимой части спектра в длинноволновую область. Это вызвано сегрегацией оксида меди Cu(II) к поверхности пленки с образованием темно-коричневого слоя, что приводит как к уменьшению оптического пропускания сформированных покрытий, так и появлению размытого плеча поглощения с максимумом, расположенным в районе 800 нм, характерного при образовании Cu(II) [126].

Влияние модифицирующих добавок бора и фосфора (путем введения борной и ортофосфорной кислот) на адгезионные характеристики формируемых ЗГП изучалось на примере соединений меди. На рис. 2.3 приведены данные РФА образцов с массовым содержанием азотнокислой меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 30 % массовых долей в ПОР без модификатора и с добавкой борной или ортофосфорной кислот (0,49 % массовых долей  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 0,9 % массовых долей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , соответственно).

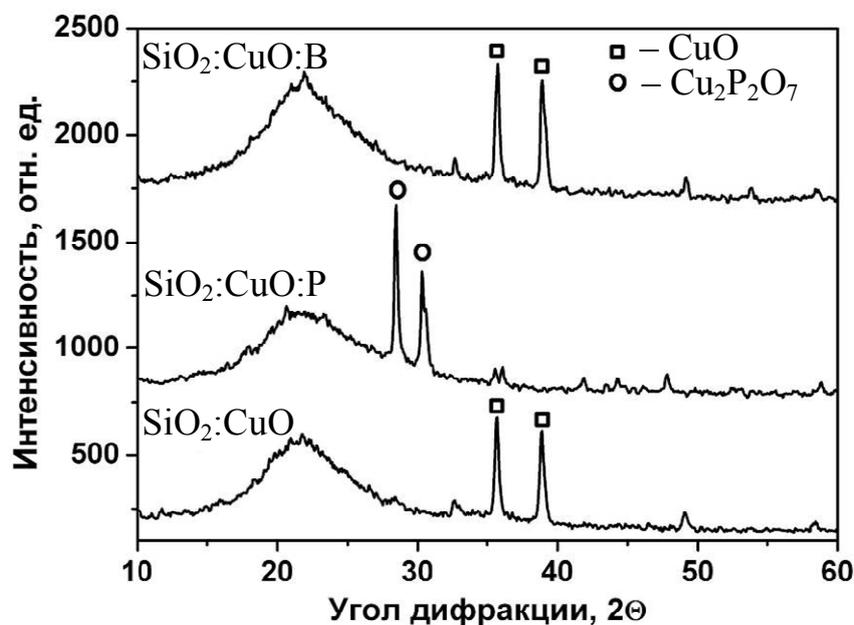
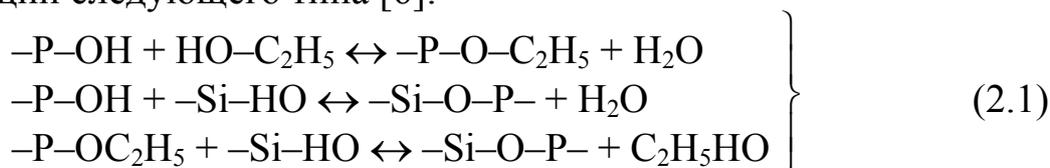


Рис. 2.3. Спектр пленок при рентгенофазовом анализе, сформированный из пленкообразующего раствора, содержащего 30 % массовых долей нитрата меди и отожженных при  $T = 900^\circ\text{C}$  (15 мин) без добавления и с добавлением модификаторов в виде борной и ортофосфорной кислоты на воздухе

На всех рентгенограммах присутствует диффузно-рассеянное галло, которое характерно для аморфной фазы  $\text{SiO}_2$ . Введение в пленкообразующий раствор борной кислоты не приводит к существенному изменению химического состояния меди (рефлексы, характерные для  $\text{CuO}$ , сохраняются). При добавлении ортофосфорной кислоты формируется двухфазная система аморфного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и по-

ликристаллического фосфата меди ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , согласно классификации JSPDS соответствует № 44-0182).

Наблюдаемые отличия могут объясняться тем фактом, что при добавлении ортофосфорной кислоты в ПОР, уже содержащий в своем составе растворенную соль меди, происходит химическая реакция взаимодействия меди с ортофосфорной кислотой. При этом не происходит образования фосфата кремния, так как он водорастворим и гидролизуется до мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [6]. В растворе возможны химические реакции следующего типа [6]:



Тест на механическую стойкость сформированных покрытий проводился в соответствии с ОСТ 3-6420 путем истирания пленок резиновым наконечником с радиусом закругления 3,5 мм через батистовую прокладку в присутствии спирта при нагрузке 3 Н. Трение проводилось до возникновения визуально видимых дефектов. Экспериментальные данные приведены в виде рис. 2.4 и таблицы 2.2.

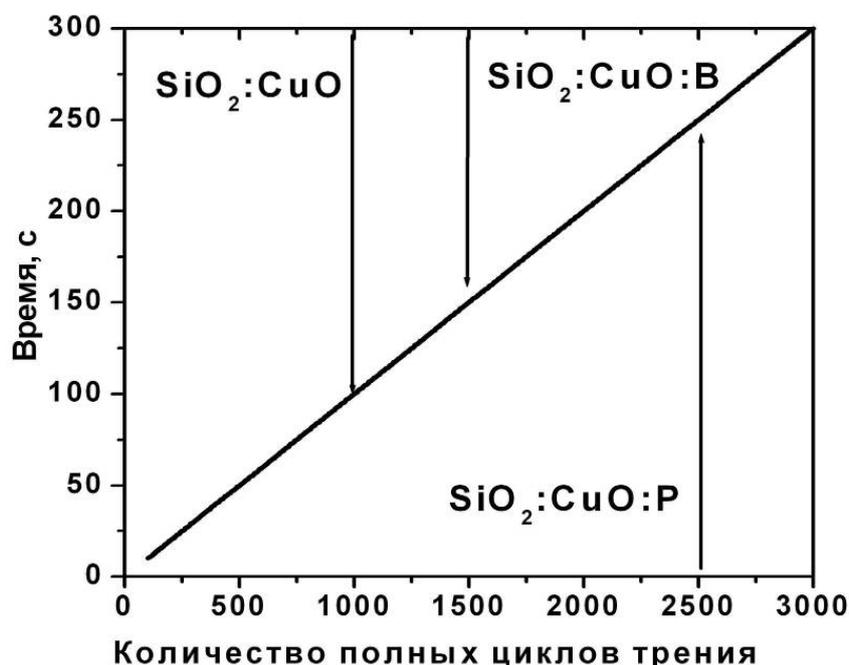


Рис. 2.4. Зависимость адгезионной прочности сформированных медьсодержащих покрытий от состава ПОР: содержание нитрата меди – 30 % массовых долей,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 0,49 % массовых долей,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 0,9 % массовых долей

Видно, что по сравнению с медьсодержащей пленкой добавка бора увеличивает механическую прочность пленки в 1,5 раза, а фосфора – в 2 раза. Такая зависимость определяется, вероятно, структурой формируемого покрытия, которое, в случае добавления бора, представляет собой боросиликатное стекло, а фосфора – фосфатное. В этом случае высокая реакционная способность модифицирующих добавок приводит не только к изменению внутренней структуры тонкой пленки, но и увеличивает ее адгезионное взаимодействие с подложкой за счет образования новых связей в виде оксокомплексов бора и фосфора, соответственно.

Необходимо отметить, что тест на механическую прочность проводился для таких концентраций модифицирующих добавок, которые позволяли получать максимально однородное покрытие.

Таблица 2.2

**Результаты теста на истирание пленок, содержащих медь с различными модифицирующими добавками**

Тип пленки	Количество циклов истирания до появления видимых дефектов	Характер дефектов
Пленка получена из ПОР, содержащего 30 % массовых долей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000	После $\approx 1000$ циклов истирания отсутствуют фрагменты пленки. Наблюдается продавливание покрытия
Пленка получена из ПОР, содержащего 30 % массовых долей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,49 % массовых долей $\text{H}_3\text{BO}_3$	1500	После $\approx 1500$ циклов истирания покрытие продавлено. В точке трения наблюдается обесцвечивание покрытия
Пленка получена из ПОР, содержащего 30 % массовых долей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 0,9 % массовых долей $\text{H}_3\text{PO}_4$	2500	После $\approx 2500$ циклов истирания в месте контакта трения наблюдается образование деформаций пленки в виде концентрических колец

Опыты по получению многослойных покрытий золь-гель методом на основе ПОР указанного состава (см. пп. 1.1) проводились для золя, содержащего в качестве модифицирующей добавки нитрат меди концентрацией 30 % массовых долей. На рис. 2.5 приводятся спектры пропускания ЗГП, полученные для однослойного покрытия, а также

шести и двадцати двух, последовательно нанесенных слоев из медь-содержащего ПОР. Каждый слой перед нанесением последующего покрытия подвергался кратковременному отжигу на воздухе при температуре 600 °С в течение 15 мин.

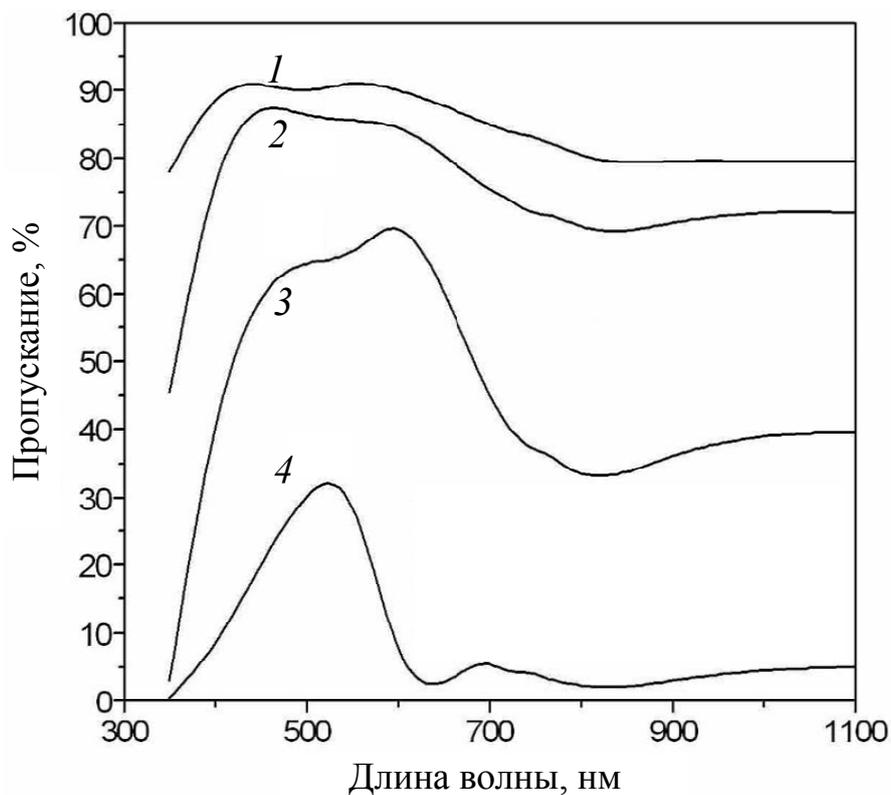


Рис. 2.5. Спектры пропускания ЗГП, сформированных на кварцевых подложках и отожженных на воздухе при 600 °С (15 мин):

1 – 10 % массовых долей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПОР; 2 – 30 % массовых долей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПОР; 3 – 30 % массовых долей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПОР – 6 последовательно нанесенных слоев; 4 – 30 % массовых долей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПОР – 22 последовательно нанесенных слоя

Увеличение количества нанесенных слоев пленок приводит к уменьшению оптического пропускания сформированного покрытия в целом. При этом появляются два широких пика поглощения с максимумами в области 650 нм и 825 нм, что может соответствовать различному координационному окружению ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  [126]. Видно (рис. 2.5, кривая 4), что при нанесении большого количества слоев в итоге можно сформировать покрытие, которое может служить светофильтром, отсекающим (или существенно ослабляющим) излучение с длиной волны больше 600 нм. Существенным недостатком такого покрытия является малое адгезионное сцепление между составляющими его ЗГП (по описанной выше методике покрытие выдерживает не более 10 циклов исти-

рания). Указанный недостаток может быть устранен путем повышения температуры формирования ЗГП, например, до 1100–1200 °С (что вызывает термоуплотнение наносимых ЗГП), а также подбором подложки, имеющей коэффициент температурного расширения, близкий к коэффициенту температурного расширения формируемого покрытия.

## **2.2. Изучение процессов перехода «оксид металла – восстановленный металл» в поверхностном слое сформированных золь-гель пленок**

Широкое использование наночастиц в технологии формирования композиционных материалов стимулировало развитие исследований в области создания новых методов получения оптически однородных диэлектрических матриц, содержащих наночастицы соединений металлов. Особенно активно развивается такая область исследований, как формирование сверхмалых частиц металлов и полупроводников в силикатных стеклах и пленках: наноструктурированные материалы такого рода широко известны своими нелинейно-оптическими характеристиками [4], [98]–[100].

В случае использования золь-гель технологии предоставляются широкие возможности по получению стекол, пористых катализаторов, пленок и волокон, обладающих различными функциональными характеристиками [5]–[8]. Тем не менее, до настоящего времени природа процессов синтеза золь-гель методом композиционных материалов в виде монолитной силикатной матрицы (кварцевого стекла), содержащей наноразмерные частицы неорганических соединений металлов, является предметом интенсивных исследований и дискуссий. Поэтому получение новых экспериментальных результатов по особенностям структуро- и фазообразования сложных кремнеземных материалов (в виде легированных ЗГП и ЗГС) является частью процесса развития новых технологий получения функциональных элементов с заданными рабочими характеристиками.

Отличительной особенностью формирования в  $\text{SiO}_2$ -матрице с применением золь-гель метода наночастиц халькогенидов переходных металлов, а также наночастиц восстановленных металлов, является раздельное формирование наночастиц и самой матрицы стекла. Тем не менее, процесс прямого перехода в виде: соль металла → халькогенид или восстановленный металл является труднореализуемым и часто просто невозможным в пористой структуре ксерогеля. В общем случае всегда требуется проведение ряда промежуточных реакций по переходу типа «соль металла → оксид металла → восстановленный металл → халькогенид металла».

При формировании пленок из ПОР, содержащего высокую концентрацию легирующей соли металла (более 30 % массовых долей) предоставляется возможность получать двухслойные композиционные покрытия, поверхность которых представляет собой слой сегрегировавшего оксида металла [74]. Малая толщина формируемых ЗГП позволяет использовать их в качестве модельных структур, описывающих взаимодействие ионов переходных металлов с  $\text{SiO}_2$ -матрицей при внешней термостимулированной обработке в контролируемой газовой атмосфере: воздух, водород, пары серы или селена. Таким образом может быть проведено моделирование физико-химических процессов получения структурированных материалов, изучение топологии формируемых наночастиц, их фазового и стехиометрического состава.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были изучены стехиометрический состав покрытий, сформированных на полированных кварцевых подложках из ПОР, содержащего 30 % массовых долей соли металла (температура обработки 500–1000 °С, время выдержки на конечной температуре – 1 ч) (рис. 2.6).

Для оксидов Fe, Co, Ni, Cr, Mn и Cu было установлено, что  $T = 500\text{--}800$  °С является диапазоном температур, при котором еще наблюдается стабильность стехиометрического состава сформированных ЗГП. В частности, на рис. 2.6 приводятся РФА спектры оксидов Mn, Ni, Cu, Co подтверждающие найденную зависимость.

Идентификация РФС-спектров проводилась согласно данным JSPDS-каталога: Joint standards of powder diffraction standards (объединенные стандарты дифракции стандартов порошка). Сами РФА-спектры снимались для ЗГП, полученных из ПОР, содержащего 30 % массовых долей неорганической соли переходного металла (в основном, использовался нитрат металла). Вплоть до температур отжига порядка 800 °С для указанных ЗГП наблюдалось сохранение стехиометрического состава:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JSPDS 36-1479),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (JSPDS 41-1442),  $\text{CoO}$  (JSPDS 43-1004),  $\text{CuO}$  (JSPDS 44-0706), смесь оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$  (JSPDS 40-1139 и 19-0629, соответственно),  $\text{NiO}$  (JSPDS 14-1159). Увеличение температура обработки (до 1000 °С) приводило к увеличению степени валентности соответствующих оксидов. В частности, для никеля появлялись рефлексы, соответствующие фазе  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (рис. 2.6). Подобная зависимость наблюдалась для всех металлов за исключением Mn и Fe, для которого высшая валентность доминировала изначально, начиная от  $T = 500$  °С:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (рис. 2.6). Для оксида железа возможность идентификации стехиометрического состава начинается с температур обработки порядка 900 °С ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Это связано с тем фактом, что нитрат железа в спиртовом (или водно-спиртовом) растворе обладает пленкообразующими

свойствами. При нанесении такого ПОР на подложку методом центрифугирования наблюдается образование сплошной и однородной пленки рентгеноаморфного оксида железа (рис. 2.8). Подобные свойства (хоть и в меньшей степени) имеют место также для оксидов Co и Mn (рис. 2.8), что связано с пленкообразующими свойствами этих оксидов [74].

Изучение процесса перехода фазы оксида металла в состояние восстановленных металлических наночастиц также проводилось с применением метода РФА. Так как концентрации соли-допанта в ксерогеле оказывалось недостаточно для определения стехиометрического и фазового состава легирующих добавок методом РФА, то для достижения этой цели были использованы ЗГП, сформированные на основе ПОР, содержащего концентрацию соли металла 1,25 ммоль/1 мл. В результате методом центрифугирования на полированных кремниевых подложках были получены двухслойные покрытия состава: верхний слой – оксид металла, нижний слой (находящийся в адгезионном взаимодействии с подложкой) – SiO<sub>2</sub>-пленка, содержащая ионы оксида металла. В данном случае полированные кремниевые пластины были выбраны в качестве подложек как наиболее оптимальный материал для проведения последующего изучения морфологии поверхности сформированных покрытий методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 2.7 приводятся РФА-спектры ЗГП, прошедших отжиг на воздухе ( $T_{\text{отж}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч), а затем в атмосфере осушенного водорода ( $T_{\text{отж}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч).

Пики дифракции для ЗГП, прошедших отжиг на воздухе (рис. 2.7, сверху) полностью соответствуют стехиометрии оксидов переходных металлов, сформированных аналогичным образом на кварцевых подложках (рис. 2.6). На спектрах рентгенограмм (рис. 2.7) не приводятся данные по Mn, т. к. этот элемент поглощает излучение K<sub>α</sub>-линии меди ( $\lambda \approx 1,541\text{ \AA}$ ). На основании полученных результатов исследования можно сделать заключение о том, что отжиг в атмосфере водорода при температуре 800 °С в течение 1 ч позволяет добиться полной трансформации оксида металла в состояние восстановленных металлических наночастиц. Необходимо отметить (рис. 2.7), что для хрома обработка в водороде при температуре 800 °С (1ч) не приводит к образованию восстановленного металла (что подтверждается данными работы [129]). Рассчитанный средний размер наночастиц (до 45 нм для восстановленной меди, [130]) позволяет предположить, что такие же по величине наночастицы могут образовываться в пористой структуре ксерогеля, отожженного на воздухе при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1ч) и имеющего объем пор порядка 0,6 см<sup>3</sup>/г (согласно данным метода БЭТ, полученных Т. Ф. Кузнецовой в ИОНХ, г. Минск).

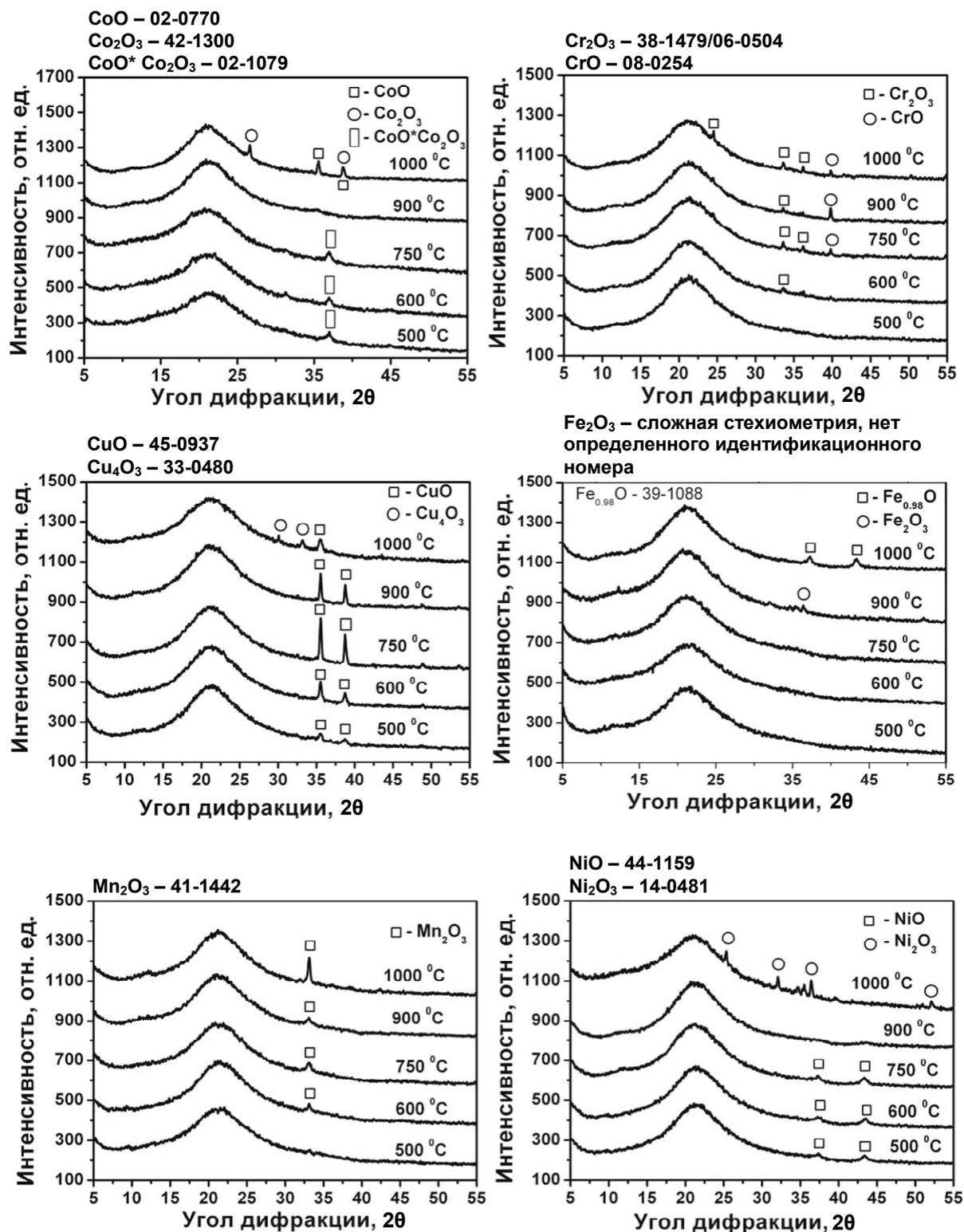


Рис. 2.6. Изменения в РФА-спектрах ЗГП, легированных оксидами переходных металлов, в зависимости от температуры обработки на воздухе (время обработки – 1 ч; концентрация легирующей соли в ПОР – 30 % массовых долей)

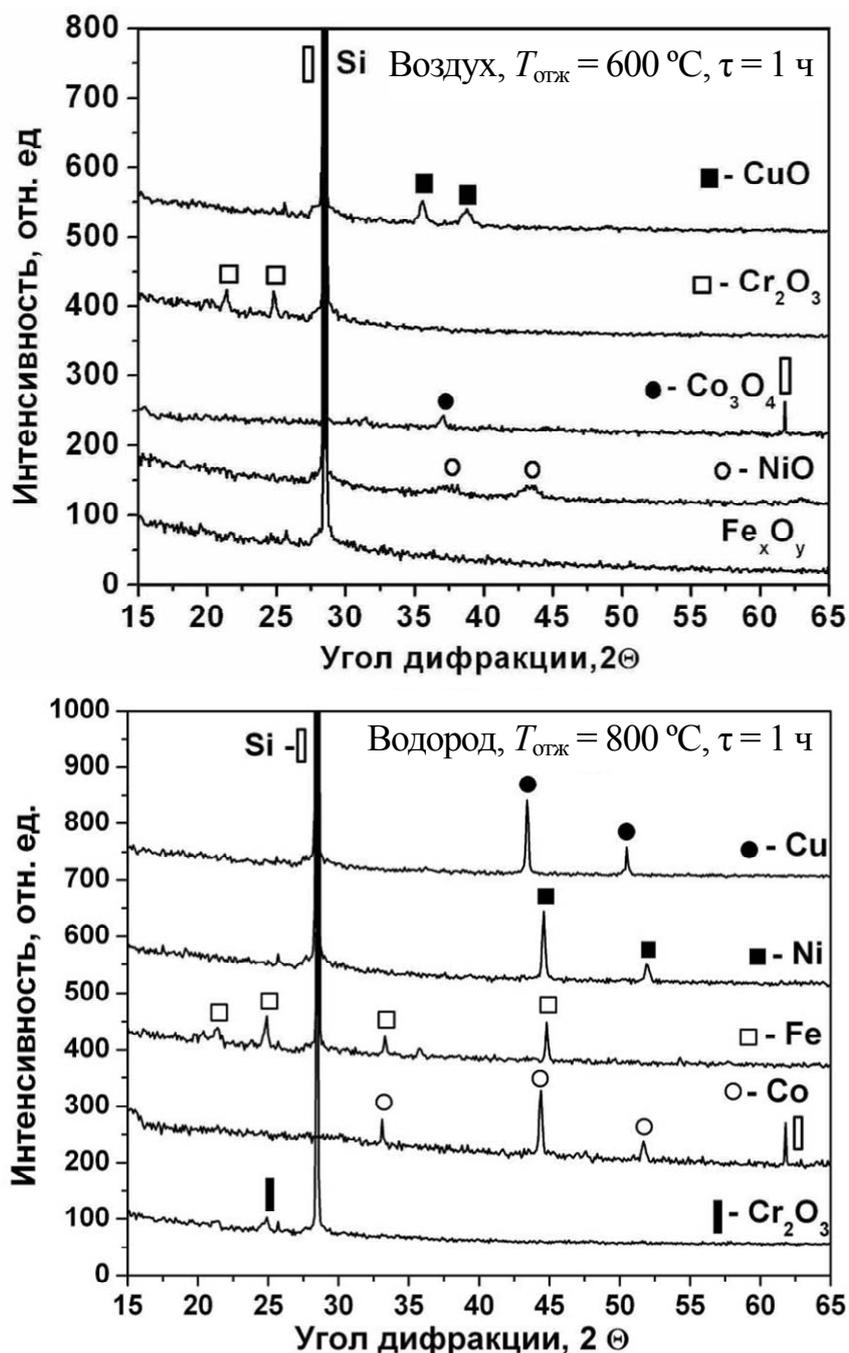


Рис. 2.7. РФА-спектры ЗГП, прошедших температурную обработку на воздухе и в водороде (концентрация соли металла в пленкообразующем растворе составляла 1,25 ммоль/1 мл)

Результаты проведенных исследований по особенностям морфологии поверхности ЗГП, сформированных на воздухе, а затем отожженных в атмосфере водорода, приведены на рис. 2.8–2.13. Формирование покрытий на подложках проводилось методом центрифугирования В. В. Сидским (УО «ГГУ им. Ф. Скорины», лаборатория ПНИЛ ПМ).

Для золь-гель пленок, содержащих невысокую концентрацию легирующих соединений металлов (например, серебра – рис. 2.8) видно, что наносимое покрытие практически полностью повторяет топографию поверхности подложки (рис. 2.8, *а, б*). Наблюдаемые на рис. 2.8, *б* зерна соответствуют, скорее всего, фотовосстановленному естественным путем серебру. В случае обработки такого покрытия в водороде (рис. 2.8, *в, з*) наблюдается «разглаживание» поверхности, что связано как с плавлением наночастиц серебра, так и уменьшением их размера под действием восстановительной атмосферы водорода.

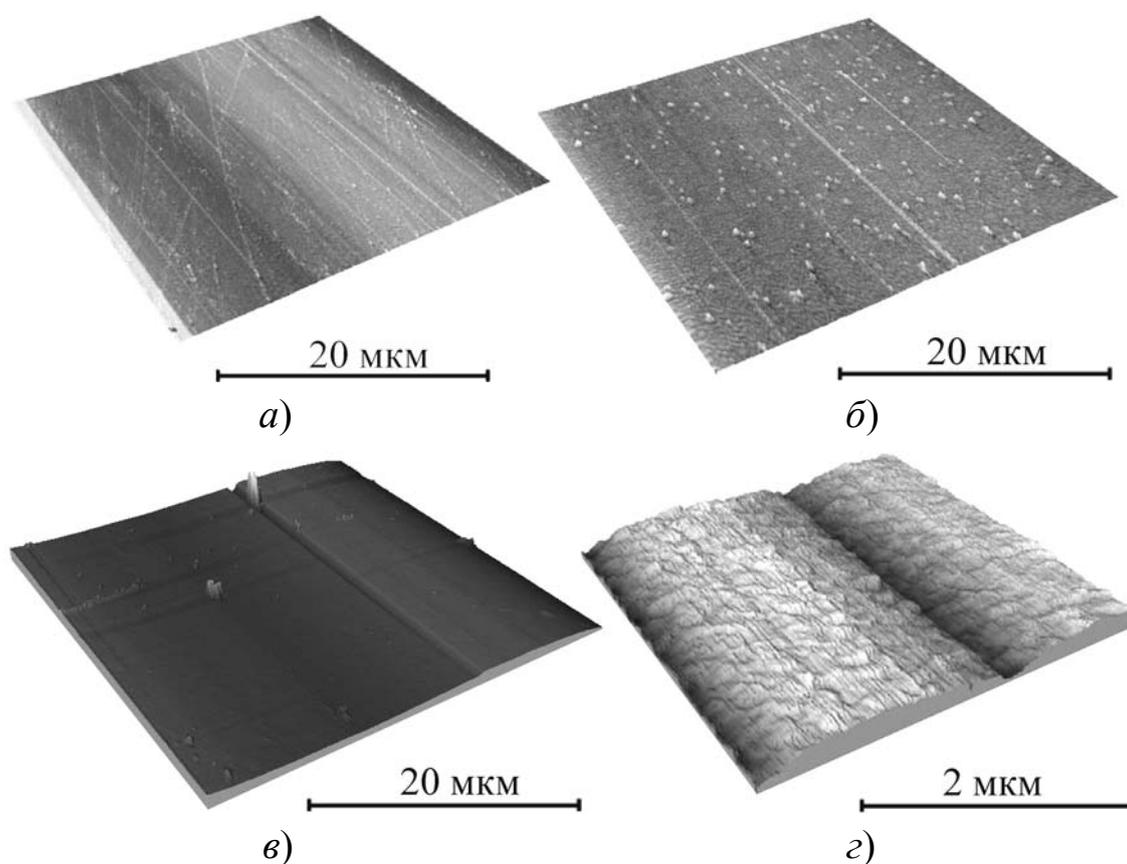


Рис. 2.8. АСМ-изображение поверхности: *а* – чистой полированной кремниевой подложки; *б* – тонкой золь-гель пленки, содержащей оксид Ag – отжиг на воздухе при 600 °С, 15 мин (сформированной на основе ПОР, содержащего порядка 0,2 % массовых долей нитрата Ag); *в, з* – тонкой золь-гель пленки, содержащей восстановленное серебро – отжиг на воздухе при 600 °С, 15 мин, а затем в атмосфере водорода при 800 °С, 1 ч (сформированной на основе ПОР, содержащего порядка 0,2 % массовых долей нитрата Ag) – с различным увеличением, соответственно

Гребни на АСМ-изображениях, наблюдаемые, в частности для ЗГП, содержащей оксид Mn (рис. 2.9) связаны, скорее всего, со спецификой по-

верхности сформированного покрытия, что не позволило провести ее качественное сканирование выбранным методом. Это связано с тем фактом, что сегрегировавший к поверхности слой оксида металла имеет собственную структуру и обладает различными пленкообразующими и структурообразующими свойствами (как в случае, например, оксида железа).

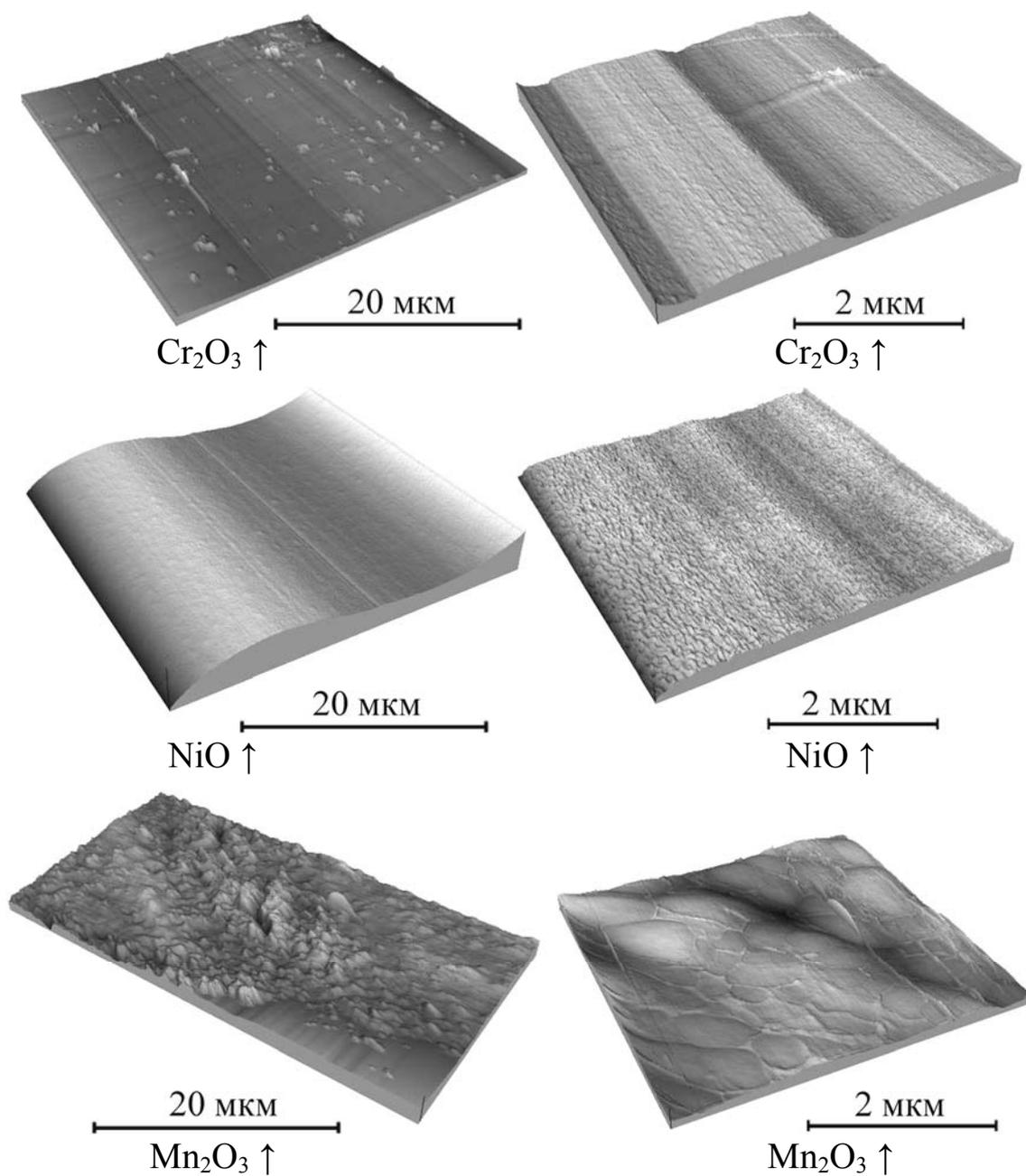


Рис. 2.9. АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих указанные соединения переходных металлов (покрытия сформированы отжигом на воздухе свеженанесенных на кремниевые подложки золь-гель пленок –  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15$  мин, концентрация нитрата металла в пленкообразующем растворе – порядка 20 % массовых долей, для Mn – 30 % массовых долей)

В частности, при формировании ЗГП из хромсодержащего ПОР, сегрегировавший к поверхности пленки оксид хрома не образует сплошного поверхностного слоя. Происходит осыпание оксида и на поверхности ЗГП наблюдаются единичные островковые формирования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 2.9). Наиболее оптимальными в отношении получения системы «сплошной слой оксида металла –  $\text{SiO}_2$ -пленка» обладают оксиды: Ni, Fe, Co и Mn. Для Mn, Co и Fe это может быть обусловлено проявлением пленкообразующих свойств оксидов указанных металлов (рис. 2.9–2.10). Необходимо отметить, что для меди (рис. 2.10), как и для серебра (рис. 2.8), имеет место образование на поверхности ЗГП выраженных наночастиц в виде островков, что может быть связано со сродством физико-химических свойств указанных элементов: низкой температурой плавления и нестабильностью промежуточных фаз оксидов при температурах обработки порядка  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (в частности, видно, что пики, соответствующие фазе  $\text{CuO}$ , сильно уширены – согласно данным РФА, рис. 2.6).

АСМ-изображения поверхности таких ЗГП, прошедших восстановительную обработку в атмосфере водорода (рис. 2.11–2.12) демонстрируют сильную зависимость поверхностных характеристик покрытий от типа металла. Например, для прошедших восстановительную обработку в водороде Cr- и Ni-содержащих ЗГП (рис. 2.11) не наблюдается заметных отличий по топологии поверхности в сравнении с аналогичными ЗГП, но отожженными только на воздухе (рис. 2.9). В случае Mn, Cu, Fe и Co наблюдается эффект структурирования поверхности покрытий плотноупакованными сферообразными областями (рис. 2.11–2.12). Причем для Cu, Fe и Co можно говорить об узкой дисперсии размеров таких областей – порядка 200–300 нм (рис. 2.12). То есть имеет место самоорганизация нанообластей из восстановленного в атмосфере водорода металла, что может быть связано с поверхностной миграцией атомов в результате существенного уменьшения температуры плавления металла, которое обусловлено малыми размерами частиц металла [136], а также тем, что реакции структурообразования протекают в тонком поверхностном слое ЗГП. В этом случае существенную роль будут играть силы поверхностного натяжения и особенности взаимодействия сегрегировавшего поверхностного слоя металла с нижней  $\text{SiO}_2$ -пленкой. В случае увеличения концентрации металла в поверхностном слое (путем увеличения его концентрации в самом ПОР) эффект структурирования поверхности покрытия проявляется в более выраженной форме (рис. 2.13), причем размер сферообразных областей, составляющих поверхность ЗГП увеличивается на порядок и составляет  $\sim 2\text{ мкм}$  для Cu и  $\sim 1\text{ мкм}$

для Co (рис. 2.13), что подтверждает сделанное предположение об образовании этих нанодоменов из расплавленных наночастиц металла (т. е. с ростом концентрации металла на поверхности ЗГП растет и размер формируемых сферообразных нанодоменов).

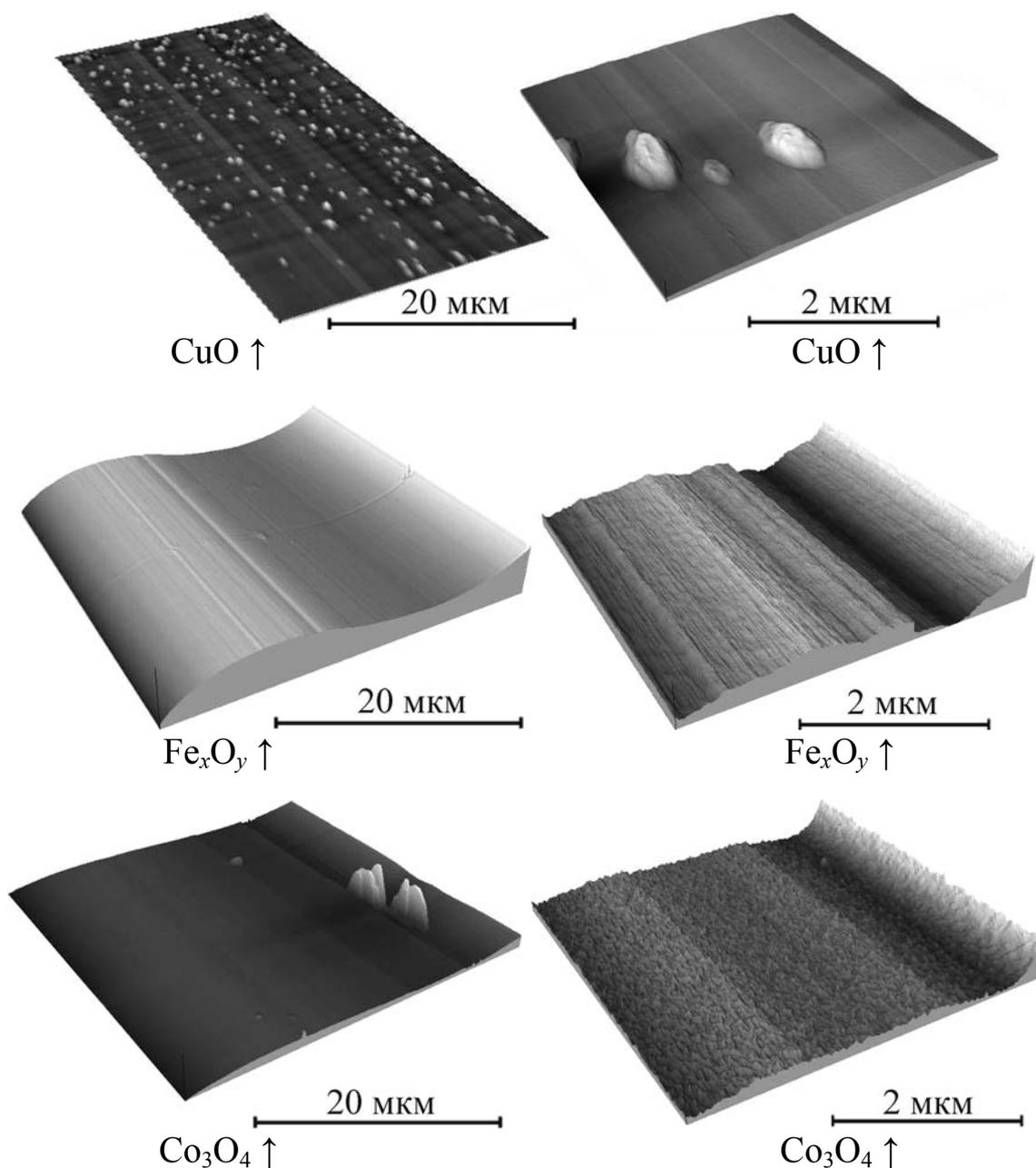


Рис. 2.10. АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих указанные соединения переходных металлов (покрытия сформированы отжигом на воздухе свеженанесенных на кремниевые подложки золь-гель пленок –  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15$  мин, концентрация нитрата металла в пленкообразующем растворе – порядка 20 % массовых долей)

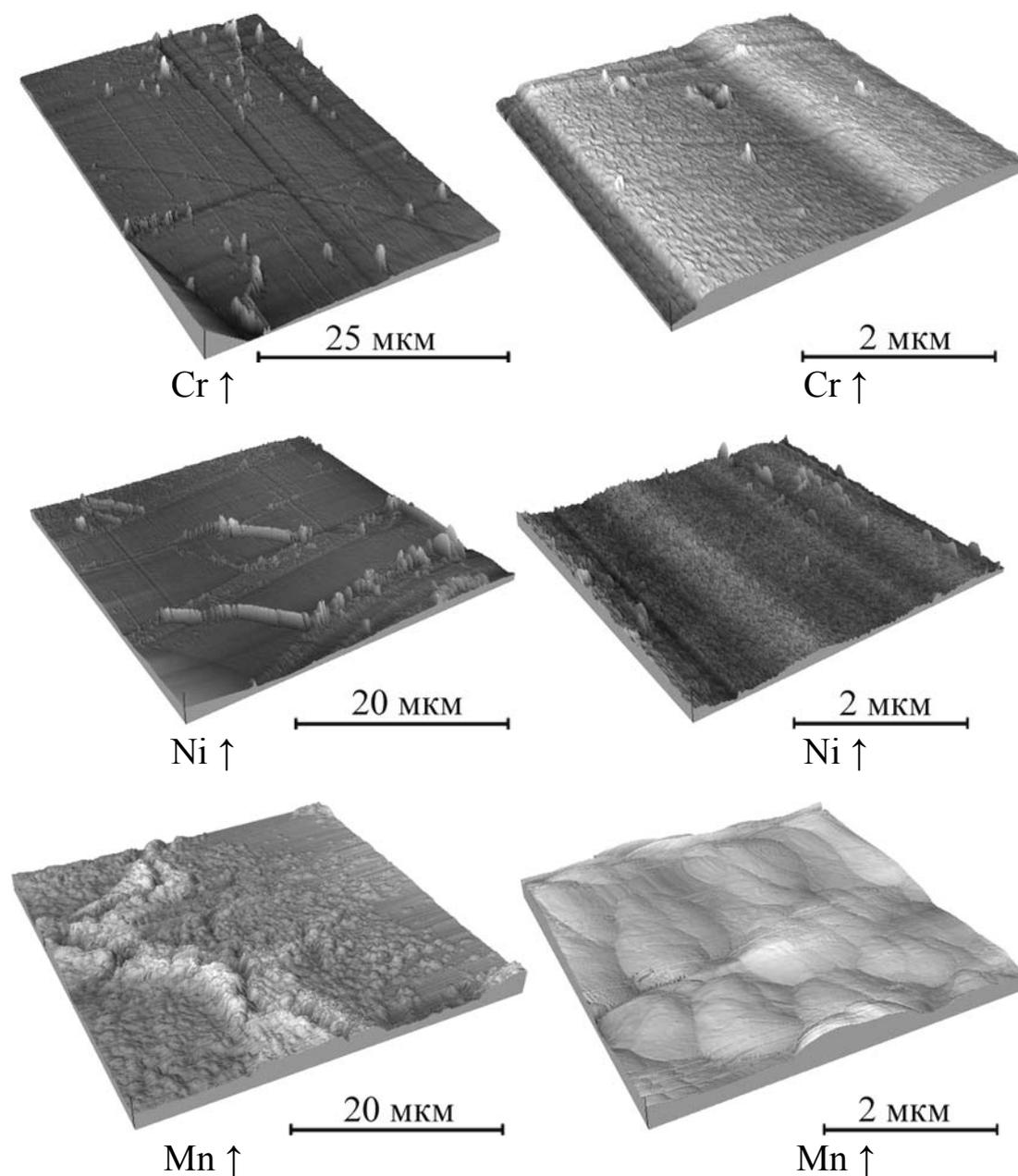
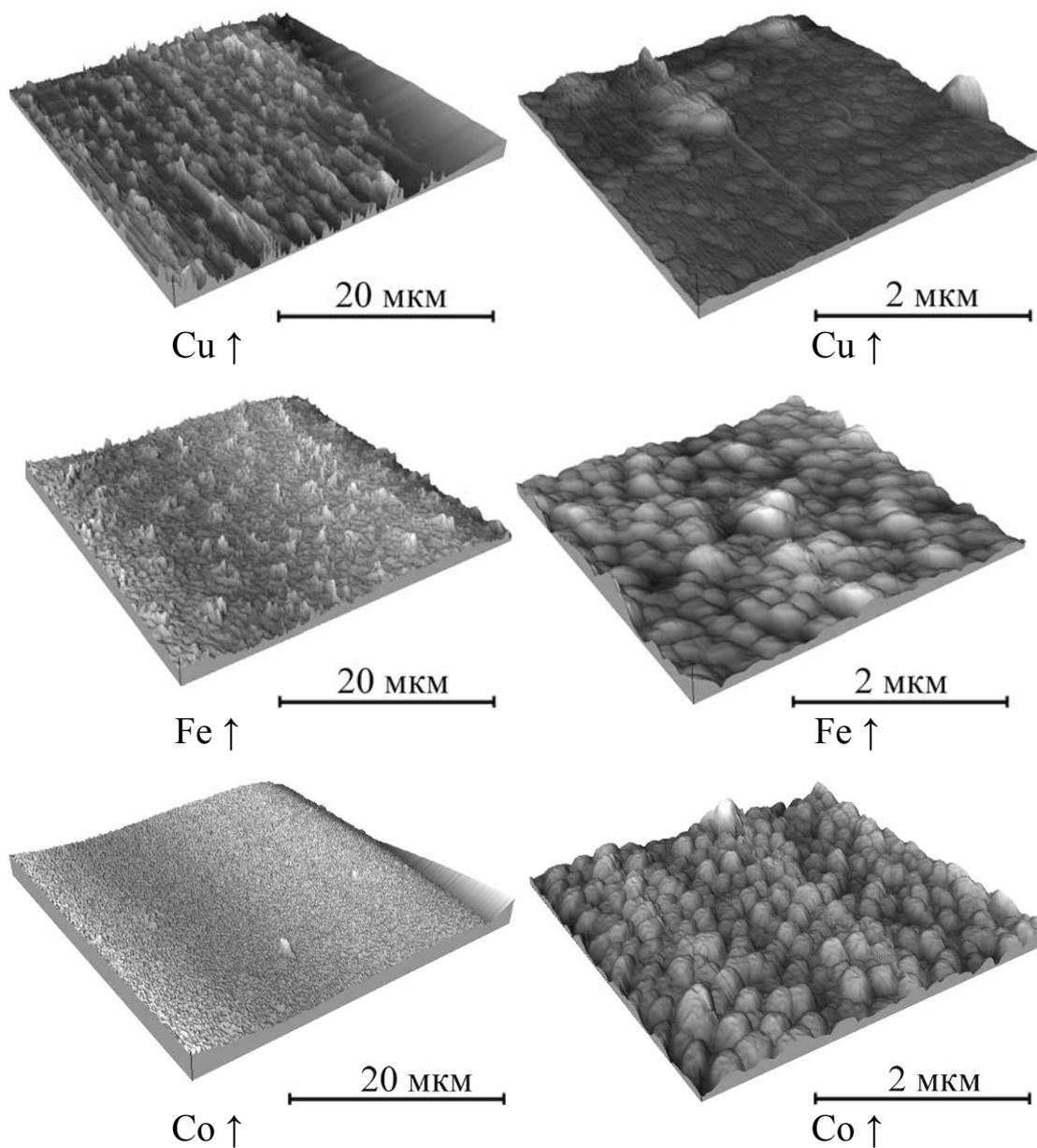


Рис. 2.11. АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленные переходные металлы (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксиды указанных металлов –  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ , концентрация нитрата металла в пленкообразующем растворе – порядка 20 % массовых долей, для Mn – 30 % массовых долей)



*Рис. 2.12.* АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленные переходные металлы (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксиды указанных металлов –  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ , концентрация нитрата металла в пленкообразующем растворе – порядка 20 % массовых долей)

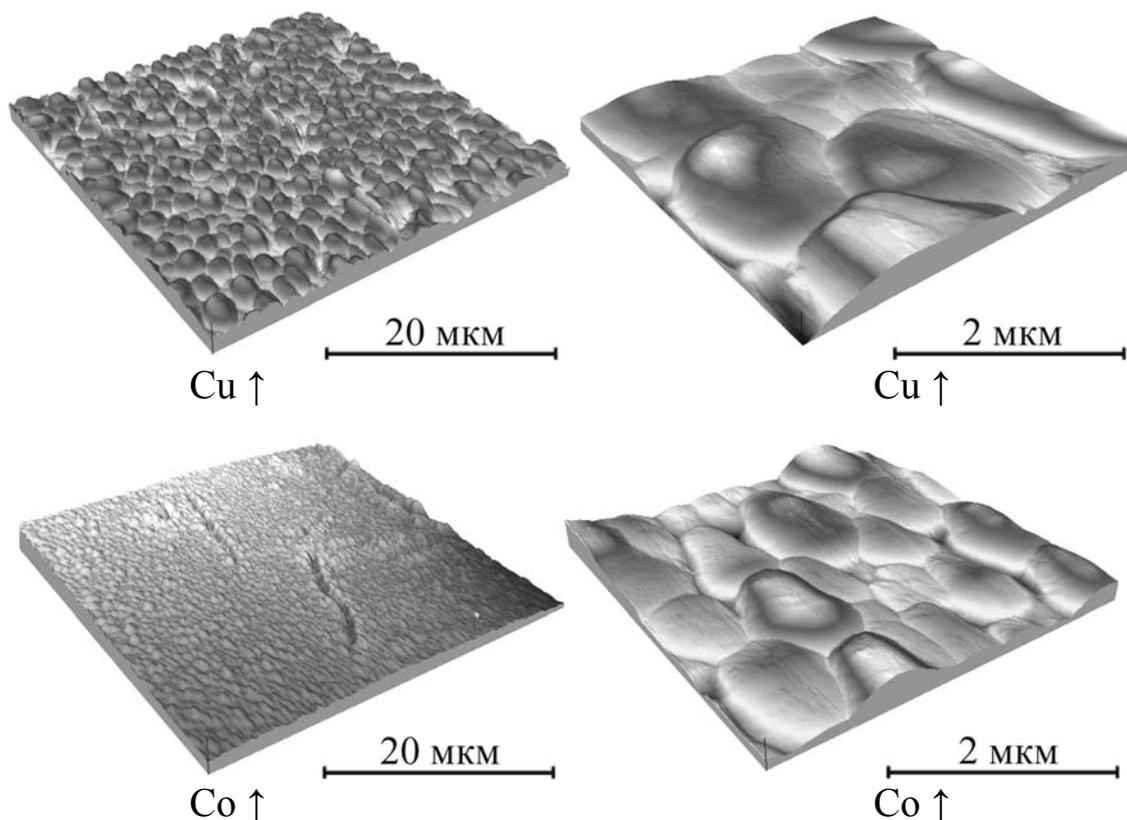


Рис. 2.13. АСМ-изображения поверхности покрытий, содержащих восстановленные Cu и Co (покрытия сформированы отжигом в водороде золь-гель пленок, содержащих оксиды указанных металлов –  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ , концентрация нитрата меди в пленкообразующем растворе – 30 % массовых долей, хлорида кобальта – 37 % массовых долей)

### 2.3. Получение халькогенидов металлов в тонких золь-гель пленках на примере сульфидов и селенидов меди

Получение наноразмерных частиц в объемной неорганической матрице является сложной научной задачей. Обычно стандартным образом наноразмерную полупроводниковую фазу получают путем ее кристаллизации из расплава основной матрицы, которая в свою очередь является комплексной многокомпонентной системой. При этом первоначальная температура расплава часто достигает порядка  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  [131].

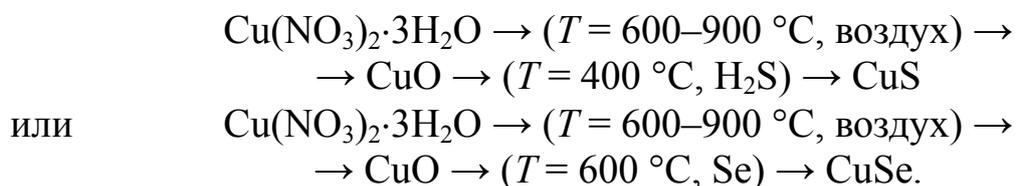
В настоящее время известен ряд различных технологий синтеза наночастиц металлов в виде тонких органических и неорганических слоев, полученных как в качестве однофазных металлических пленок, так и композиционных покрытий, содержащих наночастицы соедине-

ний металлов заданных размеров и концентрации [4]. Такие пленки могут быть получены в виде однослойных и многослойных покрытий различного функционального назначения. Основным недостатком этих материалов являются: низкий порог фотоскопичности, высокая чувствительность к внешним температурным воздействиям, а также протекание со временем в ряде случаев поверхностных реакций, приводящих к снижению рабочих характеристик сформированных пленок.

В случае получения объемных монокристаллических матриц проявление оптических и нелинейно-оптических свойств имеет место уже при сравнительно низких концентрациях легирующих добавок соединений металла – порядка  $10^{21}$  частиц/см<sup>3</sup>. Также основная матрица (в частности, SiO<sub>2</sub>) является химически инертной для ряда металлов (например – Ni, Mn, Cu и Ag) и позволяет «защищать» формируемые наночастицы металлов от деструктурирующего воздействия внешней среды. С одной стороны, кварцевое стекло является хорошо известным материалом, применяемым, в частности, в оптических приборах, работающих в ИК- и УФ-области спектра. С другой стороны, оптические и нелинейно-оптические свойства кварцевых стекол, легированных наночастицами металлов заданной дисперсии размеров и концентрации изучены довольно слабо. Это связано с тем фактом, что промышленный синтез кварцевого стекла протекает при температурах порядка 2000 °С [12] (для плавленого кварца точка плавления составляет  $T_{пл} = 1700$  °С [132]). То есть получение на основе такой технологии кварцевого стекла, легированного наночастицами соединений металлов (за исключением оксидов), представляется сложным и энергозатратным технологическим процессом, связанным как с синтезом самого стекла, так и его последующей обработкой в контролируемой газовой атмосфере (на воздухе или в водороде).

Получение различных соединений меди в сформированных ЗГП проводилось путем последовательной их выдержки в восстановительной, сульфидирующей и селенизирующей атмосфере водорода, паров сероводорода или селена при различных температурах и давлении (опыты по синтезу и изучению свойств таких ЗГП проводились с помощью В. С. Гурина, НИИ ФХП, г. Минск).

Формирование халькогенидов меди в структуре ЗГП протекало в результате следующих химических реакций:



Исходные покрытия наносились методом центрифугирования на кварцевые подложки и отжигались до 900 °С в течение 15 мин на воздухе. Концентрация соли меди в пленкообразующем растворе составляла 30 % массовых долей. В этом случае получалась двухслойная ЗГП, состоящая из SiO<sub>2</sub>-пленки зеленого цвета, легированной ионами меди, и сегрегировавшего к поверхности слоя оксида меди CuO, представлявшего собой сплошное покрытие черного цвета. Общая толщина такого композиционного двухслойного покрытия (измеренная на профилометре-профилографе «У-265») составляла ~ 0,5 мкм.

Рентгенограммы пленок, содержащих разные концентрации меди, показали, что интенсивность РФА-пику для оксида меди зависит от ее концентрации в золе (рис. 2.14). Исходя из полученных результатов для анализа химического и стехиометрического состава формируемых соединений меди в дальнейшем использовались ЗГП, сформированные из ПОР, содержащего 30 % массовых долей нитрата меди.

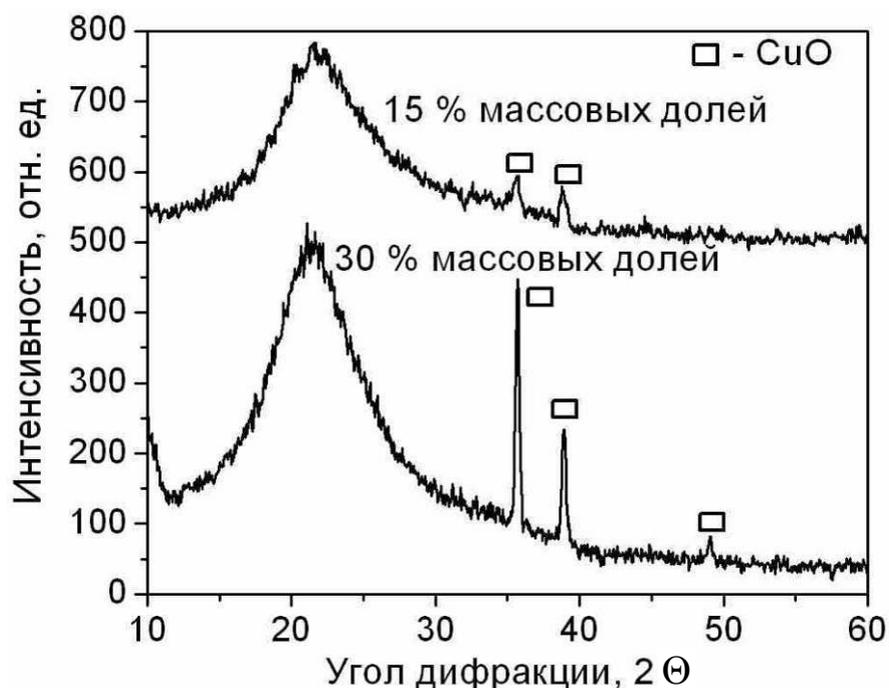


Рис 2.14. РФА-спектры пленок, сформированных из ПОР, содержащего 10 и 30 % массовых долей нитрата меди путем отжига на воздухе при  $T = 900$  °С (15 мин)

После сульфидирования таких покрытий во всех случаях происходит образование сульфида меди CuS кристаллической модификации ковеллит. Однако состав ПОР оказывает существенное влияние на протекание химических процессов в ЗГП при обработке в сероводороде.

В случае добавления бора не происходит полного сульфидизирования покрытия. Наряду с  $\text{CuS}$  (согласно классификации JSPDS соответствует № 01-1281) присутствует кристаллическая модификация  $\text{CuO}$  – тенорит (согласно классификации JSPDS соответствует № 45-0937). Данный результат объясняется тем, что бор является хорошим стеклообразователем [45]. Это позволяет ввести в  $\text{SiO}_2$ -матрицу большее количество ионов  $\text{Cu}$ . В этом случае возрастает однородность и плотность пленки, что препятствует полному протеканию процесса химической трансформации  $\text{CuO}$  в  $\text{CuS}$ . В случае добавления в ПОР фосфорной кислоты, пленка формируется из  $\text{SiO}_2$ -матрицы и соединения меди с фосфором и кислородом [133]. Поэтому на основе такого покрытия практически не удается создание включенных в  $\text{SiO}_2$ -пленку наночастиц сульфида меди. Это подтверждается рентгенограммой на рис. 2.15, где четко видны пики, характерные для фосфата меди ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Пики, соответствующие сульфиду меди  $\text{CuS}$ , представлены в виде слабых рефлексов, что указывает на практически полное начальное отсутствие частиц  $\text{CuO}$ , которые могли бы подвергнуться химической трансформации в частицы  $\text{CuS}$ . На рис. 2.16 приведены рентгенограммы пленок, сформированных из ПОР, содержащего 30 % массовых долей нитрата меди и прошедших обработку сначала на воздухе, затем в водороде и окончательно – в парах сероводорода (при  $T = 400$  °C) или селена ( $T = 600$  °C). В результате обработки в парах сероводорода или селена образуется сульфид меди  $\text{CuS}$  кристаллической модификации ковеллит или селенид меди кристаллической модификации халькопирит (по данным JSPDS – № 01-1281 и № 46-1129, соответственно – рис. 2.16).

На рис. 2.17 приведены ПЭМ-изображение и электронограмма ЗГП, легированной  $\text{CuS}$ .

Исследования методами РФА и ПЭМ проводились с пленочными структурами как до термообработки в контролируемой атмосфере, так и после нее согласно методике, описанной в [134]. Образцы для РФА использовались без предварительной подготовки, а для ПЭМ пленка, находящаяся на подложке, отделялась в разбавленном растворе плавиковой кислоты и наносилась на стандартные медные сетки, помещаемые в просвечивающий электронный микроскоп «УЭМ-100ЛМ» (увеличение для приводимых микрофотографий составляет 60 000, энергия электронов – 100 кэВ, рис. 2.17). Наблюдаемые изменения в приводимых РФА-спектрах (рис. 2.16) обусловлены переходом поликристаллических частиц  $\text{CuO}$  размером 50–250 нм (рис. 2.18) в наночастицы сульфида меди размером 10–30 нм и менее (по данным ПЭМ, рис. 2.17, б). Отсутствие четких колец и текстуры, наблюдаемое на дифракционной картине для

образцов, содержащих частицы  $\text{CuS}$ , свидетельствуют о мелкозернистой структуре, сформированной ЗГП (рис. 2.17, б).

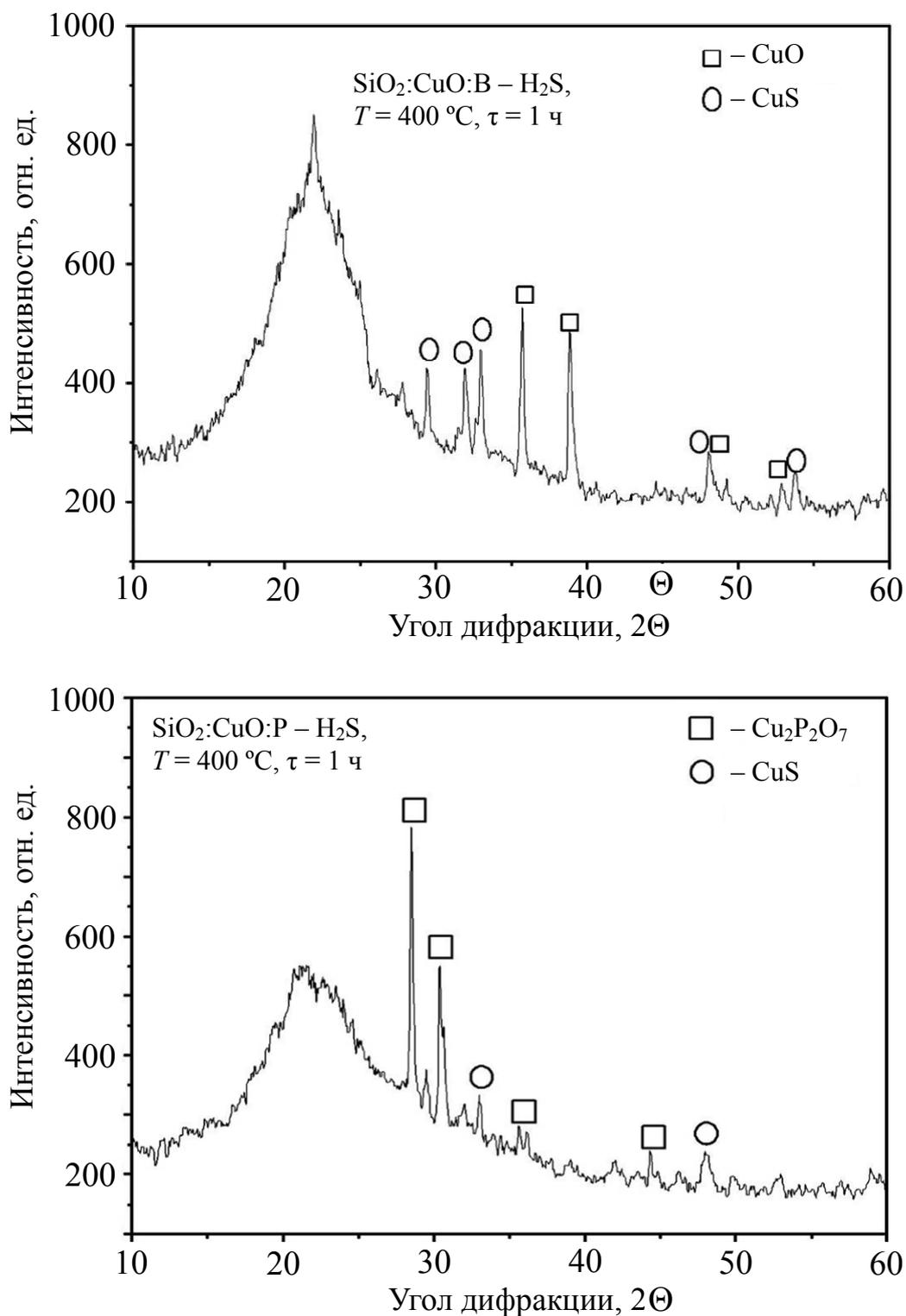


Рис. 2.15. Изменение в РФА-спектрах пленок, содержащих соединения меди и бора (сверху) и меди и фосфора (снизу) после термообработки в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  ( $400\text{ °C}$ , 1 ч)

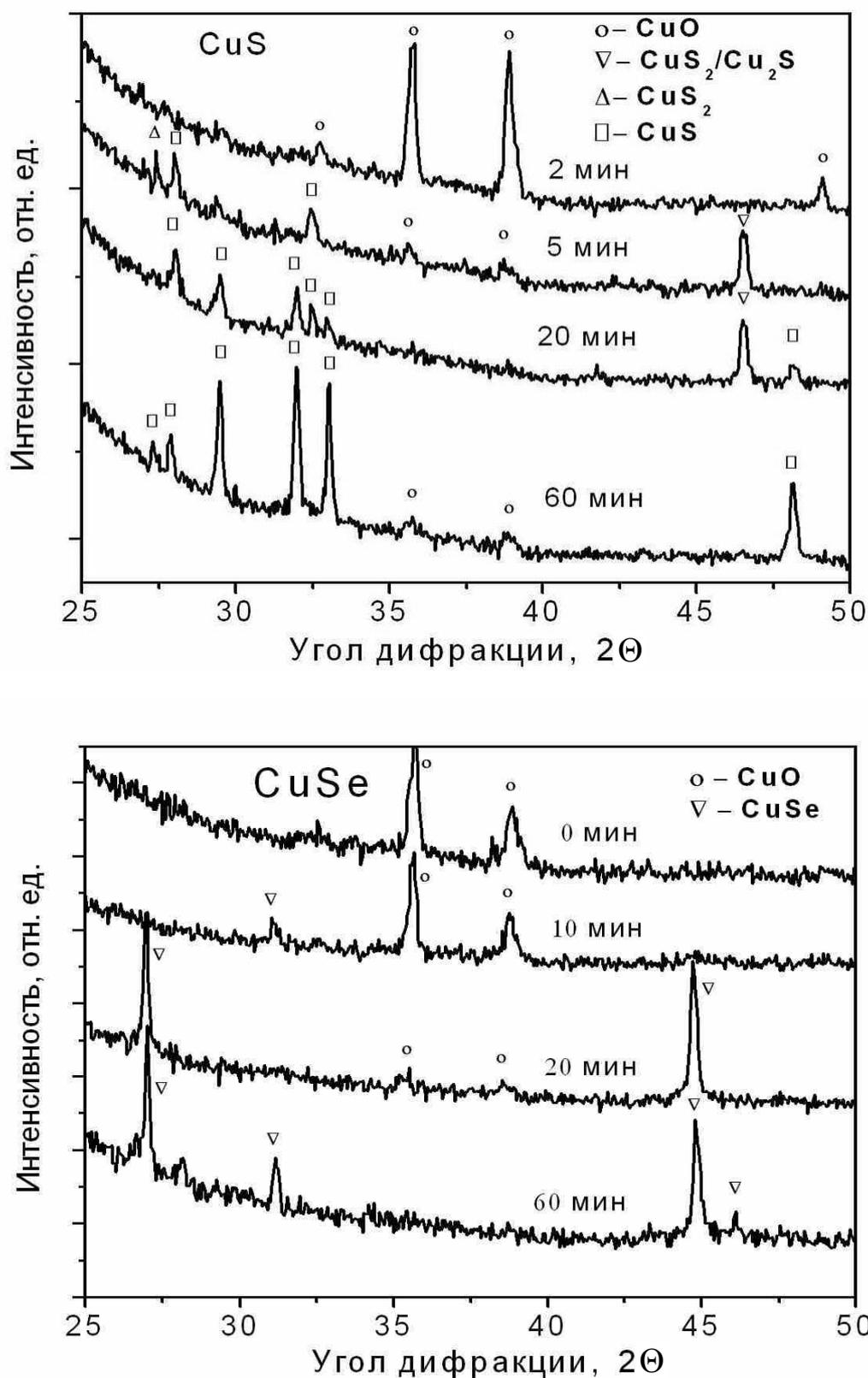


Рис. 2.16. Изменение в РФА-спектрах пленок, содержащих изначально частицы CuO в зависимости от времени термообработки в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) и парах Se ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ )

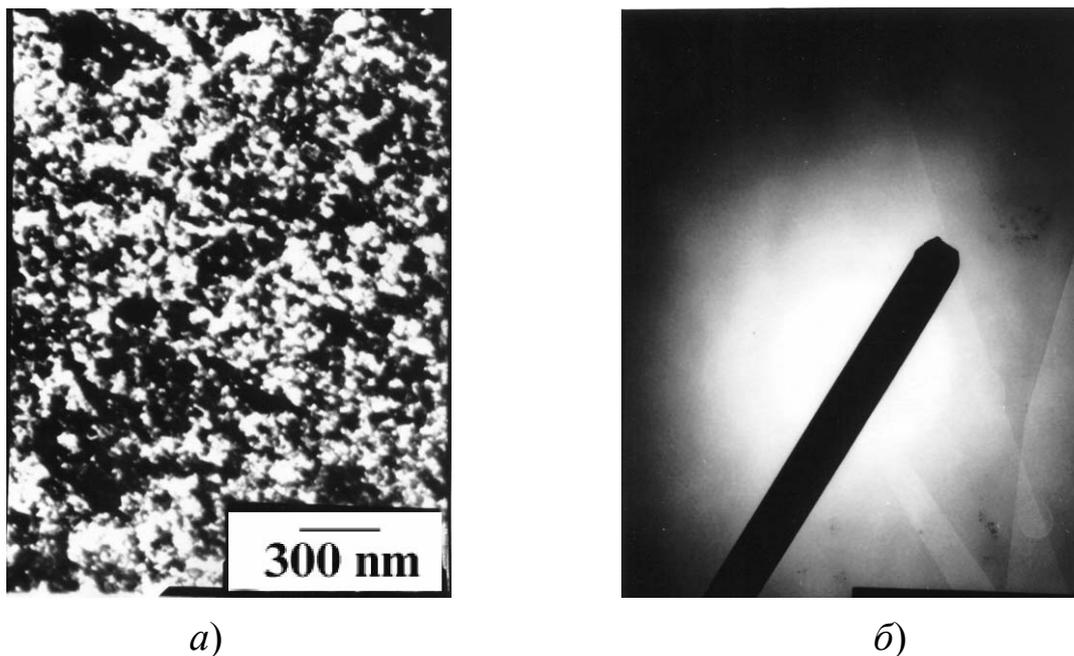


Рис. 2.17. ПЭМ-изображение (а) и гало-дифракции электронов (б) для ЗГП (энергия электронов – 100 кэВ), сформированной из ПОР, содержащего 30 % массовых долей соли нитрата меди и прошедшей термообработку в атмосфере  $H_2S$  (400 °С, 1ч)

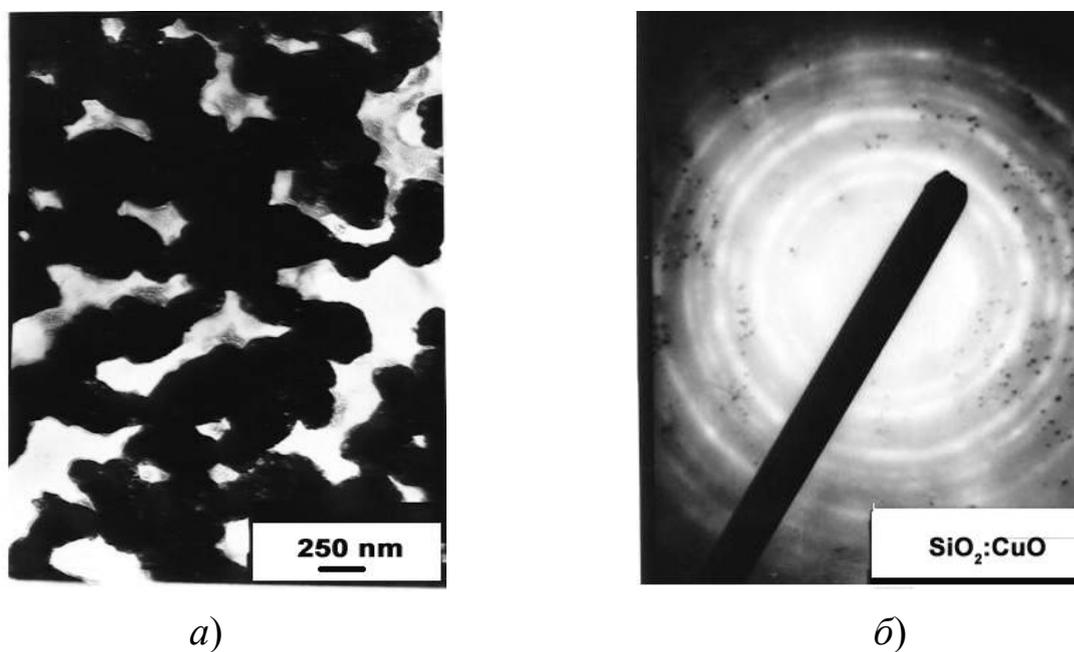


Рис. 2.18. ПЭМ-изображение пленки (а) и дифракции электронов (б) ЗГП (энергия электронов – 100 кэВ), сформированной из ПОР, содержащего 30 % массовых долей нитрата меди и отожженной при  $T = 900$  °С, 15 мин на воздухе (увеличение 60 000)

Концентрация частиц CuS оценивается как  $10^{13}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup>, однако частицы остаются изолированными, хотя по процентному содержанию превышают на 1–2 порядка количество частиц в монолитном стекле.

Концентрация частиц меди (после восстановительной обработки, содержащей оксид меди ЗГП) значительно меньше, что может быть вызвано их частичным разрушением при подготовке к исследованию методом ПЭМ (рис. 2.19).

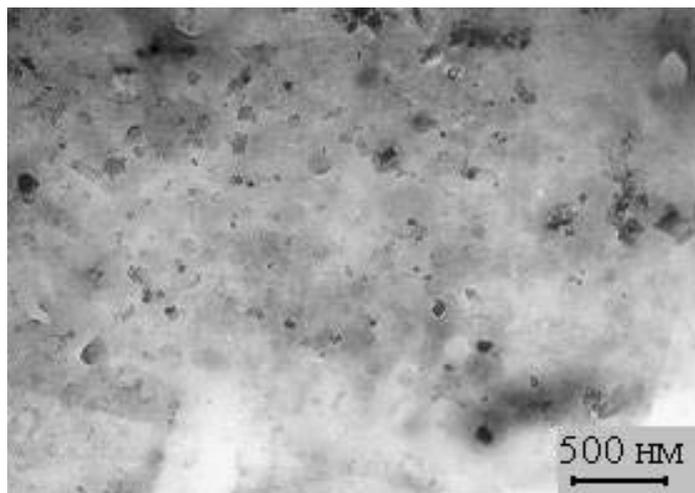
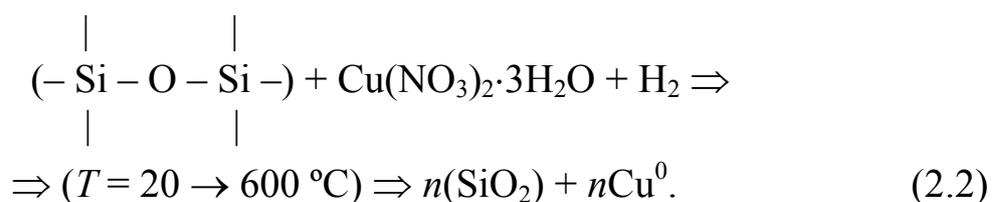


Рис. 2.19. ПЭМ-изображение поверхности ЗГП, полученной из золя, содержащего 20 % массовых долей нитрата меди, предварительно отожженной на воздухе ( $T = 900$  °С,  $\tau = 15$  мин), а затем в атмосфере водорода ( $T = 600$  °С,  $\tau = 1$  ч)

Механизм восстановления легирующей соли меди до состояния коллоидных металлических частиц происходит, скорее всего, по реакции типа:



Частицы наблюдаются как локальные образования со средним размером 20–40 нм, что может быть объяснено также «растравливанием» частиц от крупных агломератов, характерных для CuO (50–250 нм, рис. 2.18), до частиц восстановленной меди существенно меньших размеров. Неоднородность структуры ЗГП объясняется, вероятно, высокой исходной концентрацией фазы оксида меди.

Для анализа химического состава формируемых силикатных материалов применялись такие методы исследования, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и обратное Резерфордское рассеяние (ОРР) – рис. 2.20 и 2.21, соответственно [134]. В качестве

образцов брались пленки, нанесенные на полированные кремниевые подложки и прошедшие температурную обработку в контролируемой газовой атмосфере для получения соответствующего типа химических соединений меди. Начальная концентрация нитрата меди в ПОР составляла 30 % массовых долей.

На рис. 2.20 приведены РФЭС-спектры пленок для основного уровня меди  $2p_{3/2}$ , находящейся в различных химических состояниях: металл, оксид, сульфид и селенид. Видно, что в случае формирования Cu, CuO, CuS энергия связи соответствует величине 932,6 эВ, при этом на спектре для частиц сульфида меди наблюдается плечо, расположенное при 928,8 эВ. В случае формирования селенида меди энергия связи меди сдвигается в низкоэнергетическую область и составляет величину 932,3 эВ. Следует отметить, что, согласно литературным данным [135], для металлической меди характерная энергия связи уровня  $2p_{3/2}$  составляет 932,4 эВ, для CuO – 933,6 эВ. Различие в данных экспериментально полученных для наночастиц комплексов меди и известных для монокристаллических образцов такого же состава может быть объяснено эффектами переноса заряда внутри нанокристаллов, т. е. между поверхностными атомами, которые находятся в более окисленном состоянии вследствие непосредственного контакта с окружающей кремний кислородной матрицей. Значительное уширение пиков меди указывает на сложный стехиометрический состав формируемых соединений.

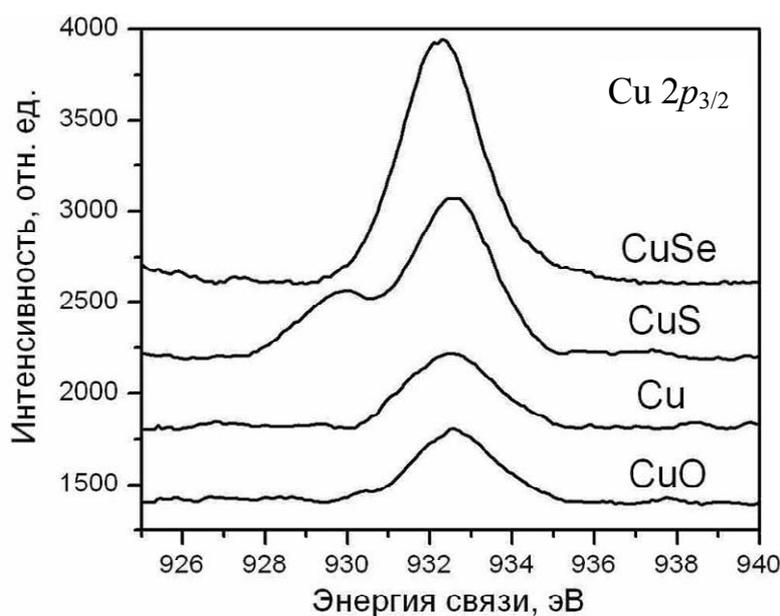


Рис. 2.20. РФЭС-спектры пленок, содержащих наночастицы меди указанного химического состава (концентрация нитрата меди в ПОР – 30 % массовых долей)

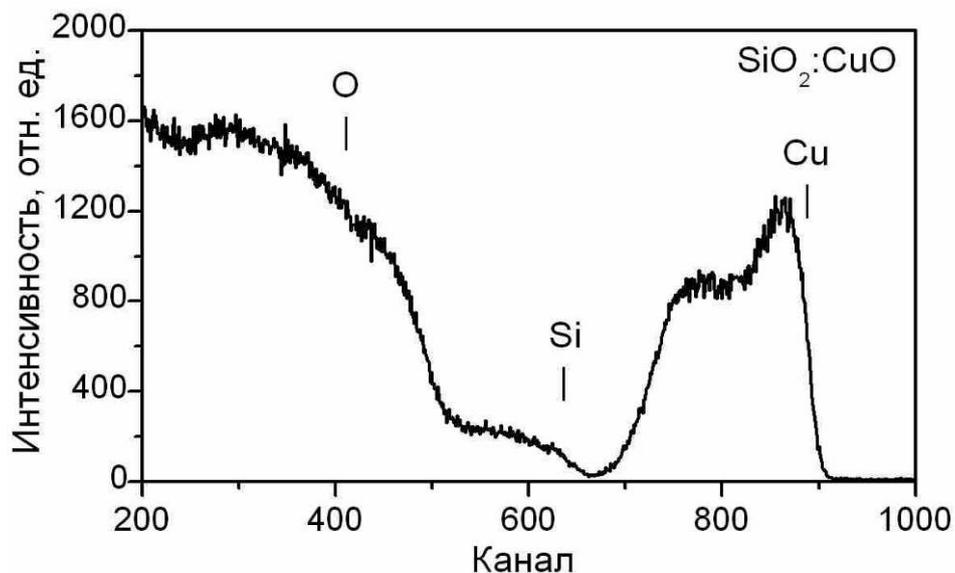
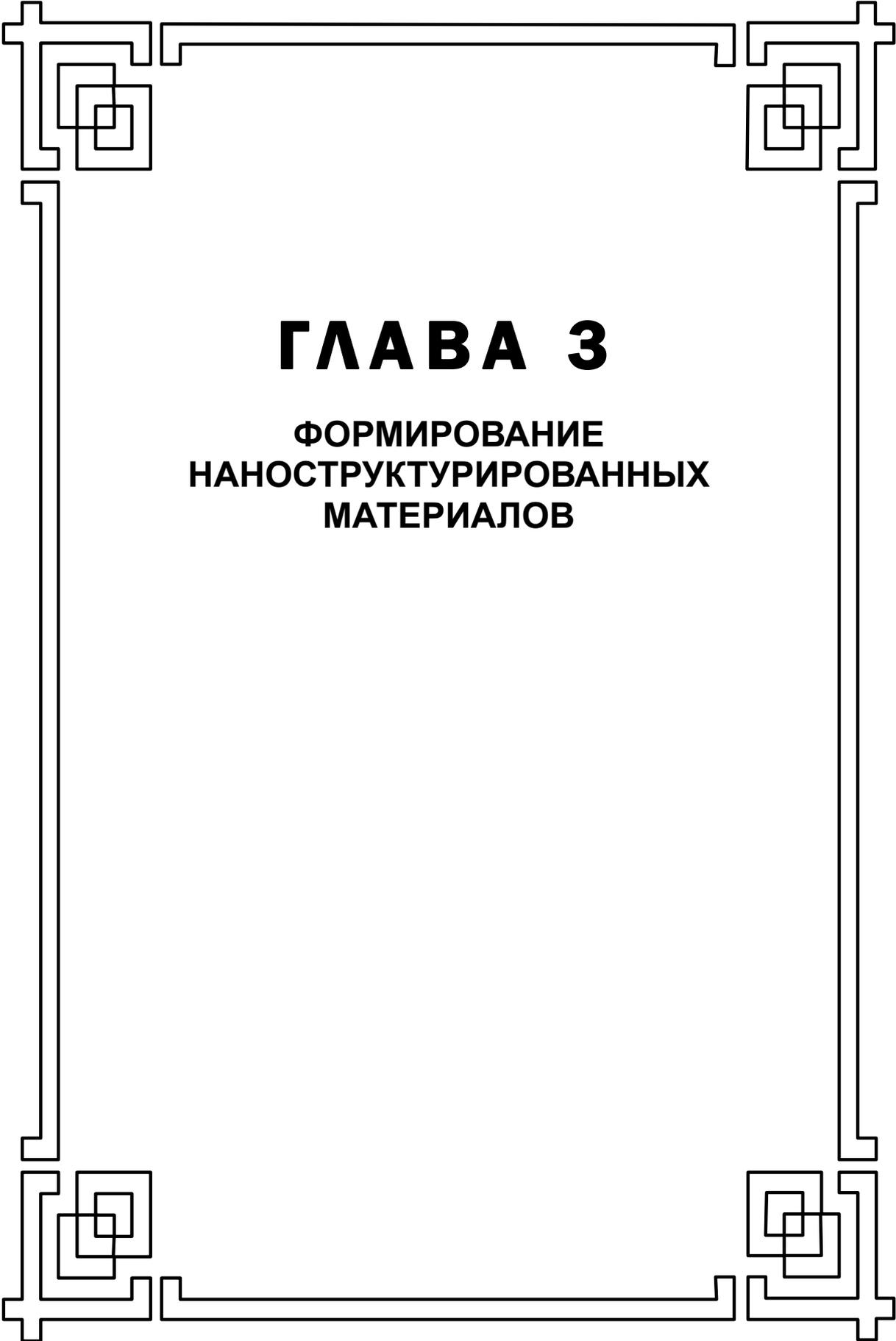


Рис. 2.21. ОРР-спектр гель-пленки, сформированной на кремниевой подложке из ПОР, содержащего 25 % массовых долей нитрата меди, путем отжига на воздухе при  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч

При анализе ЗГП методом ОРР использовался ускоритель Ван дер Графа (МГУ, г. Москва, измерения проводились В. Б. Прокопенко и В. С. Куликаускасом). Режим съемки: при нормальном падении ионов  ${}^4\text{He}^{++}$  с энергией 1,6 МэВ угол рассеяния составлял  $160^\circ$ . Было установлено, что отношение атомов меди к кремнию (Si/Cu) на поверхности покрытия составляет 0,3, а в глубине образца – 1,1 (рис. 2.21). Можно сделать предположение о том, что в случае формирования соединений меди в виде наночастиц оксидов, металла или халькогенидов будет наблюдаться схожая картина: наночастица, окруженная переходным слоем в виде оксидированного соединения соответствующего химического состава.



# **ГЛАВА 3**

**ФОРМИРОВАНИЕ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

### 3.1. Влияние кислоты гидролиза ТЭОС и марки аэросила на процесс регулирования внутренней структуры ксерогелей

Как отмечается в ряде источников [115], [137], нанотехнология представляет собой приоритетное направление развития науки на ближайший период времени (5–10 лет). Повышенный интерес к наноструктурированным материалам обусловлен, прежде всего, перспективами создавать функциональные объекты размером в несколько десятков нанометров. В этом случае открываются широкие возможности использования различных квантовых эффектов, что автоматически позволяет получать принципиально новые классы материалов и изделий, обладающих заданными электрическими, магнитными и оптическими свойствами [137], [138]. В нашем случае мы рассматривали возможность получения наноразмерных частиц переходных металлов (на примере соединений меди) в структуре диэлектрической матрицы гель-стекла (при частоте электромагнитного поля  $\nu = 10^2 \dots 10^6$  Гц удельная электрическая проводимость стекол, сформированных раствором золь-гель методом составляет  $\chi = 10^{11} \dots 10^8$  (Ом·м)<sup>-1</sup> [139]). Анализ расчетных формул [137] показал наличие обратной связи между положением резонансной частоты поглощения (для наночастиц металлов) и энергией связи экситона (для наночастиц полупроводниковых соединений) как с типом самих соединений, так и непосредственно со структурным состоянием наночастиц. Также было установлено [137], [138], что определяющую роль в формировании функциональных характеристик наноструктурированных композиционных материалов играет состояние поверхности раздела области «наноразмерная частица – основная матрица».

Известно [140]–[142], что золь-гель технология открывает широкие возможности для формирования как чистых силикатных золь-гель матриц, так и содержащих коллоидные частицы металлов и их неорганических соединений. Существуют две возможности получения ЗГС: на основе раствора поликремниевой кислоты или смеси поликремниевой кислоты с твердым наполнителем (аэросилом).

Для приготовления ксерогельных заготовок использовались аэросилы отечественного производства А-175, А-300, А-380 и немецкого Т-30. Их основные технические характеристики приведены в таблице 3.1. Водные дисперсии этих аэросилов смешивались с гидролизатом ТЭОС. Применялся кислотный механизм каталитического гидролиза

с использованием серной, соляной, азотной и уксусной кислот. Основной целью проводимого эксперимента являлось изучение возможности получения ксерогельной матрицы с максимсально однородной внутренней структурой.

Таблица 3.1

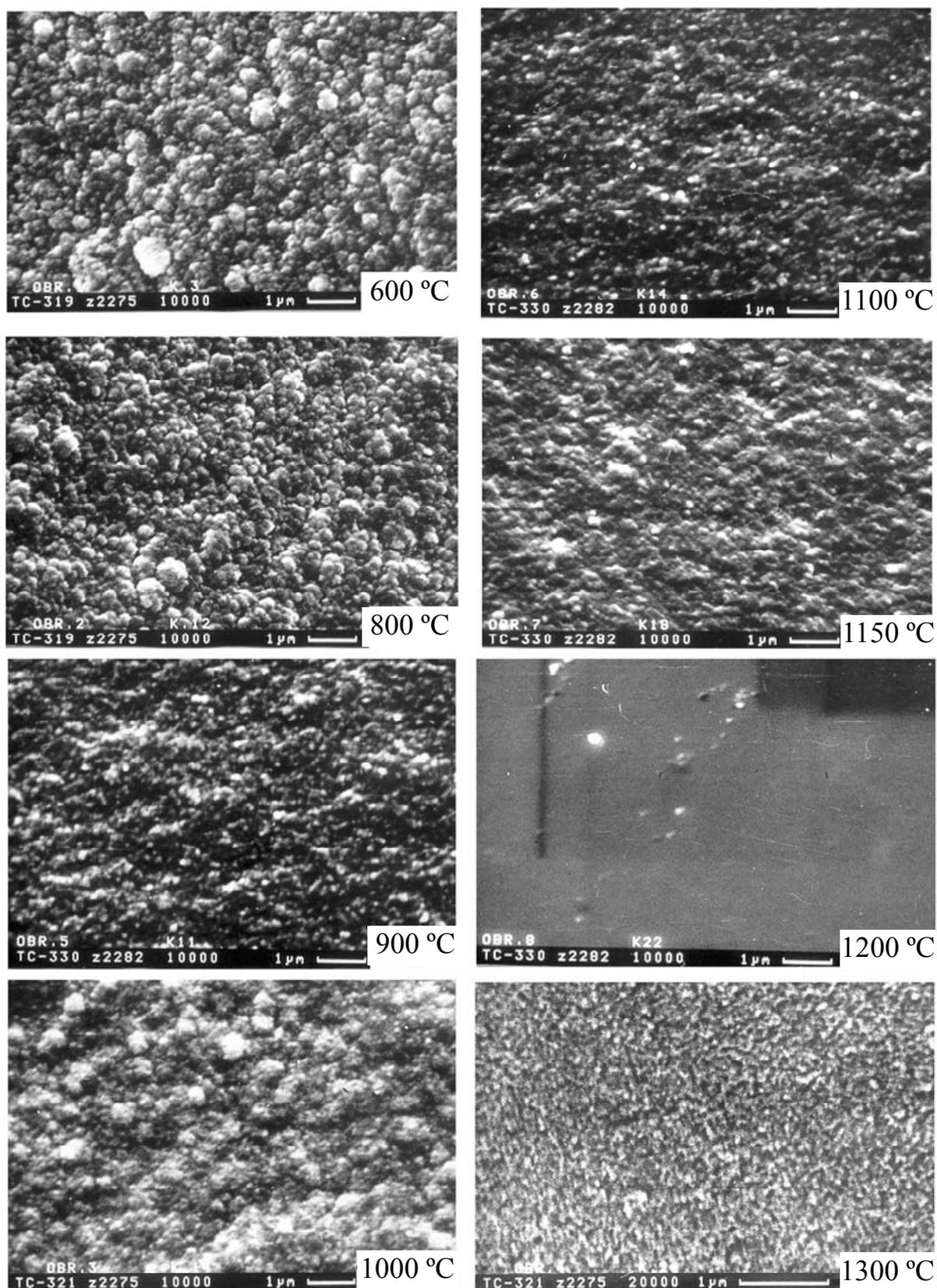
**Удельная поверхность и размер частиц указанных марок аэросила (для А-175, А-300 и А-380 согласно ГОСТ 14922-77)**

Марка аэросила	А-175	А-300	А-380	Т-30
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	175±25	300±30	380±30	300±30
Размер частиц, нм	10–40	5–20	5–15	7,0

Для получения данных об особенностях структурообразования сформированных ксерогельных заготовок, а также легированных ЗГС использовался комплекс различных экспериментальных методов исследования. Анализ топографии свежесколотой поверхности чистых ксерогельных заготовок, прошедших температурную обработку на воздухе при 600–1300 °С проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Методом ИК-спектроскопии (ИК-интерферометр Nicolet Protege 460) определялось изменение внутренней структуры чистых ксерогельных заготовок в зависимости от температурной обработки на воздухе. Порядок размерности и локализации наночастиц соединений меди в SiO<sub>2</sub>-матрице стекла оценивался методом просвечивающей электронной микроскопии (электронный микроскоп УЭМ-100ЛМ, измерения проводились В. С. Гуриным в НИИ ФХП).

Согласно данным, полученным авторами [143], [144] как в случае перехода аэрогель-стекло [143], так и для перехода гель-ксерогель-стекло [144] промежуточная структура силикатной матрицы обуславливается компонентами исходного золя. При кислотном гидролизе алкильных соединений кремния [121]–[146] формирование на основе такого золя монолитного гель-стекла наблюдается в диапазоне температур 1000–1050 °С. Изучение перехода ксерогель-стекло методом РЭМ показало, что начальная структура ксерогеля носит глобулярный характер. Такой характер морфологии структуры ксерогельных заготовок хорошо известен и описан в ряде работ [143]–[149]. Механизм образования таких фрактальных частиц зависит от рН среды и, например, в работе [147] показано, что глобулы представляют собой пористые образования с размером пор порядка 1–1,5 нм. В случае основ-

ного характера реакции катализа алкооксидов кремния размер образующихся сфероподобных частиц можно варьировать в пределах 7–80 нм с дисперсией размеров порядка 30 % [148]. Благодаря плотности упаковки частиц при гелировании такого золя, путем отжига сформированных на его основе ксерогелей при  $T = 1000$  °С возможно получение  $\text{SiO}_2$ -заготовок, представляющих собой кристобалическую, тридимитную или аморфную фазы кварца [148], что наблюдается для частиц порядка 50–80 нм. В работе [149] аналогичный результат по переходу ксерогеля, сформированного из золя, содержащего частицы  $d = 0,15$  мкм, в монолитное стекло получался при  $T = 1070$  °С. В нашем случае методом РЭМ изучалось температурное (600–1300 °С) преобразование структуры ксерогельных заготовок, сформированных на основе золя, содержащего как частицы аэросила ( $S_{\text{уд}} = 380$  м<sup>2</sup>/г,  $d = 10$ –20 нм), так и продукты кислотного гидролиза ТЭОС. Экспериментально было установлено [150], что для формирования гель-стекол, содержащих наночастицы  $\text{Cu}_x\text{Se}$  и обладающих оптимальными нелинейно-оптическими характеристиками необходимо использовать ксерогельные заготовки, отожженные при 800–900 °С. На рис. 3.1 представлены микрофотографии свежесколотой поверхности ксерогелей ( $T = 600$ –1150 °С) и стекол ( $T = 1200$ –1300 °С). Ранее [151], для подобных ксерогелей, отожженных при  $T = 650$  °С, было установлено бимодальное распределение пористости с максимумами на 2,5 и 25 нм. На микрофотографии поверхности ксерогеля, отожженного при 600 °С видно, что внутренняя структура ксерогеля построена из агломератов глобул размером 50–100 нм. При увеличении температуры отжига до 800 °С наблюдается существенное уменьшение количества крупных агломератов частиц. Топография поверхности ксерогеля становится более однородной, сохраняется четкое разделение между отдельными сферолитическими образованиями и хаотически сформированным между ними пространством, состоящим из трехмерных  $\text{SiO}_2$ -цепочек. Экспериментально было установлено, что плотность ксерогеля при этом увеличивается с 0,79 до 0,84 г/см<sup>3</sup>, а удельная поверхность сохраняется в пределах 300 м<sup>2</sup>/г (по данным адсорбции азота). Дальнейшее повышение температуры (900–1150 °С) показывает (рис. 3.1), что в этом интервале происходит нарастающее уплотнение внутренней структуры  $\text{SiO}_2$ -матрицы с переходом в монолитное ЗГС при  $T = 1200$  °С. Повышение температуры обработки до 1300 °С вызывает частичное вспенивание стекла из-за большого содержания ОН-групп ( $\text{ppm} > 1000$  и рассчитывался согласно методике, описанной в [5]).



*Рис. 3.1.* Микрофотографии свежесколотой поверхности чистых ксерогельных заготовок, отожженных на воздухе при указанных температурах в течение 1 ч

Сравнение полученных данных с результатами работ [69]–[71] и [148], [149] показывает, что в нашем случае температура обработки  $T_{\text{обр}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  является «критической точкой», при которой осуществляется переход ксерогельной матрицы из стабильного высокопористого состояния с развитой системой открытых пор в равновесное состояние со структурой, близкой к структуре плавленного кварца (рентгеноаморфное состояние) [152], [153]. При этом температура стеклования  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  обусловлена, как и в работе [148], большим размером глобулярных образований.

Проводился также стереологический анализ морфологии поверхности ксерогельных заготовок на автоматическом анализаторе изображения «Mini-Magiscan» (фирма «Jouze Loebel», Англия) с использованием программы «Genias 26» (измерения проводились Л. В. Судник, ГНУ «Институт порошковой металлургии ИАНБ»). Обобщенные данные приведены в виде диаграмм на рис. 3.2. Определение пористости и размера пор представленного на исследование образца включает следующие этапы: калибровка изображения, фиксация изображения, сегментирование, выбор проведения необходимых измерений. В качестве основных геометрических характеристик были выбраны: длина, ширина, средний габарит. В данном случае обсчет размера частиц, составляющих поверхность ксерогелей проводился с фотографий, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа «Cam Scan» (Англия) при увеличении 20 000 крат.

Увеличение при съемке выбиралось в зависимости от того, как хорошо были видны объекты в том или ином образце или участке образца. Обработка результатов анализа изображения проводилась по программе «Results», которая давала возможность статистического анализа результатов по любому из заданных измерений.

Были получены данные статистики по длине, ширине и среднему размеру, а также гистограммы распределения порошков по всем выбранным параметрам. Видно (рис. 3.2), что использование серной кислоты в качестве катализатора реакций гидролиза ТЭОС и ее влияние на последующую поликонденсацию структурных единиц  $\text{SiO}_2$  позволяет получать ксерогельные матрицы с внутренней структурой, состоящей из глобул с выраженным максимумом дисперсии их размеров в области 100–150 нм. Это связано с тем обстоятельством, что процесс гидролиза ТЭОС имеет кислотный характер и зависит от водородного показателя pH, который наиболее высок у серной кислоты (при изначально равном молярном количестве вводимых кислот). Последующая поликонденсация золя в результате его нейтрализации также связана с присутствием кислот в слабосвязанном состоянии (образование водных растворов солей аммония).

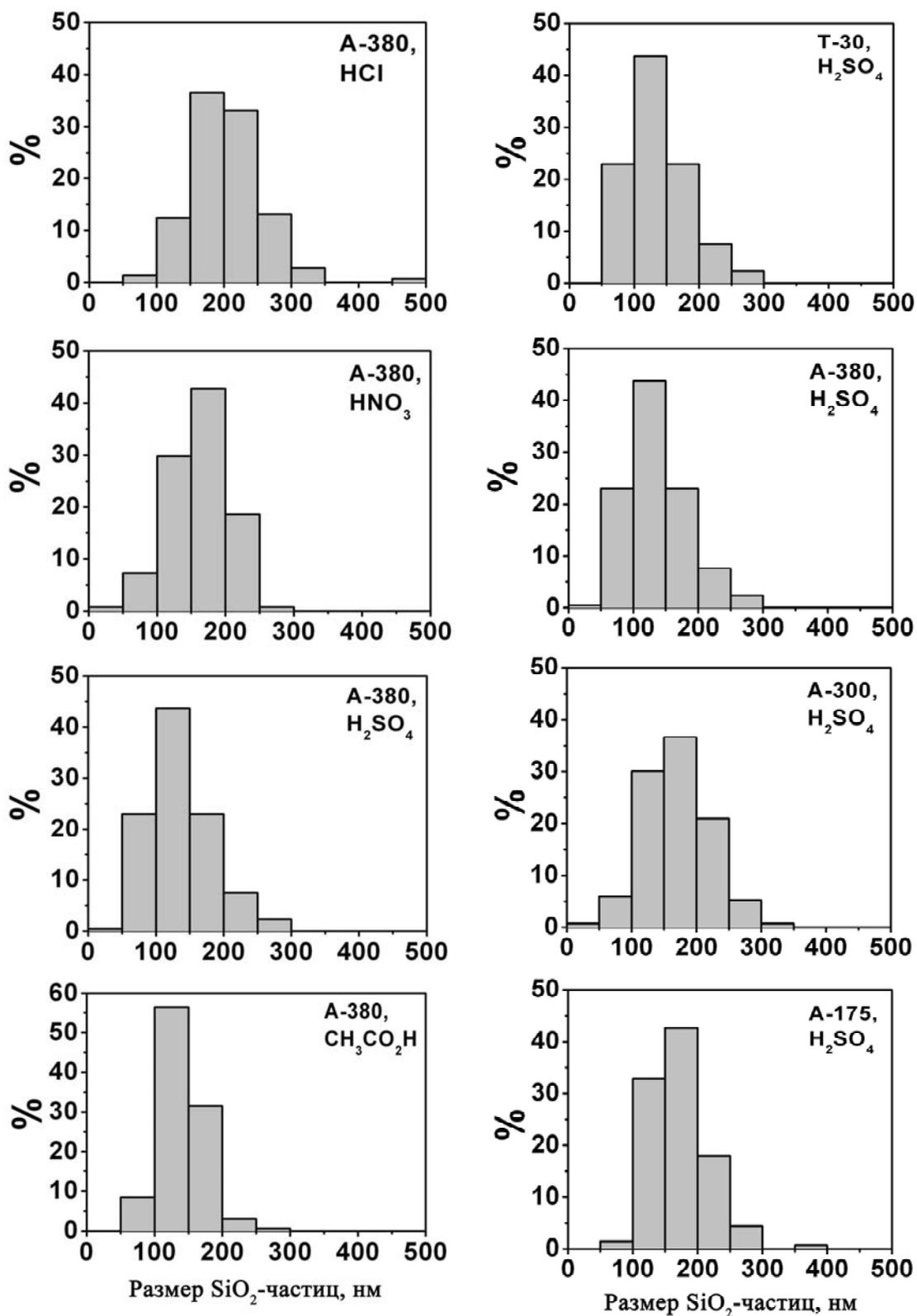


Рис. 3.2. Дисперсия размеров частиц, составляющих свежесколотую поверхность образцов ксерогелей, прошедших температурную обработку на воздухе при  $T = 600$  °С (1 ч) – для указанных типов аэросила и кислот гидролиза ТЭОС

Это вызывает обратные реакции деполимеризации, что обуславливает разрушение («травление») внутренней структуры ксерогеля с образованием разветвленного трехмерного  $\text{SiO}_2$ -каркаса. На рис. 3.3 приведены РЭМ-изображения свежесколотой поверхности чистых ксерогельных матриц, отожженных при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 1 ч. Наблюдается упорядоченная структура, состоящая из глобулярных образований, которая сохраняется по всей глубине ксерогеля и имеет схожую текстуру и топологию поверхности независимо от типа кислоты гидролиза и марки использованного аэросила. Имеет место выраженное формирование доминирующей дисперсии размеров глобул: при общем разбросе размеров частиц в интервале  $d = 0\text{--}500$  нм заметно образование узкого распределения основной концентрации частиц в интервале  $d_{\text{max}} = 100\text{--}200$  нм (70–80 % от общего количества). Это обусловлено тем, что матрица ксерогеля состоит из сферических образований, представляющих собой агломераты первичных частиц, из которых состоит аэросил. Так, при использовании аэросила марок А-380 и Т-30, имеющих размер первичных частиц 5–15 и 7–10 нм, соответственно, при прочих равных условиях получения ксерогеля, наблюдается практически идентичная дисперсия размеров составляющих их частиц (рис. 3.2).

Максимум (порядка 43 %) приходится на частицы размером 100–150 нм. В этом случае можно сделать вывод о том, что составляющие каркас ксерогеля глобулы состоят примерно из 10–15 первичных частиц. При использовании аэросилов с более широким распределением размера первичных частиц (для А-300 – 5–20 нм, А-175 – 10–40 нм) наблюдаются два выраженных максимума дисперсии размеров частиц, находящихся в интервале 100–200 нм. Для аэросила А-300 в области 100–150 нм максимум составляет порядка 30 %, а для А-175 – 33 %. В области 150–200 нм максимум дисперсии размеров частиц находится около 37 % и 43 %, соответственно. Это говорит о том, что в исходном аэросиле (марок А-300 и А-175) частицы разного размера представлены примерно в одинаковой концентрации, что и вызывает появление наблюдаемых максимумов дисперсии размеров соответствующей интенсивности.

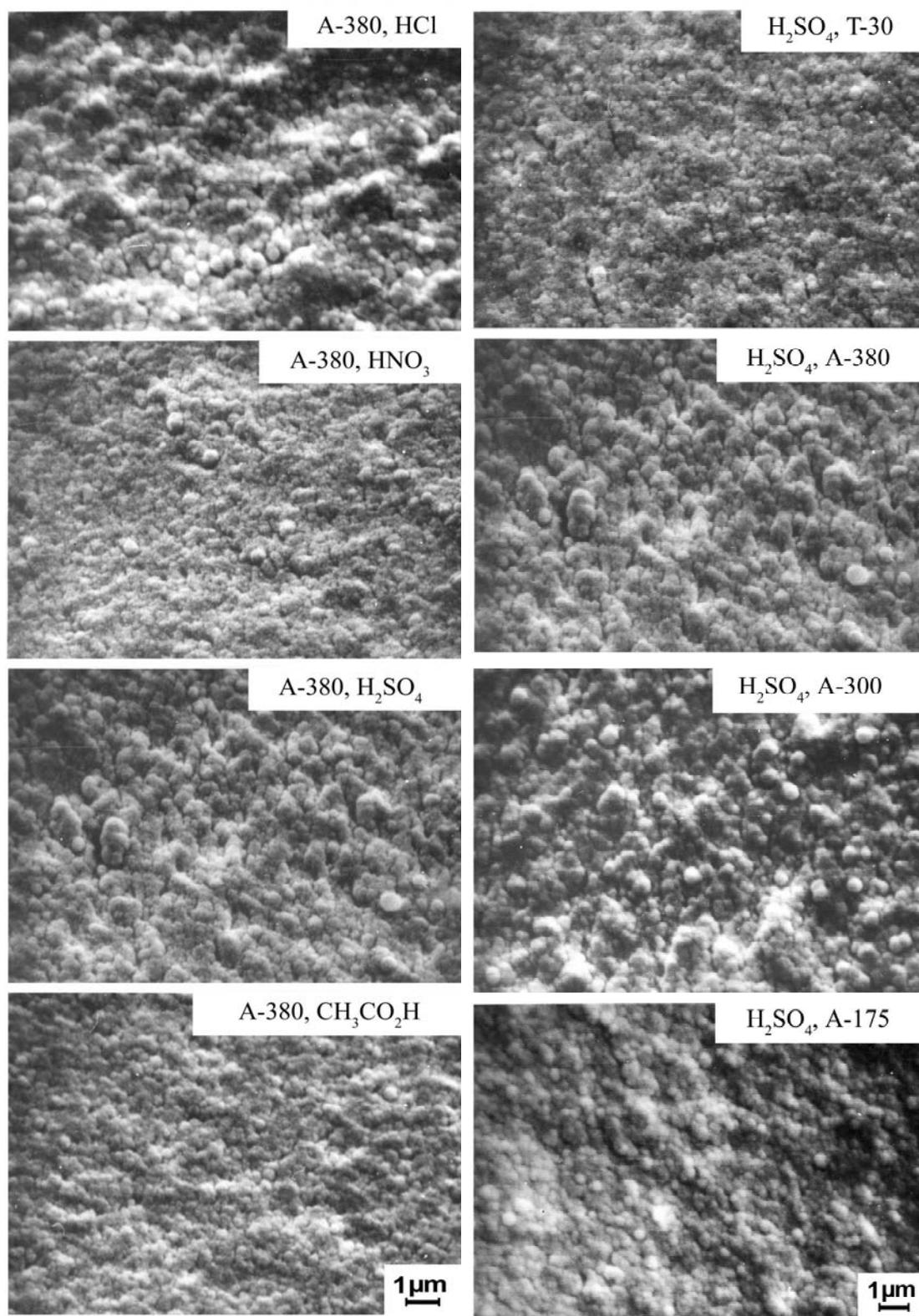


Рис. 3.3. Морфология свежесколотой поверхности образцов ксерогелей, прошедших температурную обработку на воздухе при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 ч) – для указанных типов аэросила и кислот гидролиза ТЭОС, полученная методом РЭМ

Регулирование размеров глобул, составляющих скелет ксерогеля, также возможно путем использования различных типов кислот гидролиза ТЭОС (рис. 3.2). В этом случае «сборка»  $\text{SiO}_2$ -каркаса (для данных составов золя) зависит от таких факторов, как время гелирования золя и активность кислоты гидролиза ТЭОС. Наиболее очевидно это проявляется в случае использования уксусной кислоты. Являясь слабой органической кислотой, она позволяет увеличить время агломерирования первичных частиц в глобулы, что дает возможность образовывать наиболее упорядоченный каркас ксерогеля. Так, при использовании аэросила марки А-380 максимум глобулярных частиц в интервале размеров 100–150 нм составляет порядка 56 % от их общего количества.

ИК-спектры чистых ксерогельных заготовок, полученных с использованием различных типов кислоты гидролиза и марок аэросилов, и прошедших температурную обработку при 800 °С на воздухе приводятся на рис. 3.4 (измерения проводились Г. А. Жавнерко, ГНУ «Институт химии новых материалов НАНБ»). Видно, что тип катализатора и марка аэросила не влияет на особенности формирования внутренней структуры  $\text{SiO}_2$ -каркаса. Ряд авторов [152], [154], проводивших исследования в этом направлении, установили, что тип катализатора является фактором, определяющим в основном пористость формируемых ксерогелей. Было показано [142], что для аэросилов и силикагелей различных видов именно в районе температур 1000 К происходит самопроизвольный переход системы в стеклообразное состояние с энтропией меньшей, чем у кристалла кварца. В нашем случае кремний-кислородный каркас ксерогеля представляет собой комбинацию из наночастиц аэросила со средним диаметром глобул порядка 10–20 нм и продуктов полимеризации кремниевой кислоты, полученной в результате гидролиза ТЭОС. В таких системах при  $T = 700\text{--}800$  °С происходит полное смыкание (Si, O)-цепочек между первичными глобулами с образованием мостиковых Si–O–Si связей [140]. Исходя из приводимых ИК-спектров (рис. 3.4), можно предположить, что структурообразование основной матрицы и механизмы схлопывания системы открытых пор при переходе от ксерогеля к монолитному гель-стеклу являются процессами, не оказывающими взаимного влияния при приведенных температурах обработки (800 °С, 1 ч) на состояние границы раздела между глобулами и микрополостями  $\text{SiO}_2$ -скелета в целом. Методом ИК-спектроскопии изучался характер формирования силикатной структуры ксерогелей, полученных из золя на основе гидролизата ТЭОС HCl и водной дисперсии А-380 в зависимости от времени температурной обработки на воздухе (рис. 3.5).

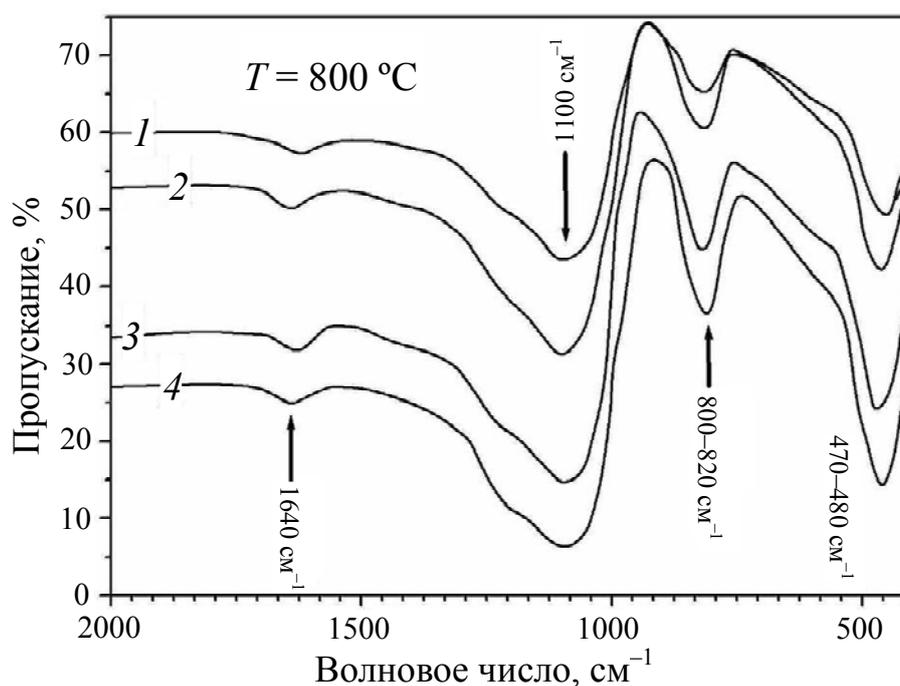


Рис. 3.4. ИК-спектры чистых ксерогельных матриц, прошедших температурную обработку на воздухе при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч: 1 – использовался аэросил А-175 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве катализатора; 2 – использовался аэросил А-175 и  $\text{HCl}$  в качестве катализатора; 3 – использовался аэросил А-300 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве катализатора; 4 – использовался аэросил А-300 и  $\text{HCl}$  в качестве катализатора

Видно, что структура ксерогелей, а в дальнейшем и стекла (при увеличении  $T_{\text{отж}}$  до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), имеет изначально аморфное строение, что обусловлено беспорядочным характером образования ксерогельного  $\text{SiO}_2$ -каркаса. Уменьшение межатомного расстояния  $\leftarrow\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\rightarrow$  связей, как результата температурной усадки ксерогеля, вызывает коротковолновое смещение соответствующих деформационных колебаний с широким максимумом в районе  $800\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ , с переходом в максимуме на  $810\text{ cm}^{-1}$  (соответствующим колебаниям свободных  $\text{SiOH}$  групп) [155], [156], что обусловлено образованием трехмерной структуры монолитного ГС с образованием мостиковых кислородных связей [157].

Пики поглощения валентных и деформационных колебаний, находящийся в области  $1100$  и  $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  соответственно [155]–[157], показывают, что  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  связи несколько разупорядочены, что вызывает низкочастотное смещение соответствующих колебательных мод для образцов, отожженных при  $T = 600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Уменьшение протяженности мостиковых связей кремния с кислородом и исчезновение подвижности  $\text{SiO}_2$ -каркаса при  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  обуславливает смещение пиков валентных и деформационных колебаний к час-

тотам, характерным для плавленого кварца ( $1120$  и  $480$   $\text{см}^{-1}$ , соответственно [157]). Все пики поглощения сильно уширены, что связано с процессами высокотемпературной деполимеризации и образованием немостиковых связей Si–O. Анализ Si–O колебаний кремний-кислородного каркаса ксерогелей ( $T = 600$ – $1000$   $^{\circ}\text{C}$ ) и монолитного стекла ( $T = 1200$   $^{\circ}\text{C}$ ) показал отсутствие значительных изменений интенсивности и ширины пика в области обертоновых частот ( $1640$   $\text{см}^{-1}$ ) [140]. Для всех образцов максимум находится в области  $1635$   $\text{см}^{-1}$ , что может быть обусловлено наложением  $\delta$ -колебаний свободной молекулярной воды ( $1630$   $\text{см}^{-1}$ ) [140]. Такой результат показывает, что колебания в этой области определяются уже сформировавшейся структурой первичных глобулярных частиц  $\text{SiO}_2$  (10–20 нм), определяющихся типом твердого наполнителя исходного золя (аэросилом).

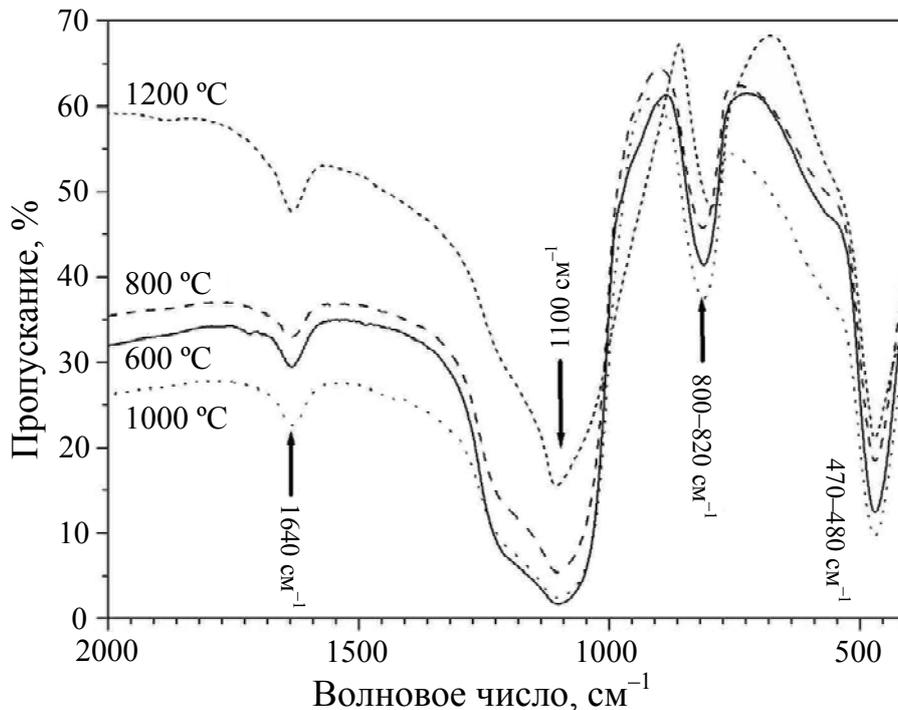


Рис. 3.5. ИК-спектры чистых ксерогельных матриц, прошедших температурную обработку на воздухе при  $T = 600$ – $1200$   $^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч

### 3.2. Получение наночастиц металлов и полупроводников в кварцевых золь-гель стеклах при переходе «ксерогель – золь-гель стекло»

Получение частиц оксидов меди в силикатных стеклах и пленках хорошо известно и представлено в ряде работ [65], [74]–[88]. Формирование наночастиц меди обусловлено процессом стимулированной температурной миграции соединений как восстановленной, так и оксидированной меди с последующей хаотической конденсацией указанного типа соединений в наноразмерные частицы. В нашем случае, для наночастиц оксидов меди (рис. 3.6), формируемых в структуре кварцевого ЗГС, происходит не только миграция оксидированных наночастиц по системе открытых пор  $\text{SiO}_2$ -каркаса ксерогеля, но и растворение легирующих добавок в структуре основной матрицы.

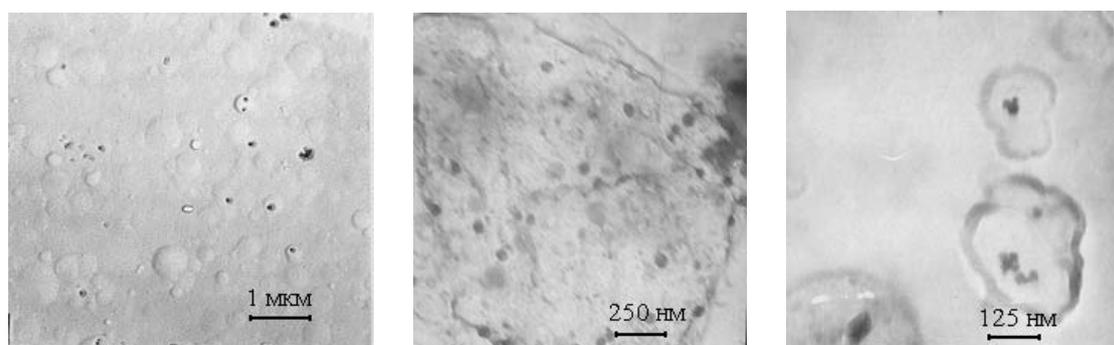


Рис. 3.6. Микрофотографии частиц оксида меди в кварцевом ЗГС ( $T_{\text{спек}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Такой процесс хорошо известен [45] и приводит к тому, что высокой концентрации наночастиц состава  $\text{Cu}_x\text{O}$  в монолитных гель-стеклах, формируемых путем спекания на воздухе легированных солями меди ксерогелей, не наблюдается (рис. 3.6).

В случае спекания (или предварительной обработки) в атмосфере водорода легированных солями меди ксерогельных заготовок, имеет место формирование коллоидных частиц металлической меди или наночастиц халькогенидов меди (рис. 3.7). Как в случае спекания на воздухе предварительно обработанного в атмосфере водорода ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч), легированного нитратом меди ксерогеля (рис. 3.7, а) до состояния монолитного стекла, так и в случае спекания легированного нитратом меди ксерогеля в атмосфере водорода также до состояния монолитного стекла (рис. 3.7, б), наблюдается образование сферообразных наночастиц, имеющих узкое распределение по размеру. В первом случае порядка 100 нм, а во втором – порядка 50 нм. Поскольку ксерогель

представляет собой  $\text{SiO}_2$ -матрицу, имеющую систему открытых пор, то в этом случае при спекании образцов на воздухе, по-видимому, происходит окисление частиц восстановленной меди, приводящее к появлению на их поверхности оксидного слоя. Это вызывает увеличение их объема, которое наблюдается на приводимых микрофотографиях (рис. 3.7, *a*).

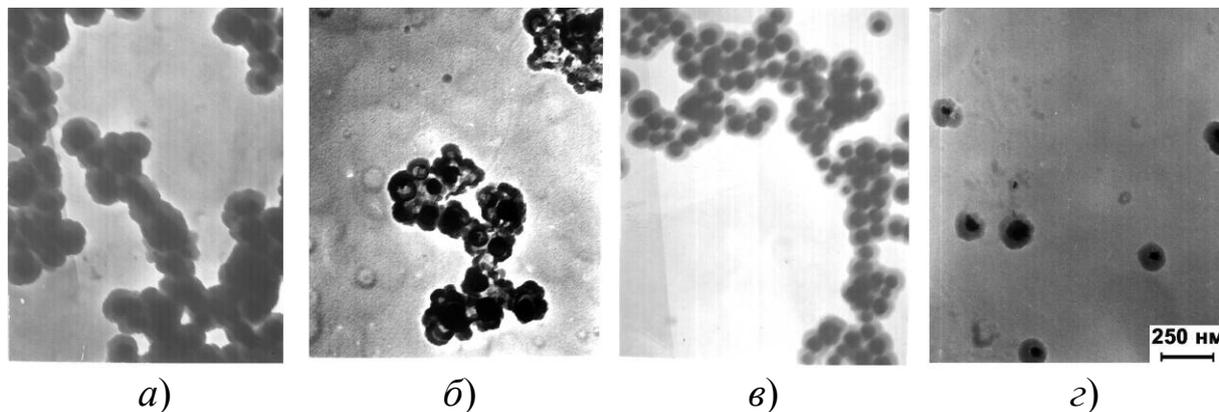


Рис. 3.7. ПЭМ-микрофотографии наночастиц соединений меди, полученных в гель-стекле, сформированном на основе ксерогеля, отожженного при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (1 ч) и пропитанного в растворе нитрата меди концентрацией 3 ммоль/л (*a*, *в*, *г*) и 1 ммоль/л (*б*):  
*a* – обработка ксерогеля в  $\text{H}_2$  ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) и спекание до стекла на воздухе; *б* – спекание ксерогеля в  $\text{H}_2$  до состояния монолитного стекла; *в* – обработка ксерогеля в водороде ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч), парах  $\text{H}_2\text{S}$  ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) и спекание до стекла в ампуле; *г* – обработка ксерогеля в  $\text{H}_2$  ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч) и спекание до стекла в ампуле в парах Se

При формировании халькогенидов меди на основе ксерогеля, содержащего частицы восстановленной меди, в случае получения соединений типа  $\text{Cu}_x\text{S}$  также наблюдается рост формируемых наночастиц вследствие окисления поверхностного слоя данного типа полупроводникового соединения (рис. 3.7, *в*). Оптимальным представляется вариант получения селенидов меди ( $\text{Cu}_x\text{Se}$  – рис. 3.7, *г*). В этом случае при спекании ксерогеля, содержащего восстановленные частицы меди, до состояния монолитного стекла в парах селена образующаяся полупроводниковая фаза переходит сначала в расплавленное состояние (для  $\text{Cu}_2\text{Se}$   $T_{\text{пл}} = 1113\text{ }^\circ\text{C}$  [158], [159]), а затем конденсируется при охлаждении стекла в наноразмерные сферообразные частицы. Минимальные начальные размеры наночастиц в этом случае будут определяться размерами частиц восстановленной меди, формируемых на этапе предварительной обработки легированного ксерогеля в атмосфере водорода ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч).

При введении в силикатную матрицу соединений типа  $Me_xO_y$  в местах их дислокаций происходит взаимодействие окислов металлов с кремний-кислородным каркасом. При этом необходимо учитывать стеклообразующие свойства легирующих элементов.

Эта способность напрямую связана со структурой электронных оболочек: когда взаимодействующие атомы имеют во внешней электронной оболочке  $p$ -электроны. Так, наиболее благоприятным является наличие 4-х  $p$ -электронов ( $s^2p^4$ ), что свойственно элементам VI группы: O, S, Se, Te. Такие элементы образуют стекла с элементами IV группы (куда входит Si –  $s^2p^2$  оболочка). Результатом процесса взаимодействия легирующих добавок с  $SiO_2$ -матрицей является образование силикатных агломератов с размерами и структурой, зависящими от условий получения стекла [45], [160], [161]. По существу, малые частицы возникают в большинстве химических реакций, протекающих с выпадением твердой фазы. С использованием золь-гель технологии были получены ксерогели, содержащие частицы сульфида и селенида меди. Спекание таких пористых  $SiO_2$ -матриц до монолитного стекла, в контролируемых газовых атмосферах приводило к образованию различной структуры формируемых наночастиц. Особенности встраивания полупроводниковых частиц в  $SiO_2$ -матрицу были изучены с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), который проводился доктором Шикхин Вонг (Shixin Wang, Мичиганский университет, США) (рис. 3.8–3.9).

Методом ПЭМ ВР было обнаружено, что селениды меди в силикатной золь-гель матрице формируются в виде конгломератов частиц с размерами от 10 нм. По данным ПЭМ ВР в ЗГС были обнаружены также агрегаты полупроводниковых частиц радиусом  $5 \pm 3$  нм, и при этом, около 10 % частиц имели существенно больший размер – до 50 нм. Концентрация этих частиц оценивается порядка  $10^{13}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup> (рис. 3.8–3.9) [162], [163], [164].

Видно, что на границе раздела «частица- $SiO_2$ -матрица» формируется переходной слой, состоящий, предположительно, из окисленных частиц селенида меди. На микрофотографиях заметно, что частицы имеют вид кристаллитов. Для частиц сульфида меди в гель-стекле матрицу можно характеризовать как практически не содержащую кристаллических наночастиц CuS. Образование наноразмерных кристаллитов наблюдается очень редко и по этой причине они не приводятся в виде микрофотографий. Это можно объяснить особенностями режима формирования наночастиц CuS (спекание ксерогеля до монолита на воздухе), что приводит к их окислению и, как следствие, частичной деструкции.

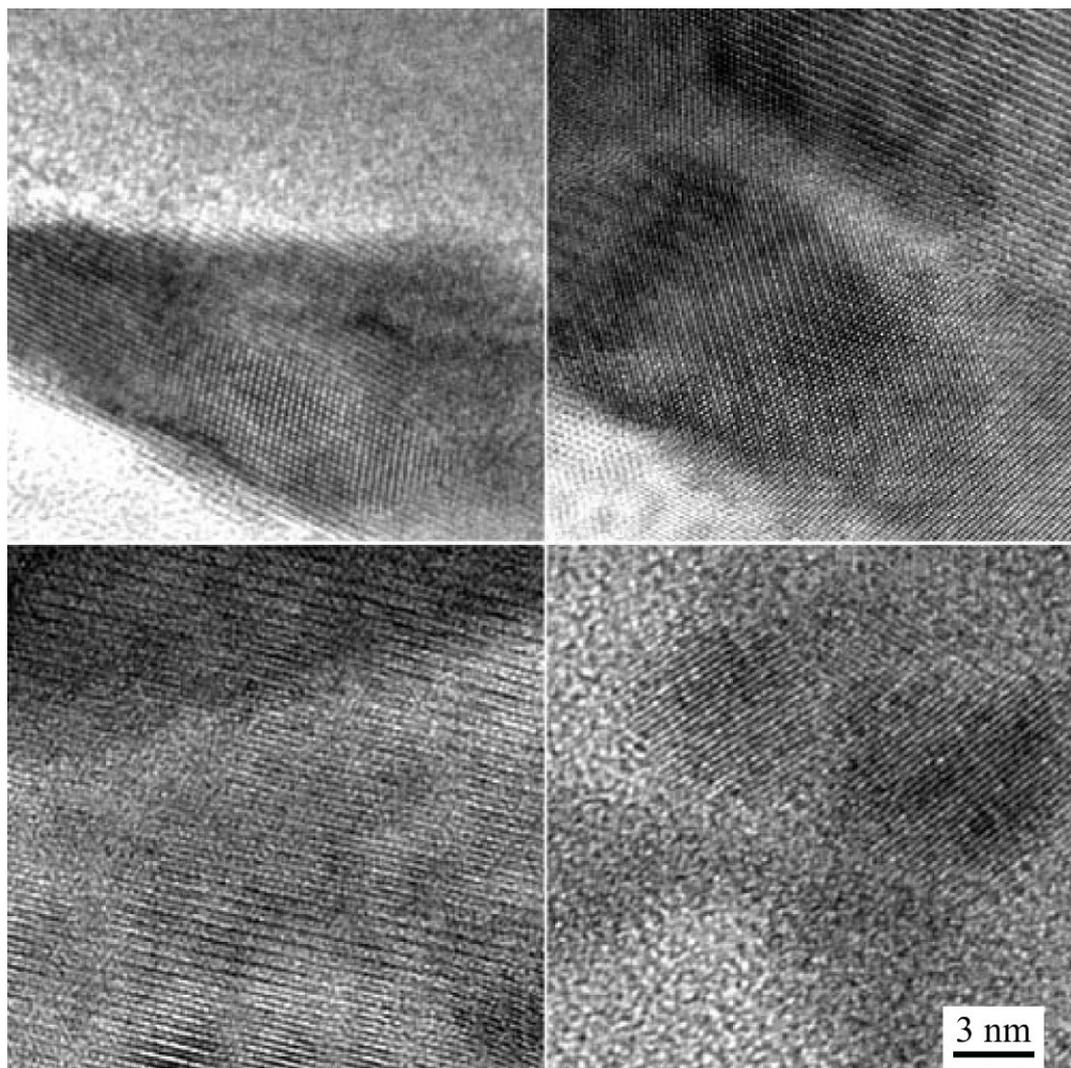


Рис. 3.8. Микрофотографии наночастиц селенида меди ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), сформированных в структуре гель-стеклол, полученные методом ПЭМ ВР (при формировании стекла  $P_{\text{Se}} = 1$  атм.)

Величина межплоскостного расстояния наблюдаемых кристаллических образований на рис. 3.9 составляет  $\approx 0,3$  нм и позволяет утверждать, что в матрице золь-гель стекла имеет место формирование селенида меди химического типа  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [163], [164].

Для восстановленной меди имеет место образование коллоидных металлических частиц размером 5–65 нм (рис. 3.10–3.11) [136], [165]. Измерения (рис. 3.10) проводились доктором Шикхин Вонг (Shixin Wang, Мичиганский университет, США – две верхние микрофотографии) и О. А. Ещенко (отделение экспериментальной физики, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина – две нижние микрофотографии). В сводной таблице 3.2 приводятся данные среднего размера сформированных частиц для различных ти-

пов наноразмерных фаз в сформированном золь-гель стекле. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ (РЭМ) показывают, что на основе  $\text{SiO}_2$ -матрицы ксерогеля в структуре золь-гель стекла возможно получение наноразмерных соединений переходных металлов, типа  $\text{Cu}^0$ ;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_x\text{Se}$  (рис. 3.11).

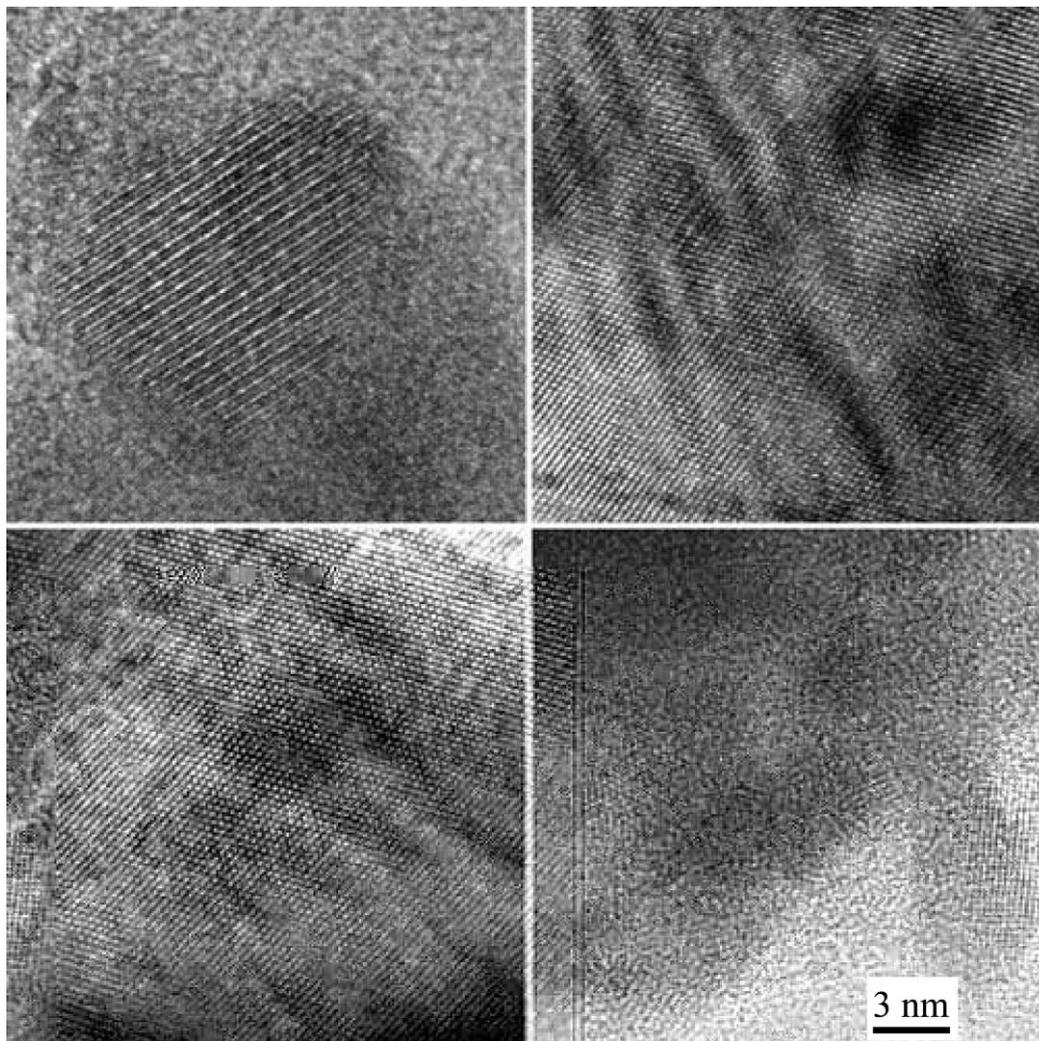


Рис. 3.9. Микрофотографии наночастиц селенида меди ( $\text{Cu}_x\text{Se}$ ), сформированных в структуре ЗГС, полученные методом ПЭМ ВР (при формировании стекла  $P_{\text{Se}} = 0,5$  атм.)

Отличительной особенностью сформированных наночастиц халькогенидов меди является как высокая дисперсия размеров частиц (5–150 нм), так и их практически правильная сферообразная форма. Первый факт указывают на то, что частицы формируются еще до образования монолитного золь-гель стекла однородно по всему объему ксерогеля (это определяет их высокую дисперсию размеров), а сферическая форма получается, вероятно, в результате конденсации частиц из

жидкого состояния в замкнутом объеме  $\text{SiO}_2$ -скелета стекла (кварцевая матрица является химически инертной для селенидов меди, а температура плавления указанного типа химических соединений, в частности  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , составляет порядка  $1113\text{ }^\circ\text{C}$  [158], [159]).

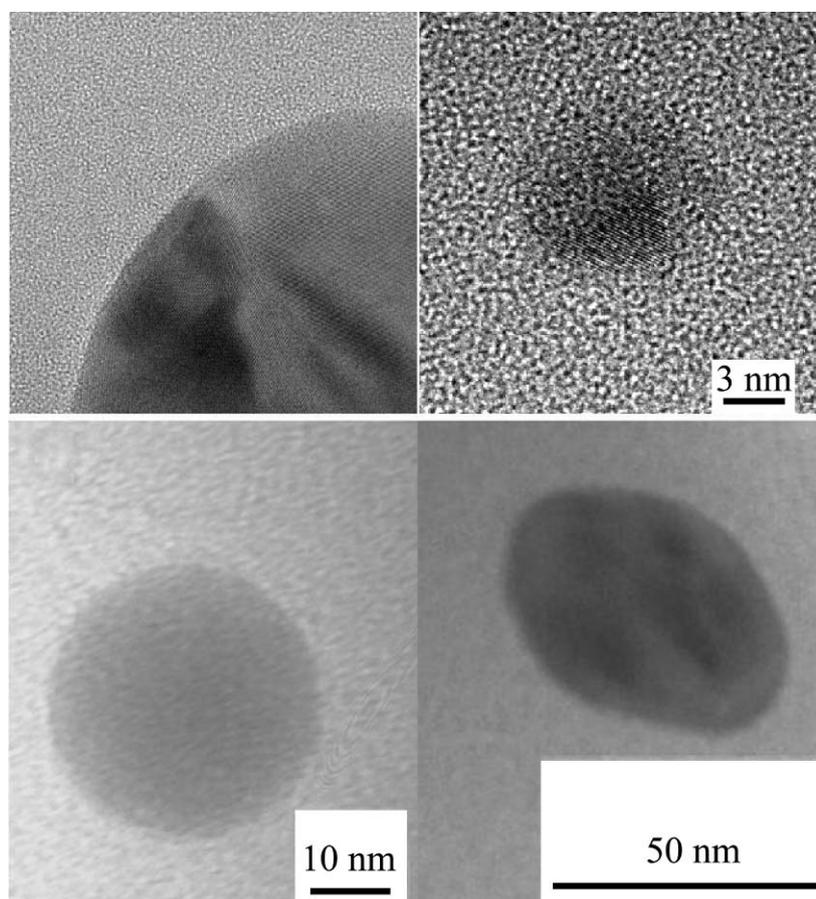


Рис. 3.10. Микрофотографии наночастиц восстановленной меди ( $\text{Cu}^0$ ), сформированных в структуре ЗГС, полученные методом ПЭМ ВР

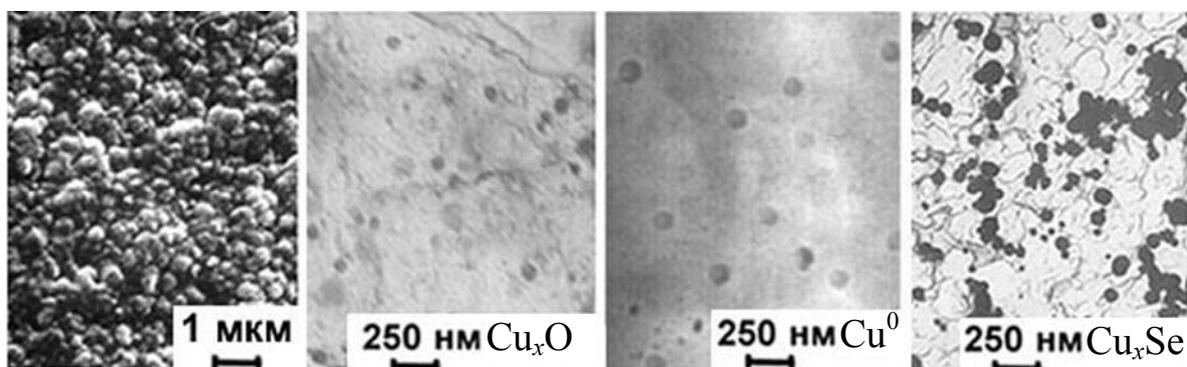


Рис. 3.11. Микрофотографии ксерогельной заготовки (слева,  $T_{\text{отж}} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) и наночастиц указанных соединений меди, полученные методом РЭМ и ПЭМ, соответственно

Таблица 3.2

**Усредненный размер наночастиц соединений меди,  
формируемых в матрице золь-гель стекла**

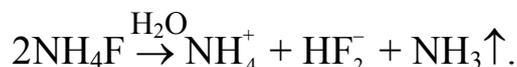
Тип наноразмерной фазы в стекле	Средний размер частиц, нм
$\text{Cu}^0$	20–50
$\text{Cu}_x\text{S}$	30–100
$\text{Cu}_x\text{Se}$	20–80

Таким образом, было установлено, что путем регулирования режимов формирования наноразмерных полупроводниковых частиц халькогенидов меди возможно контролировать их размеры и структурное состояние в монолитных золь-гель стеклах.

### 3.3. Субмикронные сферообразные порошки сложного состава

Сферические частицы силикатов в виде малоагломерированных порошков были получены с использованием системы  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 - \text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O} - i\text{Pr}$ . Оптимальным соотношением при синтезе нелегированных и активированных ионами РЗЭ кремнеземных порошков было выбрано следующее: 50 мл ТЭОС; 29 мл 10 % ГМТА; 0,2 мл  $\text{NH}_4\text{F}$  (40%-ный раствор); 70 мл  $i\text{Pr}$ . Для легирования использовали водный раствор нитрата эрбия ( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Известно [20], что фторид аммония в водном растворе гидролизуетс с выделением газообразного аммиака, который, растворяясь в воде, создает щелочную среду, благоприятную для формирования сферических частиц  $\text{SiO}_2$ :

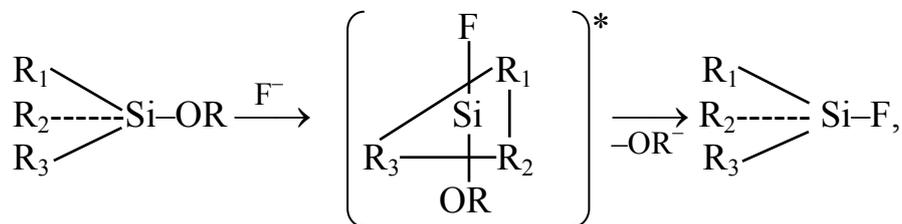


Гексаметилентетрамин (ГМТА) в водном растворе также гидролизуетс с выделением аммиака и создает рН 10–11 ед.

Общая схема процесса золь-гель синтеза ультрадисперсных порошков, диоксида кремния, легированных ионами  $\text{Er}^{3+}$ , приведена на рис. 3.12.

Гидролиз ТЭОС осуществляли в среде изопропилового спирта при больших разбавлениях, что приводит к синтезу сферических частиц диоксида кремния. Наличие в системе ионов  $\text{F}^-$  способствует процессу поликонденсации, ввиду того, что ионы фтора повышают координационное число кремния от 4 до 5, тем самым увеличивая рых-

лость структуры, как и в случае ионов  $\text{OH}^-$ , а реакция замещения групп  $\text{OR}$  в кремний-органических соединениях протекает по механизму формирования промежуточных активированных комплексов\*



способствующих образованию более реакционных (электрофильных) частиц кремния, которые могут быстрее реагировать с добавочными силанольными группами, приводя к увеличению скорости полимеризации. Кроме того, введение ионов  $\text{F}^-$  уменьшает содержание воды в ксерогелях, делая поверхность пор в них «гидрофобной», что уменьшает вспенивание и пузырение стекла при его дальнейшей термической обработке.

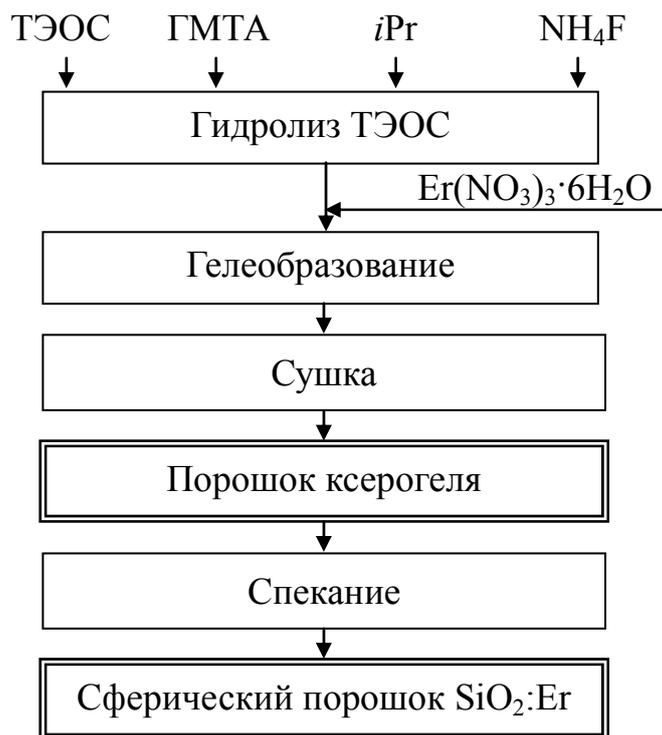


Рис. 3.12. Схема процесса золь-гель синтеза ультрадисперсного порошка  $\text{SiO}_2:\text{Er}$

Процесс формирования сферических гель-частиц происходит в течение 30–40 мин при интенсивном перемешивании раствора с помощью механической мешалки.

Легирующий компонент – соль редкоземельного элемента ( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) вводится в твердом состоянии в золь после прохождения реакции гидролиза ТЭОС. В связи с наличием небольшой концентрации гидроксил-ионов в золе, введение нитрата эрбия не оказывает существенного влияния на pH среды и не приводит к выпадению осадка гидроокиси эрбия – процесс идет по «мягкому варианту».

Сушку порошка осуществляли в сушильном шкафу во фторопластовом контейнере при повышении температуры от 60 до 100 °С в течение 36 ч. Спекание порошка до состояния стекла осуществляли при температуре 1200 °С в воздушной атмосфере по определенной программе.

При нагреве порошка до 600 °С продолжают процессы перестройки кремнеземной сетки, удаляется свободная вода с поверхности пор, выгорает органика, происходит сублимация  $\text{NH}_4\text{F}$ . Суммарный объем пор растет, появляются поры промежуточного размера, несколько расширяются существовавшие поры за счет удаления с их поверхности жидкостей и фторида аммония. Процесс поликонденсации внутри цементирующей фазы продолжается, на поверхность межпоровых перегородок «выдавливаются» гидроксильные группы и фтор, а внутреннее пространство цементирующей фазы все больше становится беспористым за счет уплотнения скелета геля.

При дальнейшем росте температуры (до 800 °С) начинается процесс коллапсирования структуры – уменьшение общего объема ксерогеля по механизму вязкого течения [21]. Удельная поверхность пор уменьшается, суммарный объем пор падает за счет снижения общего числа микро- и мезопор. Цементирующая фаза, состоящая из гидроксильных частиц кремнезема и фтора, обладающая большей удельной поверхностью и большей поверхностной энергией начинает «течь», увлекая за собой каркас из плотных агрегатов  $\text{SiO}_2$ , что способствует формированию вторичной глобулярной структуры.

При подъеме температуры до 1100 °С ксерогель становится практически беспористым, а суммарный объем пор резко падает. Гидроксильные группы и фтор входят в состав стеклофазы.

При температуре 1200 °С и изотермической выдержке около 2-х ч происходит полное коллапсирование пористой структуры, образуется прозрачный стеклоподобный материал, состоящий из частиц сферической формы.

Микрофотографии порошкообразного материала подтверждают наличие сферических частиц, между которыми находится некоторая доля несферических пылевидных образований (рис. 3.13).

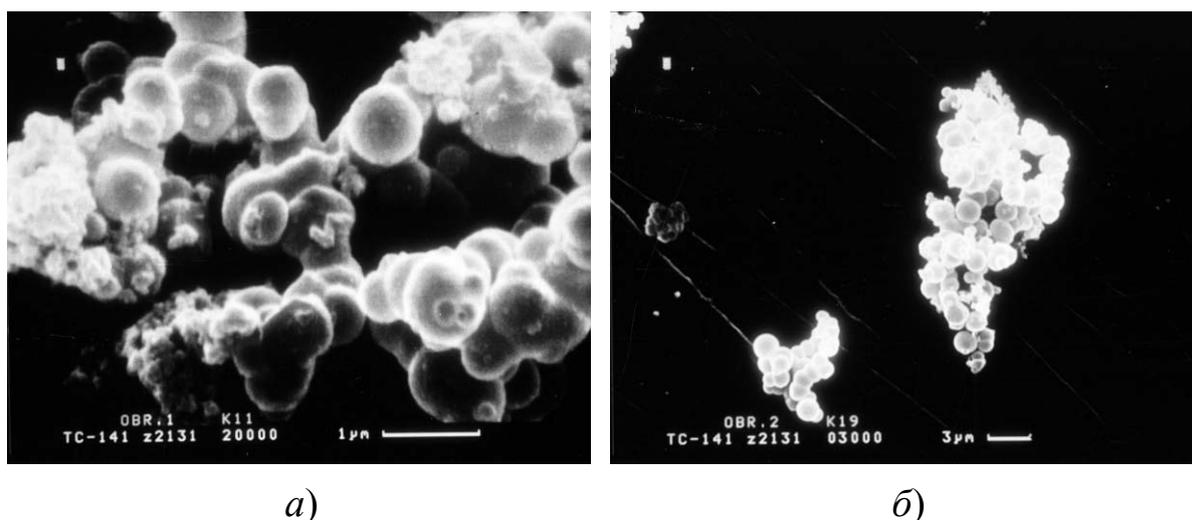


Рис. 3.13. Микрофотографии порошкообразного диоксида кремния:  
 а – смесь сферических и несферических структур;  
 б – слабоагломерированные ультрадисперсные частицы

### 3.4. Синтез оксифторидной стеклокерамики с применением аэросилов, модифицированных редкоземельными элементами

Золь-гель стекла являются перспективными матрицами для формирования наноразмерных оптических композитов (наноструктурной стеклокерамики) с нелинейными характеристиками, квантоворазмерными эффектами и улучшенными люминесцентными свойствами, применение которых в оптоэлектронике, фотонике и волоконной оптике открывает новые горизонты создания уникальных информационных систем, а также лазерных сред с перестраиваемыми характеристиками в широком диапазоне частот [1]–[4].

Известно, что введение малых количеств ионов фтора может в значительной степени влиять на оптические свойства стеклянных матриц, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), при этом в объеме стекла формируются оксифториды и фториды лантаноидов [5].

Оксифторидные стеклокерамики удачно сочетают в себе повышенную люминесцентную эффективность кристаллов фторида РЗЭ с химической стабильностью оксидных стекол [4], [6].

Твердотельные лазеры на основе эрбий-содержащих активных сред с диодной накачкой являются перспективными источниками когерентного излучения в условно безопасном для глаз спектральном диапазоне 1,5–1,6 мкм [7]. Для их успешного применения в дальнометрии, лазерной локации необходимы активные материалы, обладающие улучшенными оптическими и термомеханическими свойст-

вами по сравнению с существующими в настоящее время, в частности с фосфатными стеклами [8]. Возможными путями решения данной задачи являются: выращивание новых лазерных кристаллов, легированных эрбием и иттербием, а также усовершенствование золь-гель технологии изготовления термостойких эрбий-содержащих кварцевых лазерных стекол [9]–[10].

Наиболее приемлемым методом синтеза кварцевых стёкол, допированных соединениями редкоземельных элементов (РЗЭ), является золь-гель технология, позволяющая получать стёкла и нанокомпозиты оптического качества при сравнительно низких температурах (<1200 °С). При этом общей проблемой материалов, синтезированных золь-гель методом, является самопроизвольная кластеризация соединений РЗЭ в процессе синтеза, приводящая к концентрационному тушению их люминесценции [1]. Существует несколько подходов к решению задачи равномерного распределения ионов РЗЭ в объеме стекла. Наиболее простым является способ, при котором соединения РЗЭ формируются в матрице SiO<sub>2</sub> в виде фторидов или оксифторидов, либо вводятся в составе устойчивых комплексов с органическими и фосфатными лигандами. В этом случае равномерность распределения ионов РЗЭ в объеме материала достигается за счет химического связывания органического и неорганического компонентов системы между собой ещё на стадии процесса гелеобразования, а окружение центрального иона комплекса фосфатными лигандами позволяет избежать нежелательной их кластеризации [11].

Образцы кварцевого гель-стекла, легированного церием, были получены по золь-гель процессу, включающему следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O–HCl во фторопластовом реакторе с лопастной мешалкой в течение 30–40 мин до получения золя (мольное соотношение компонентов 1:16:0,01), добавление в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) с удельной поверхностью 175 м<sup>2</sup>/г и его механическое диспергирование (УЗ-активация); введение хлорида церия семиводного в форме твердой соли и ее тщательное растворение при перемешивании в течение 30 мин; центробежная сепарация твердых частиц и примесей при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течение 60 мин; нейтрализация золь-коллоидной системы до рН = 6,5–7 путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин; литье жидкого шликера в квадратные или круглые контейнеры из гидрофобного материала; гелеобразование в течение 20–30 мин в герметично закрытых контейнерах; созревание гелей в паро-воздушной атмосфере; сушка гелей в термощкафу в специальном контейнере при температуре

около 60 °С в течение 2–5 сут в зависимости от геометрических размеров геля; спекание ксерогелей в муфельной печи на воздухе по программе при выдержке при температурах 1150–1200 °С в течение 1,5–2 ч (технологическая схема приведена на рис. 3.14).

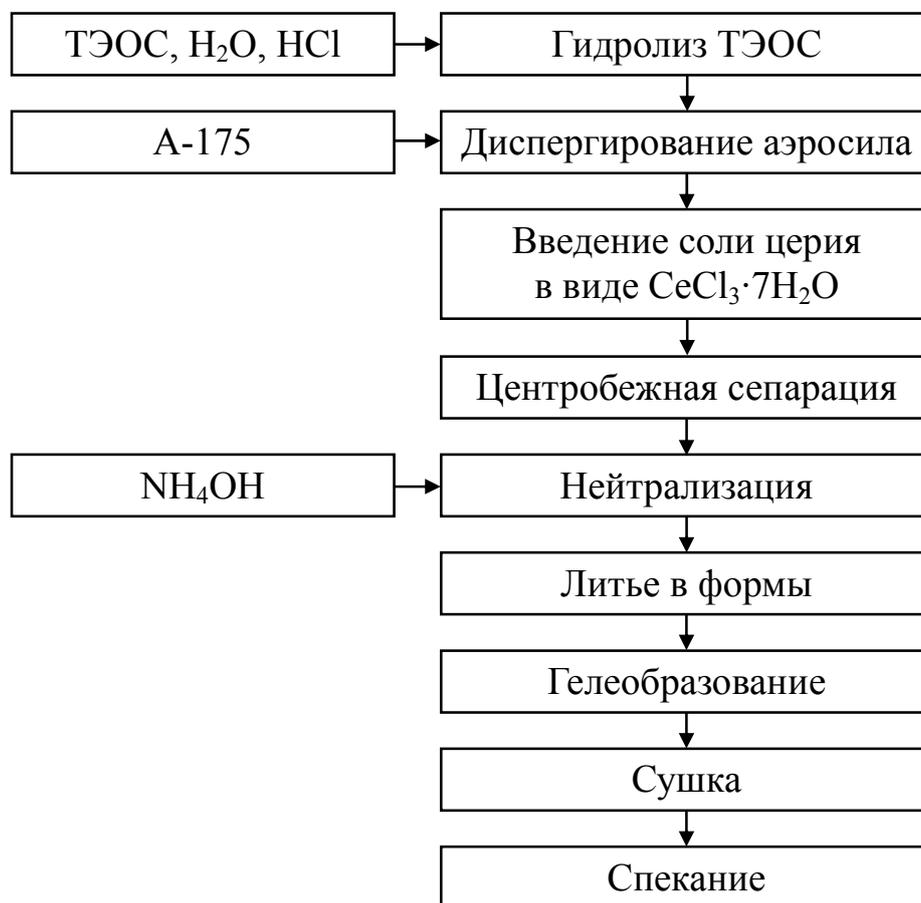


Рис. 3.14. Технологическая схема получения кварцевого гель-стекла, легированного ионами церия

Особенность процесса сушки состояла в предотвращении растрескивания и коробления гелей больших размеров. Это достигалось специальной конструкцией контейнера для сушки, в котором точно регулировалась скорость удаления влаги и предотвращалось накопление механических напряжений. Выход ксерогелей без трещин и деформаций составлял около 100 %.

Термообработку ксерогелей проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере по следующей программе: подъем температуры до 120 °С в течение 1 ч, выдержка 2 ч для удаления свободной воды; подъем температуры до 250 °С в течение 1 ч, выдержка 2 ч для удаления адсорбированной воды; подъем температуры до 600 °С в течение 2 ч, выдержка 2 ч для выгорания органических загрязнений; подъем температуры до 1000 °С, выдержка в течение 2 ч для удаления хлорида аммо-

ния; подъем температуры до 1150–1200 °С и выдержка в течение 1,5–2 ч до состояния прозрачного монолитного беспористого стекла.

Другой вариант введения легирующей примеси в состав стекла – пропитка стабилизированного чистого ксерогеля раствором соли церия – имеет значительные ограничения по верхнему пределу концентрации добавки (максимум без фазового разделения – 0,5 %), а также по степени однородности распределения ионов церия в массе заготовки.

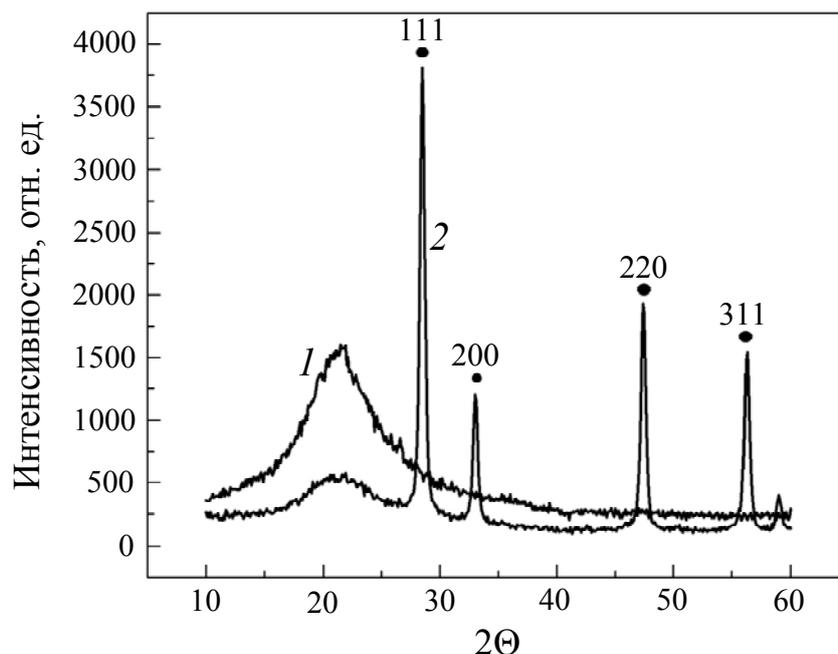


Рис. 3.15. Рентгенограмма гель-стекла, содержащего соединения церия: 1 –  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_x\text{F}_y$ ; 2 –  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$  (5,5 % массовых долей)

Это связано с тем, что, скорее всего, в первом варианте (введение соли церия в золь  $\text{SiO}_2$ ) ионы легирующей примеси встраиваются в аморфный кремнекислородный каркас по механизму изовалентного замещения, формируя связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}\equiv$ , что разрешено правилом Полинга, поскольку  $\text{Ce}^{4+}$  в кварцевых стеклах имеет координационное число 7 или близкое к 6, а во втором случае, в результате термохимических реакций на поверхности пор при термообработке более предпочтительно образование связей  $\equiv\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}\equiv$ , приводящее к формированию кристаллических кластеров [1]. Это подтверждается исследованиями удельной поверхности пористых структур, формируемых при различной концентрации ионов церия, вводимой в золи.

Аналогичным образом получены обезвоженные, фторсодержащие гель-стекла и композиты состава  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_x\text{F}_y$  [1].

Рентгенограммы образцов  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_x\text{F}_y$  композитов демонстрируют наличие аморфной структуры (рис. 3.13), а АСМ-изображение выявляет после травления концентрированной HF (40 мин) наличие второй фазы, распределенной относительно равномерно в объеме стекломатрицы (рис. 3.16).

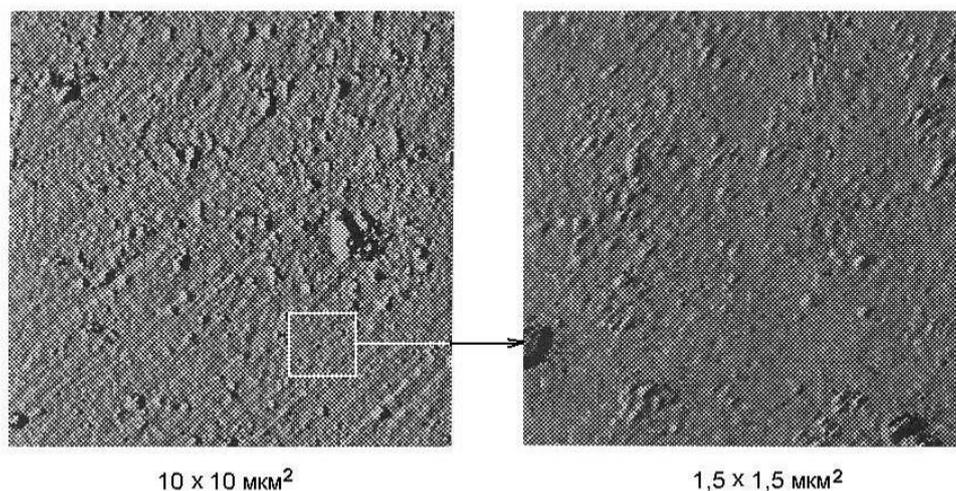


Рис. 3.16. АСМ-изображение протравленной поверхности композита  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_x\text{F}_y$  (HF, 40 мин)

Экспериментальные образцы для исследования спектральных характеристик композиционных материалов были получены двумя способами. Особенностью первого способа является осуществление синтеза композиционного порошкового материала путем осаждения из гидролизата ТЭОС и хлорида церия раствором фторида аммония с последующей отмывкой осадка от ионов  $\text{HF}_2$  бидистиллированной водой с помощью колбы Бюхнера. Далее следует сушка и прессование образцов в таблетку. Спекание таблетки осуществляли в воздушной среде при температуре 1100–1150 °С. В результате формируются непрозрачные образцы молочно-белого цвета. Схема процесса синтеза порошковых образцов и таблеток на их основе приведена на рис. 3.17.

Второй вариант синтеза образцов заключается в модифицировании объемной монолитной матрицы  $\text{SiO}_2:\text{Ce}$ , получаемой золь-гель методом из аэросила А-380 и  $\text{CeCl}_3$  с помощью раствора фторида аммония в ацетоне. Схема получения образцов приведена на рис. 3.18.

Спектры поглощения исследовали (на прозрачных образцах) с помощью спектрофотометра «Beckman-5270» (диапазон измерения 200–3000 нм, обратная линейная дисперсия  $\sim 11 \text{ \AA}/\text{с}$ ) и ИР-20 (диапазон измерения 2000–25000 нм, разрешение при  $1000 \text{ см}^{-1}$  не хуже  $3 \text{ см}^{-1}$ ) в координатах: оптическая плотность  $D$  – длина волны («Beckman-5270») и пропускание  $I_{\text{пр}}$  – волновое число (ИР-20).

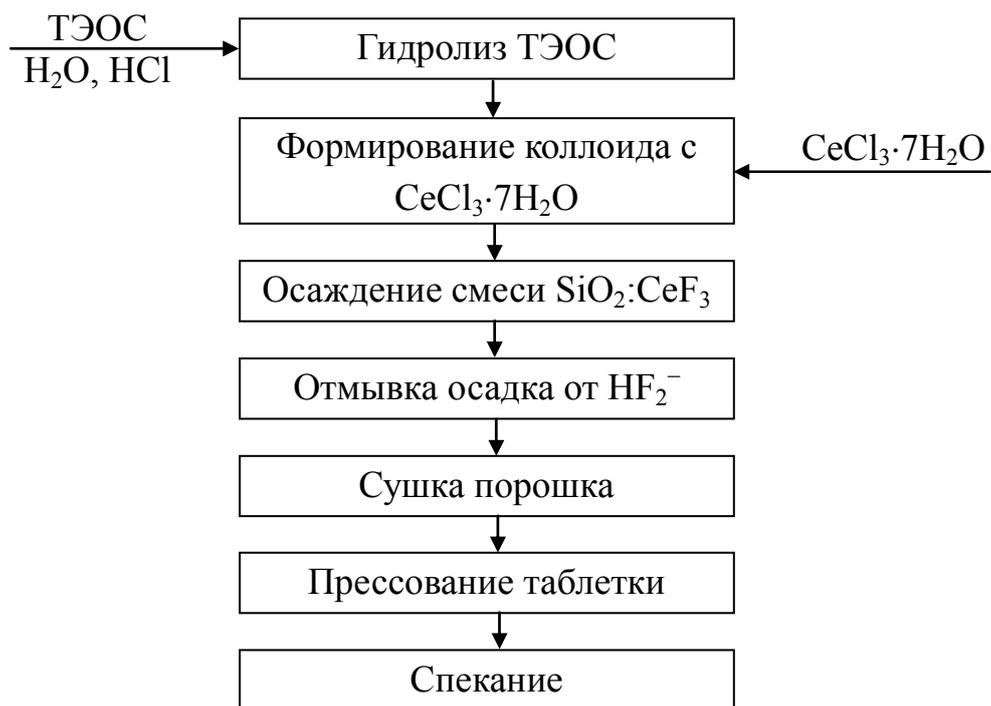


Рис. 3.17. Блок-схема получения таблетки из смеси порошков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CeF}_3$

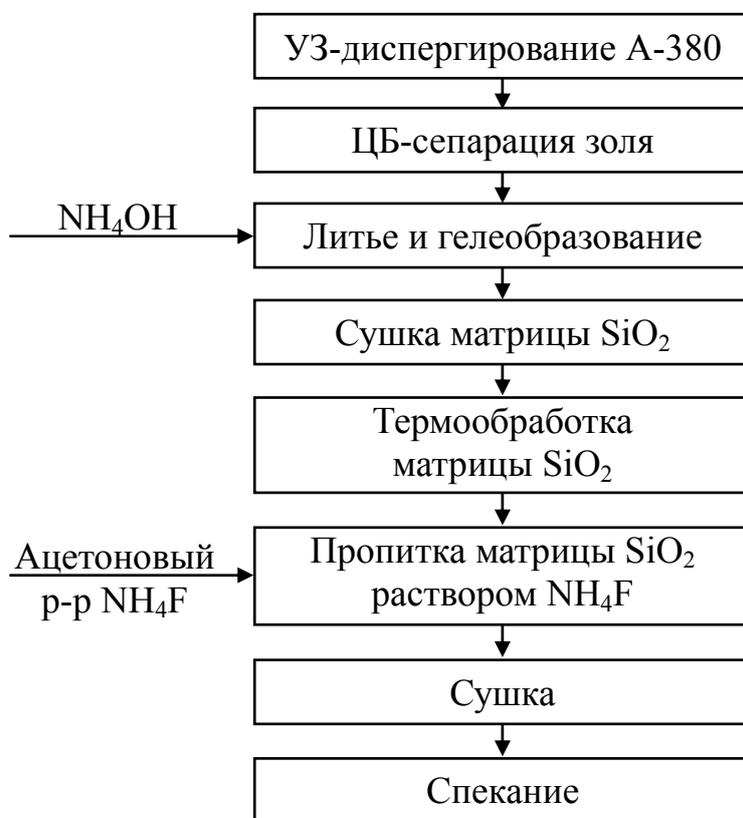


Рис. 3.18. Блок-схема получения объемных образцов по золь-гель процессу

Спектры люминесценции и ее возбуждения снимали на спектрофотометре SLM (диапазон измерения 200–800 нм, обратная линейная дисперсия в видимой области  $\sim 20 \text{ \AA}/\text{мм}$ ) с автоматическим исправлением сигналов с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения в координатах: число квантов  $N$  на единичный интервал длин волн ( $dn/d\lambda$ ) – длина волны. Для уменьшения перепоглощения и гашения люминесценции использовалось фронтальное возбуждение образцов.

### 3.5. Влияние концентрации и распределения ультрадисперсных частиц на спектральные характеристики композиционного материала

Образцы композитов, полученных по первому варианту (прессование порошка) представляют собой 2-х фазную систему, состоящую из двух видов частиц, хаотично распределенных относительно друг друга (рис. 3.19, *а*). Для второго варианта, в связи с однородным распределением пор по объему в образце, полученном золь-гель методом, частицы  $\text{CeF}_3$  распределены равномерно, имеют меньшие размеры, а образец представляет собой опалесцирующий полупрозрачный материал (рис. 3.19, *б*).

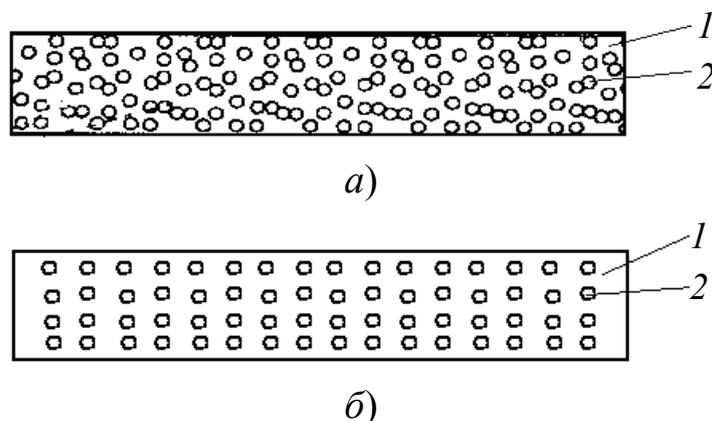


Рис. 3.19. Модель композита: *а* – прессованный образец; *б* – объемный золь-гель материал; 1 –  $\text{SiO}_2$  основа; 2 – частица  $\text{CeF}_3$

Спектры пропускания образцов  $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3$ , полученных золь-гель методом характеризуются значительным поглощением в УФ-области и ослаблением в видимой, которое обусловлено вызванным рассеянием на ультрадисперсных частицах  $\text{CeF}_3$  и границах раздела  $\text{SiO}_2/\text{CeF}_3$  (рис. 3.20).

Спектры люминесценции порошкового образца демонстрируют максимум излучения на длинах волн  $\sim 500 \text{ нм}$ . Имеется также «плечо» на кривой в области 550–600 нм (рис. 3.21).

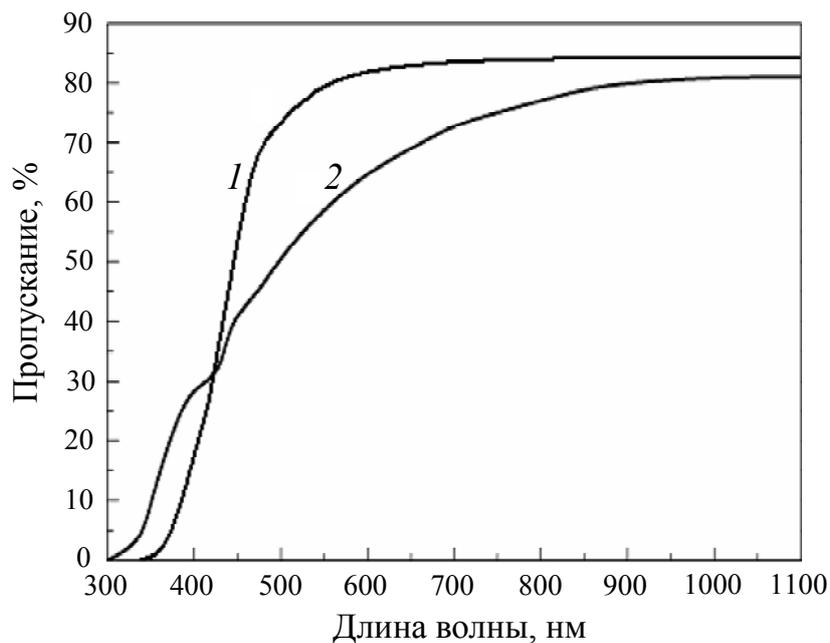


Рис. 3.20. Спектры пропускания образцов:  
1 –  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$ ; 2 –  $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3$

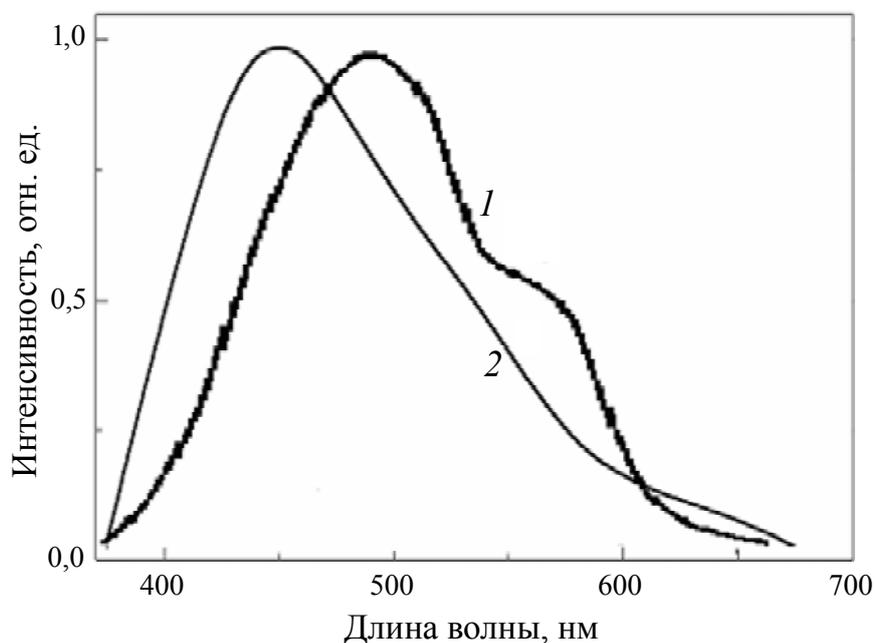
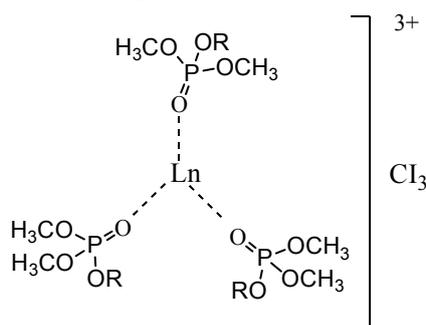


Рис. 3.21. Спектр люминесценции порошкового образца:  
1 –  $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3$ ; 2 – гель-стекла  $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2$

Люминесценция порошкообразных образцов  $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3$  обусловлена, скорее всего, межзонными переходами  $5d \rightarrow 4f$  электронов  $\text{Ce}^{3+}$ , а плечо, сдвинутое в длинно-волновую область, вызвано влиянием матрицы  $\text{SiO}_2$  (рис. 3.21).

### 3.5.1. Получение и люминесцентные свойства нанокomпозитов на основе фосфатно-эрбиевых и фосфатно-иттербиевых комплексов

Для получения лантансодержащих нанокomпозитов в качестве легирующей добавки использовали также трис-триалкилфосфатные комплексы редкоземельных элементов. Применение таких комплексов позволяет химически связываться органическому и неорганическому компоненту системы между собой еще на стадии процесса гелеобразования, и, кроме того, данный комплекс устойчив в широком интервале значений pH среды (1–10). Химическая связь органической и неорганической компоненты достигается за счет совместной гидролитической поликонденсации триметоксисилильных групп фосфатного комплекса лантаноида (органический компонент) и этоксильных групп тетраэтилортосиликата (ТЭОС) – предшественника неорганической сетки SiO<sub>2</sub>. Триалкилфосфат широко используется для экстрагирования РЗЭ при различных значениях pH и не является дефицитным [12]:



где  $R = \begin{array}{c} \text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ .

Гидролиз ТЭОС и 0,01N HCl проводили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. В полученный гидролизат вводили аэросил А-380 при интенсивном перемешивании с УЗ-активацией. Полученный коллоид центрифугировали для удаления крупных частиц и агломератов, после чего разделяли на равные части и к каждой добавляли растворы комплексов солей (серия I) или для сравнения-растворы солей РЗЭ в спирте (серия II). Затем водным раствором аммиака нейтрализовали pH золь-коллоида до 6–6,5. Смесь разливали во фторопластовые, плотно закрывающиеся литые формы, выдерживали в течение 20–30 мин до образования геля. Гели помещали в деионизованную воду для промывки и удаления спирта на период 1–3 ч. Затем осуществляли сушку полученных гелей в пористых контейнерах при температуре 50±5 °С. Высушенные гели подвергали высокотемпературной обработке при 1150–1200 °С в течение

1 ч до получения прозрачного легированного кварцевого стекла с однородным распределением примеси, без трещин, вздутий и пузырей.

Результаты термообработки и содержание легирующей примеси приведены в таблице 3.3. Как видно, использование трис-триалкилфосфатного комплекса РЗЭ приводит к снижению областей неоднородности в два раза, при этом выход годных изделий составляет около 100 %.

Таблица 3.3

**Состав легирующих добавок, использованных при получении кварцевого ЗГС, содержащего РЗЭ**

Серия	Легирующая примесь	Триалкилфосфат, мг	Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородности, Å
I	Хлорид эрбия – 20 мг Хлорид иттербия – 40 мг	500	10	24
II	Хлорид эрбия – 20 мг Хлорид иттербия – 40 мг	–	8	45 (с примесью областей до 70)

На рис. 3.22 приведены спектры поглощения полученного легированного кварцевого стекла в ближней инфракрасной области. На рис. 3.23 приведен спектр люминесценции при возбуждении полупроводниковым лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ нм}$ ).

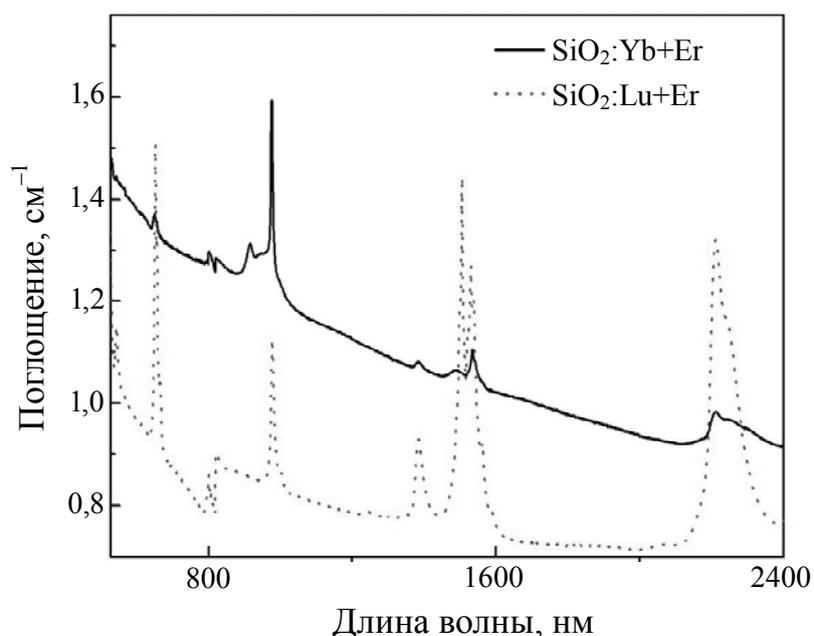


Рис. 3.22. Спектр поглощения кварцевого ЗГС, легированного ионами Yb и Er

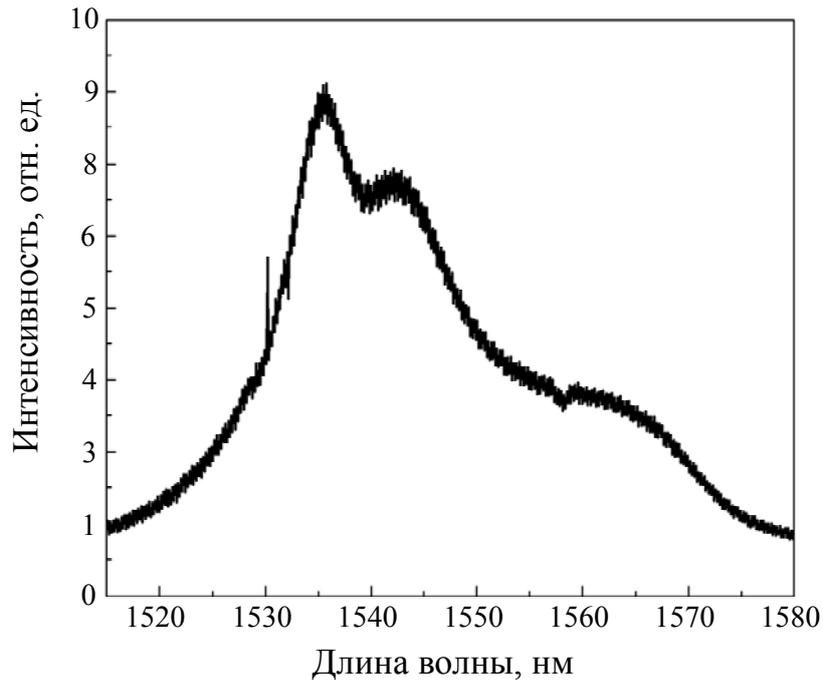
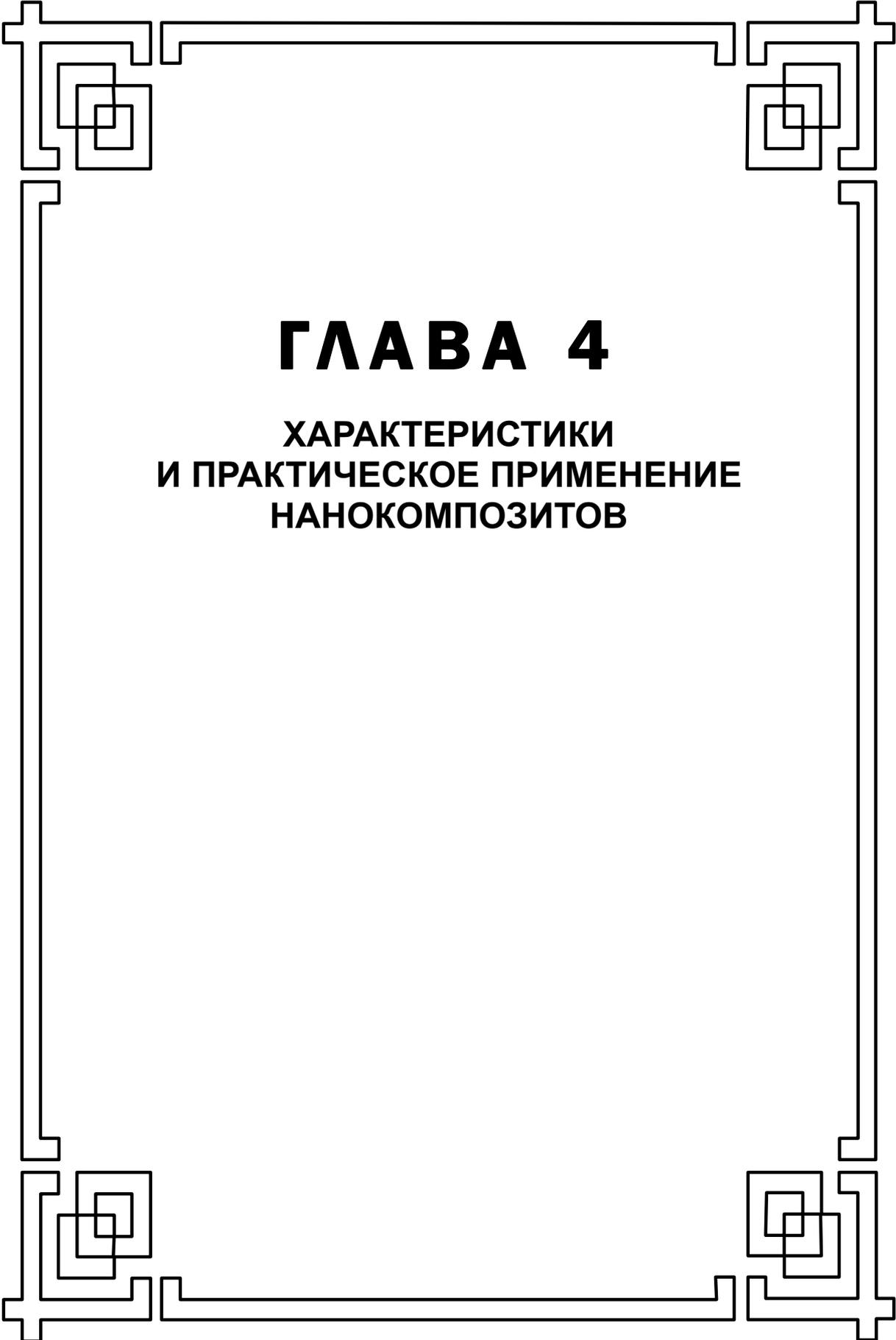


Рис. 3.23. Спектр люминесценции, нанокompозита  $\text{SiO}_2:\text{Er, P}$  при возбуждении полупроводниковым лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 980 \text{ нм}$ )

Необходимо особо подчеркнуть, что нанокompозиты, в которых соединения РЗЭ находились в виде комплекса с фосфатными лигандами обладают улучшенными люминесцентными свойствами и однородностью распределения примесей по объему. Очевидно, что уменьшение концентрации РЗЭ в кластерах кварцевого стекла, легированного фосфатными комплексами, обусловлено образованием фосфатов лантаноидов в результате термического разложения трис-триалкилфосфатных комплексов РЗЭ.



# **ГЛАВА 4**

**ХАРАКТЕРИСТИКИ  
И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ  
НАНОКОМПОЗИТОВ**

#### 4.1. Оптические и нелинейно-оптические свойства золь-гель стекол, содержащих соединения меди

Спектры поглощения силикатных золь-гель пленок и стекол в УФ-видимой и ближней ИК-областях снимались на приборах «Spekord M40» и «CARY-17D». В качестве исследуемых образцов были выбраны заготовки чистых ЗГС, а также содержащих наночастицы соединений  $\text{Cu}_x\text{O}$ ,  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}_x\text{Se}$ .

Оптические спектры поглощения исследуемых пленочных структур и стекол в области 300–1100 нм представлены на рис. 4.1. Для пленок и стекол, в которых образуются частицы металлической меди, имеет место характерный максимум поглощения в области 550–600 нм, перемещающийся в область больших длин волн при увеличении концентрации частиц. Максимум ассоциируется с пиком плазмонного резонанса и является обычным для систем типа «восстановленная медь – прозрачный диэлектрик». Для оксида меди наблюдается невыраженное поглощение с пологим спадом в видимой области, что соответствует непрямозонному типу полупроводника. В пленках наблюдается формирование наночастиц типа  $\text{CuO}$ , а в стеклах – преимущественно  $\text{Cu}_2\text{O}$  (согласно данным фотолюминесценции).

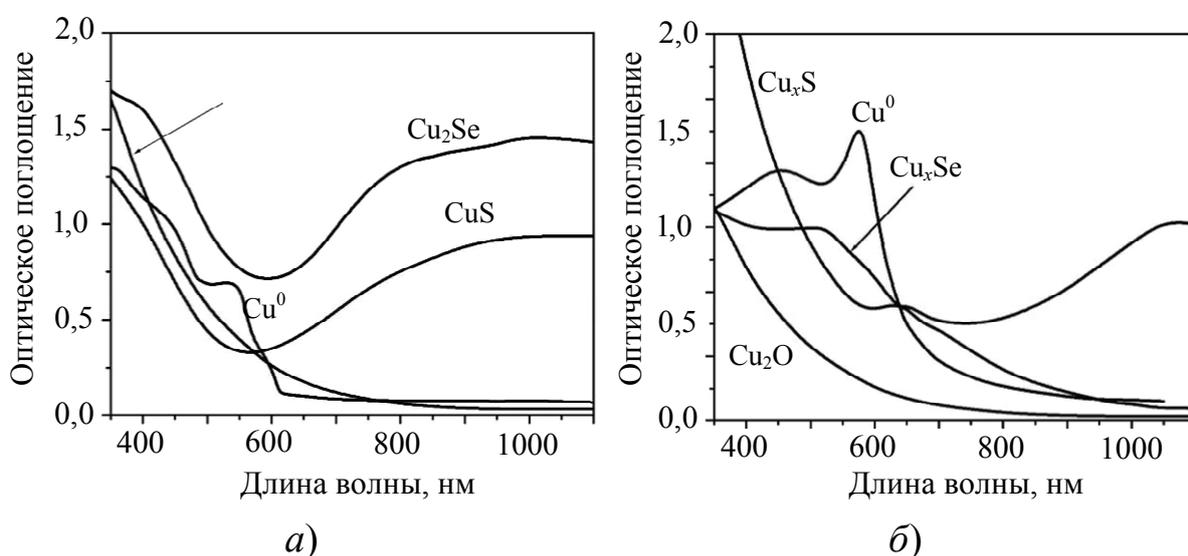


Рис. 4.1. Спектры оптического поглощения золь-гель пленок (а) и стекол (б), содержащих порядка 30 и 0,02 % массовых долей легирующих добавок

Наиболее интересными по спектральному «поведению» оказываются материалы, содержащие наночастицы халькогенидов меди. В случае частиц сульфидов в пленках имеет место, наряду с полупро-

водниковым краем фундаментального поглощения (400–500 нм), интенсивная полоса при  $\lambda > 700$  нм, в то время как для стекол (существенно меньшая концентрация наночастиц) наблюдаемый максимум поглощения находится в области 600–650 нм, что соответствует ширине запрещенной зоны монокристаллического CuS (~2 эВ). При формировании материалов с наночастицами селенидов меди как в стеклах, так и в пленках вид спектров принципиально мало отличается – положение края фундаментального поглощения в области 500–600 нм смещено за счет квантового размерного эффекта в ИК-область (ширина запрещенной зоны монокристаллического Cu<sub>2</sub>Se составляет ~1,2 эВ). Появление дополнительной полосы в ближней ИК-области (1000–1300 нм) является специфической особенностью золь-гель стекол, содержащих халькогениды меди типа Cu<sub>x</sub>Se и не наблюдается в случае формирования наночастиц других полупроводников.

Синтезированные золь-гель стекла, содержащие локализованные полупроводниковые наночастицы, представляют собой оптически однородные функциональные материалы, применяемые в качестве термостойких пассивных лазерных затворов. Изучение зависимости нелинейного пропускания проводилось К. В. Юмашевым, П. В. Прокошиним и С. А. Золотовской в НИИ оптических материалов и технологий БНТУ (г. Минск) по однолучевой методике с использованием лазерных импульсов наносекундной длительности. Было установлено, что на длинах волн излучения неодимовых лазеров ( $\lambda = 1,06$  мкм и  $\lambda = 1,34$  мкм), соответствующих длинноволновому краю полосы поглощения при 1,0 мкм для соединений типа Cu<sub>2</sub>Se, имеет место нелинейно-оптическое просветление образцов. Насыщение поглощения стекол, содержащих наночастицы Cu<sub>2</sub>Se и Cu<sub>x</sub>Se, исследовалось на длинах волн и лазера на эрбиевом стекле ( $\lambda = 1,54$  мкм). Как показала кинетика дополнительного поглощения на длинах волн 1,08 мкм и 1,39 мкм, полученная с помощью методики пикосекундного возбуждения и зондирования, время восстановления начального поглощения составляет ~300 пс и ~1,3 нс для стекол с наночастицами Cu<sub>2</sub>Se и Cu<sub>x</sub>Se, соответственно. Время захвата электронов в поверхностные ловушечные состояния для наночастиц Cu<sub>2</sub>S оценивалось как ~4 пс (при разрешающей способности эксперимента ~15 пс). Время затухания наведенного поглощения, определяемого временем жизни носителей в ловушках, составляло ~230 пс, что являлось величиной, близкой к времени ~300 пс, измеренному для наночастиц Cu<sub>2</sub>Se [150]. Этот результат показывает, что характерные времена затухания просветления и наведенного поглощения с точностью до погрешности измерения совпадают и составляют порядка 300 пс.

В зависимости от стехиометрии наночастиц время восстановления начального поглощения варьируется в пределах 300–1300 пс. Это позволяет применить к сформированным золь-гель стеклам, содержащим наночастицы селенида меди, модель быстрорелаксирующего поглотителя при интенсивностях лазерного излучения  $I \leq 5$  МВт/см<sup>2</sup>. Использование таких стекол представляется наиболее оптимальным в качестве пассивных затворов в лазерах с непрерывной диодной накачкой (эффективность модуляции добротности при этом составляет порядка 1–10 %). Основные функциональные характеристики лазеров, улучшенные вследствие использования синтезированных стекол, представлены в таблице 4.1.

Установлено, что кинетика релаксации наведенного поглощения и просветления носит одноэкспоненциальный характер, с характерным временем затухания  $\sim 300$  нс, в пределах погрешности измерения.

Насыщение поглощения стекол, содержащих наночастицы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , представленных в таблице 4.1, исследовалось на длинах волн излучения неодимовых лазеров ( $\lambda = 1,06$  мкм и  $\lambda = 1,34$  мкм) и лазера на эрбиевом стекле ( $\lambda = 1,54$  мкм). Совокупность данных по насыщению поглощения и кинетике релаксации наведенного просветления позволяет оценить интенсивность насыщения поглощения и отношения сечений поглощения из возбужденного и основного состояний, которые составляют  $I_S = 2,2$  МВт/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{ПВС}}/\sigma_{\text{ПОС}} = 0,35$  (на длине волны 1,06 мкм),  $I_S = 4,5$  МВт/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{ПВС}}/\sigma_{\text{ПОС}} = 0,33$  (1,34 мкм) для стекла с наночастицами  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $I_S = 7$  МВт/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{ПВС}}/\sigma_{\text{ПОС}} = 0,05$  (1,54 мкм) для стекла с наночастицами  $\text{Cu}_x\text{Se}$ .

Необходимо отметить, что изучаемые образцы стекла не имели просветляющих покрытий, и порог их фотостойкости (обесцвечивания, но не разрушения матрицы стекла) составлял порядка 50 МВт/см<sup>2</sup>. Данный эффект можно объяснить как результат возникновения ловушечных состояний для носителей заряда. Термическим отжигом таких стекол при 900 °С удастся вернуть начальные характеристики дополнительной полосы поглощения в области 1,0–1,3 мкм. Другим вариантом объяснения механизма просветления золь-гель стекол под действием мощного лазерного излучения может являться переход кристаллических наночастиц  $\text{Cu}_x\text{Se}$  (по данным ПЭМ ВР) в аморфное состояние, которое под действием температурной обработки переходит обратно в кристаллическое. Подобная вторичная термическая «наводка» стекла часто используется для формирования кристаллических наночастиц, например, халькогенидов кадмия или свинца в стеклах сложного состава, полученных плавлением шихты.

Таблица 4.1

**Параметры выходного излучения твердотельных лазеров при использовании в качестве пассивных просветляющихся затворов стекол, содержащих наночастицы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{Cu}_x\text{Se}$**

Активная среда	Длина волны генерации, мкм	$R$ , %	$T_0$ , %	Длительность импульса, нс	Энергия импульса, мДж
пассивных просветляющихся затворов на основе стекла, содержащего наночастицы $\text{Cu}_2\text{Se}$					
*YAG:Nd <sup>3+</sup>	1,06	60	50	100	5
*YAP:Nd <sup>3+</sup>	1,34	87	57	90	1
***YAP:Nd <sup>3+</sup>	1,34	87	57	0,3–0,5	0,05
*эрбиевое стекло	1,54	90	70	60	0,3
пассивных просветляющихся затворов на основе стекла, содержащего наночастицы $\text{Cu}_x\text{Se}$					
**KGW:Nd <sup>3+</sup>	1,067	98	80	200	2×10 <sup>-5</sup> (частота повторения импульсов 30 кГц)
*YAG:Nd <sup>3+</sup>	1,32	96	67	150	2
*эрбиевое стекло	1,54	89	68	100	0,8

*Примечание.*  $R$  – коэффициент отражения выходного зеркала резонатора лазера,  $T_0$  – начальное пропускание пассивных просветляющихся затворов.

\* Режим модуляции добротности с импульсной ламповой накачкой.

\*\* Режим модуляции добротности с непрерывной накачкой излучением лазерного диода.

\*\*\* Режим генерации сверхкоротких импульсов.

На рис. 4.2 представлены типичные спектры оптического поглощения ЗГС, содержащих наночастицы селенида меди.

Представленные на рис. 4.2 ЗГС были отполированы до  $h \sim 300$  мкм, что позволило добиться как требуемого оптического пропускания ЗГС, так и интенсивности максимума поглощения в области 1,0–1,5 мкм (что позволило применить сформированные золь-гель стекла в качестве пассивных лазерных затворов [150], [178]). Максимум поглощения

на  $\lambda \sim 2,72$  мкм соответствует химически связанным ОН-группам и определяет температурную границу применения ЗГС – до 800 °С.

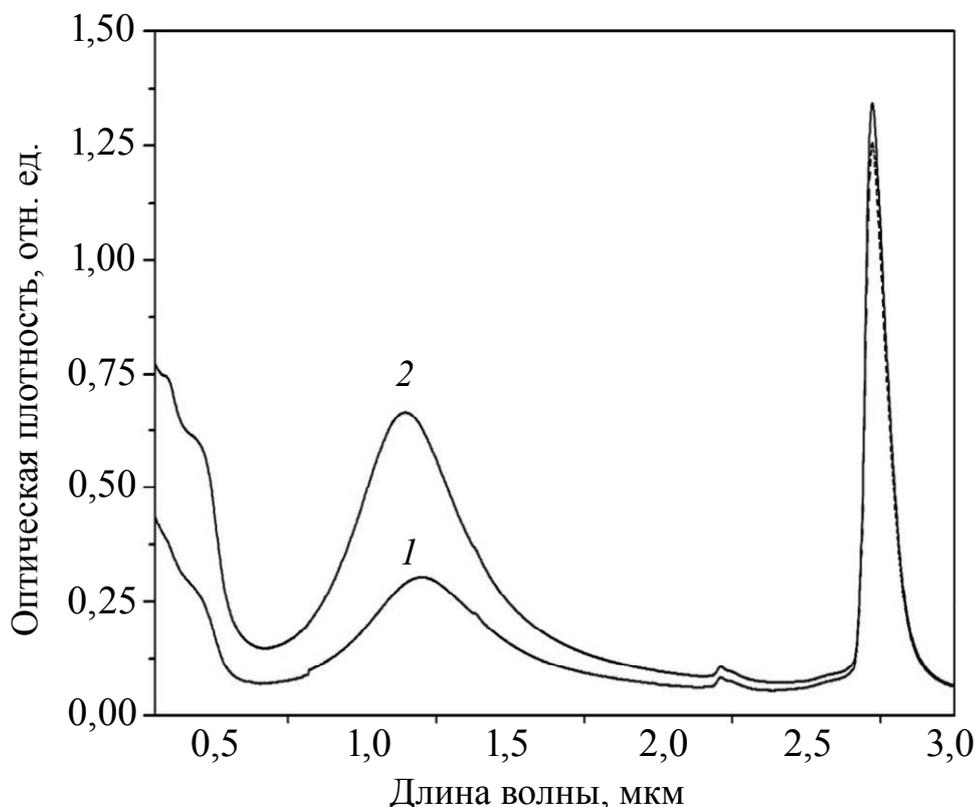


Рис. 4.2. Спектры поглощения ЗГС, содержащих селенид меди  $\text{Cu}_x\text{Se}$ , сформированные на основе ксерогелей, допированных в спиртовом растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : 1 – 0,15 ммоль на 50 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $P_{\text{Se}} = 0,1$  атм.); 2 – 0,15 ммоль на 50 мл  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $P_{\text{Se}} = 0,2$  атм.)

В работе [178] установлена связь спектральных и кинетических характеристик формируемых стекол с химической структурой содержащихся в них наночастиц селенида меди – изменением поверхностного состояния наночастиц (в результате окисления их поверхности или валентности меди за счет появления дефектных состояний). Изменения в положении дополнительного максимума поглощения приводят к выводу о его зависимости не от стехиометрического состава селенида меди, а от положения уровней энергии внутри запрещенной зоны, которые обуславливаются состоянием поверхностных атомов наночастиц (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Спектральные и кинетические характеристики образцов  
золь-гель стекол, содержащих наночастицы  $\text{Cu}_x\text{Se}$  [178]**

Образец	$E_{\text{max}}$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\tau$ , нс	$I_s$ , МВт/см <sup>2</sup> , ( $\hbar\omega = 0,8$ эВ)	$\alpha_B/\alpha_0$ ( $\hbar\omega = 0,8$ эВ)	$\sigma_{\text{max}}$ , $10^{-17}/\text{см}^2$
1	1,23	2,0	0,3	–	–	15,06
2	1,17	1,4	0,15	5,5	0,89	17,60
3	1,07	1,8	0,24	–	–	–
4	1,03	2,0	0,95	5	0,56	3,0
5	0,89	1,8	1,24	7	0,35	0,87

*Примечание.*  $E_{\text{max}}$  – положение максимума поглощения;  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $\tau$  – характерное время релаксации;  $\alpha_B$  – поглощение в просветленном состоянии;  $\alpha_0$  – начальное поглощение;  $I_s$  – интенсивность насыщения поглощения;  $\sigma_{\text{max}}$  – максимум поперечного сечения поглощения;  $\hbar\omega$  – спектральное положение возбуждающего излучения. Необходимо отметить, что значения  $E_g$  были определены, исходя из модели непрямых разрешенных переходов [178].

Заметим, что сохраняемость оптических характеристик исследованных пассивных просветляющихся сред на основе стекол, содержащих наночастицы селенидов меди, в отсутствие воздействия лазерного излучения составляет не менее 3 лет. Ресурс наработки в режиме модуляции добротности превосходит  $\sim 10^5$  лазерных импульсов. Таким образом, согласно полученным данным, был разработан новый класс функциональных оптических материалов в виде кварцевых золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди (концентрация частиц  $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), которые могут быть использованы в качестве пассивных лазерных затворов с рабочей длиной волны 1,0–1,3 мкм.

## 4.2. Свойства церий-содержащих золь-гель стекол

Соединения переходных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в производстве стекол различного назначения. Особенно важны стекла с РЗЭ для защиты от излучения в ядерных реакторах, для высокотемпературного и оптического приборостроения и лазерных систем.

В работах [179]–[181] среди других изученных систем, пригодных для получения стекол оптического назначения, перечислено около

50 систем, в состав которых входят соединения РЗЭ. Чаще всего для этой цели используются оксиды лантана, церия, неодима, гадолиния и иттрия. Для защиты от  $\gamma$ -излучения используют специальную керамику и стекла [182]–[184]. Оксиды РЗЭ применяются в качестве активаторов в люминесцентных стеклах [185], [186] красителей и обесцвечивателей стекломассы. Получены стекла с оксидами РЗЭ для оптических приборов и инструментов [179]–[181].

Введение РЗЭ вызывает изменение каркаса стекла благодаря увеличению доли немостиковых ионов кислорода. Они создают более плотноупакованную структуру, сжимая электронные облака окружающих ионов. С ростом порядкового номера РЗЭ коэффициент термического расширения, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, термодиффузия и теплопроводность уменьшаются, а плотность стекла увеличивается. Эти результаты могут быть связаны с уплотнением структуры стекла вследствие уменьшения ионного радиуса РЗЭ [187].

Кварцевое стекло, легированное РЗЭ, получают несколькими способами (плавлением кварца и соответствующих оксидов, газопламенным гидролизом, методом соосаждения и др.). Однако традиционные технологии не всегда позволяют формировать материалы с необходимыми свойствами. Одним из перспективных способов синтеза является золь-гель метод, в котором реализуется прямой переход золь-гель стекло. При этом обеспечиваются равномерное распределение ингредиентов на молекулярном уровне и возможность управления валентностью легирующей добавки в процессе получения стекла.

Для создания кварцевых УФ-светофильтров перспективно введение в состав стекла ионов церия. Это позволяет получать светофильтры, отсекающие УФ-излучение до 360 нм, с крутым краем полосы поглощения и высоким пропусканием (до 95 %) в видимой и ближней ИК-областях спектра, а также с повышенной радиационной устойчивостью. Кроме того, Се-содержащие стекла представляют интерес в качестве фото- и катодолуминофоров [188], магнитоактивных и фоточувствительных элементов [189], [190], детекторов ионизирующего излучения [188], [191] и материалов с повышенной радиационной устойчивостью [192].

Изучением поведения ионов церия в стеклах, полученных традиционными методами, занимались Г. О. Карапетян [193]–[196], В. И. Арбузов с сотрудниками [188], [197]–[202] и другие исследователи.

Изучению спектрально-люминесцентных свойств кварцевых стекол, легированных ионами церия, посвящены работы [203]–[206].

Однако исследования поведения ионов церия в стеклах, полученных прямым золь-гель методом, практически отсутствуют. Тем не менее, следует ожидать, что вследствие слабого экранирования «оптической»  $4f^{n-1}5d$  электронной конфигурации внешней оболочки церия и его поливалентности, открываемые этим методом широкие возможности варьирования техники приготовления стекол позволят заметно разнообразить их спектрально-люминесцентные характеристики.

Поскольку светофильтры предполагают широкую гамму применений, то для различных вариантов их использования необходимо знание таких свойств, которые определяют максимальные тепловые и механические нагрузки при эксплуатации; это – коэффициент термического расширения, упругие свойства, микротвердость и другие. При проектировании подложек экранов и оптико-электронных приборов важны электрофизические свойства, определяющие частотную зависимость диэлектрической проницаемости, проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь и др.

Характерной особенностью светофильтров является то, что они не должны люминесцировать в определенных областях спектра, однако в ряде случаев это явление оказывается полезным (трансформаторы света).

Кроме того, поскольку разрабатываемые гель-стекла являются новыми объектами, то, как и для стандартных стекол, нужны комплексные исследования свойств для введения их в состав каталогов.

Фильтры называются *серыми*, или *нейтральными*, если их оптическая плотность в исследованном спектральном интервале не зависит от длины волны. Фильтры, не удовлетворяющие этому условию, называются *селективными*.

Селективные фильтры предназначаются либо для отделения широкой области спектра, либо для выделения узкой спектральной области. Фильтры последнего типа называются узкополосными, иногда их условно называют монохроматическими.

Наиболее часто применяемый класс фильтров – абсорбционные. Ослабление света в них происходит главным образом в результате поглощения веществом фильтра. Частичное ослабление света обусловлено также отражением от поверхностей фильтра, однако в большинстве случаев потери на отражение не велики, а главное, почти не селективны.

Кроме поглощения и отражения имеют место потери света, связанные с рассеянием в объеме поглощающего тела и на его поверхности. Для обычных светофильтров эти потери незначительны и ими можно пренебречь.

Световой поток, прошедший через поглощающий слой, ослабляется в соответствии с законом Бугера [207].

Узкополосные фильтры характеризуются обычно длиной волны  $\lambda_{\max}$ , соответствующей максимуму пропускания, пропусканием в максимуме  $T_{\max}$  и полушириной полосы пропускания  $\Delta\lambda_{1/2}$ . За эту величину принимается интервал длин волн, для границ которого  $T = 1/2T_{\max}$ .

Для фильтров, предназначенных для отрезания длинноволновой или коротковолновой части спектра, иногда приводят также  $\lambda_{\text{гр}}$  – длину волны, при которой пропускание убывает по сравнению с максимумом в два раза.

Абсорбционные фильтры можно разделить на три типа (по признаку агрегатного состояния): твердые, жидкие и газовые.

Твердые фильтры делятся на кристаллические, стеклянные, керамические, пластмассовые.

В настоящее время наиболее распространенными абсорбционными светофильтрами являются стеклянные, поскольку они обладают, по сравнению с другими, рядом преимуществ, к которым, в первую очередь, следует отнести устойчивость к световым и тепловым воздействиям, а также однородность и высокое оптическое качество. Высокая пластичность стекол в нагретом состоянии значительно облегчает технологию изготовления фильтров, что позволяет получить фильтры сложных конфигураций путем формования. Стекла менее гигроскопичны и более стойки к воздействиям агрессивных сред.

В стеклообразном состоянии можно получать большое число соединений. Особенно существенная роль в стеклообразовании принадлежит элементам III и IV групп. Однако ряд соединений с типично ионной структурой (например, галогены) не удается привести в стеклообразное состояние.

Стекла разделяются на две обширные группы – кислородные и бескислородные. В первую группу входят стекла, содержащие кислород в окислах металлов II и IV групп. Наиболее широко распространены силикатные стекла на основе двуокиси кремния. Граница прозрачности плавленого кварца находится у 4 мкм. Далее, вплоть до 40 мкм, кварц сильно поглощает, а в длинноволновой области вновь становится прозрачным. Таким образом, в средней инфракрасной области пластинка из двуокиси кремния служит в качестве отрезающего длинноволнового фильтра, а в далекой инфракрасной области – в качестве коротковолнового отрезающего фильтра.

Обычные стекла представляют собой также кремнезем, но с добавками различных окислов. Легкие стекла или кроны (щелочно-известковые стекла) несколько отличаются по прозрачности от тяжелых стекол или флинтгов (стекла с добавкой окиси свинца). Оба сорта имеют границу прозрачности в области до 2,5 мкм.

В последнее время изучаются силикатные стекла с большим содержанием окислов титана, бария, лантана и других тяжелых металлов, а также кислородные бессиликатные стекла. Например, системы, содержащие только окислы ванадия, фосфора, лантана, неодима или церия [32], [33]. Интерес к этим материалам в основном обусловлен желанием получить изделия с пониженной хрупкостью и небольшим коэффициентом термического объемного расширения.

#### ***4.2.1. Кварцевые светофильтры на основе легированных церием золь-гель стекол***

Отрезающие УФ-светофильтры применяются в основном в квантовой электронике, силовой оптике и приборах, где необходимо отрезание мощных потоков жесткого ультрафиолета. Поэтому эти материалы должны обладать высокой термостойкостью к тепловому удару, радиационной стойкостью, низким коэффициентом термического расширения, высокой химической стойкостью. Отрезающие УФ-светофильтры должны обладать высоким пропусканием в видимой и ближней ИК-областях спектра.

Для этой цели наиболее перспективными являются силикатные и кварцевые стекла, содержащие церий, поскольку ультрафиолетовое поглощение этих материалов формируется перекрывающимися сравнительно узкой ( $\Delta\lambda \sim 40$  нм) полосой при 320 нм (обусловлена межконфигурационными переходами трехзарядных ионов церия) и более широкой ( $\Delta\lambda \sim 70$  нм) полосой при 265 нм (обусловлена полосой переноса заряда с лигандов на ионы четырехзарядного церия) [206], [210].

Известно, что образование центров окраски (ЦО) в стекле под действием рентгеновского или  $\gamma$ -излучения обусловлено захватом носителей заряда, создаваемых излучением в матрице стекла, собственными электронными и дырочными ловушками, а введение в стекла церия существенно снижает эффективность их радиационного окрашивания [183], [211]–[217]. Механизм такого действия церия к настоящему времени окончательно не установлен, однако его чаще всего связывают с тем, что церий является элементом переменной валентности [213]. Находясь в стекле одновременно в форме  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , и обладая при этом полосами поглощения только в УФ-области, церий в условиях облучения стекла ионизирующим излучением легко перезаряжается, перехватывая носители того и другого знака и, предотвращая тем самым образование в матрице стекла собственных электронных и дырочных ЦО, поглощающих свет в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра. Снижая эффективность такого окрашивания под дей-

ствием ионизирующего излучения, церий вместе с тем может повышать чувствительность стекла к УФ-излучению. Это обусловлено тем, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  под действием УФ-света способны ионизироваться, поставляя в матрицу стекла электроны [190], [199], [200], [218]–[223]. В том и другом случае одному акту перезарядки церия должно соответствовать исчезновение или появление одного собственного ЦО.

В ряде опубликованных работ [224]–[226] отмечается существование ионов  $\text{Ce}^{2+}$  в синтезируемых кристаллах  $\text{Ce}_x\text{La}_{x-1}\text{F}_3$ . В процессе исследований высказано предположение наличия  $\text{Ce}^{2+}$  в золь-гель стеклах. Для светофильтров это привлекательно тем, что наличие двухзарядных ионов значительно снижает эффективность люминесценции. На рис. 4.3. представлена схема возможных различных энергетических уровней возбужденных состояний ионов церия [224], [225], [226]. Полосовой пробел около 10 эВ, в пределах которого лежит уровень  $4f5d$  для  $\text{Ce}^{2+}$  не ослабляется электронным уровнем около 1,6 эВ, лежащим ниже полосы проводимости. Да и сам  $4f$ -уровень (лежащий над валентной полосой) не ослабляется, несмотря на высокоэнергетическую полосу  $5d$  (выше 5 эВ).

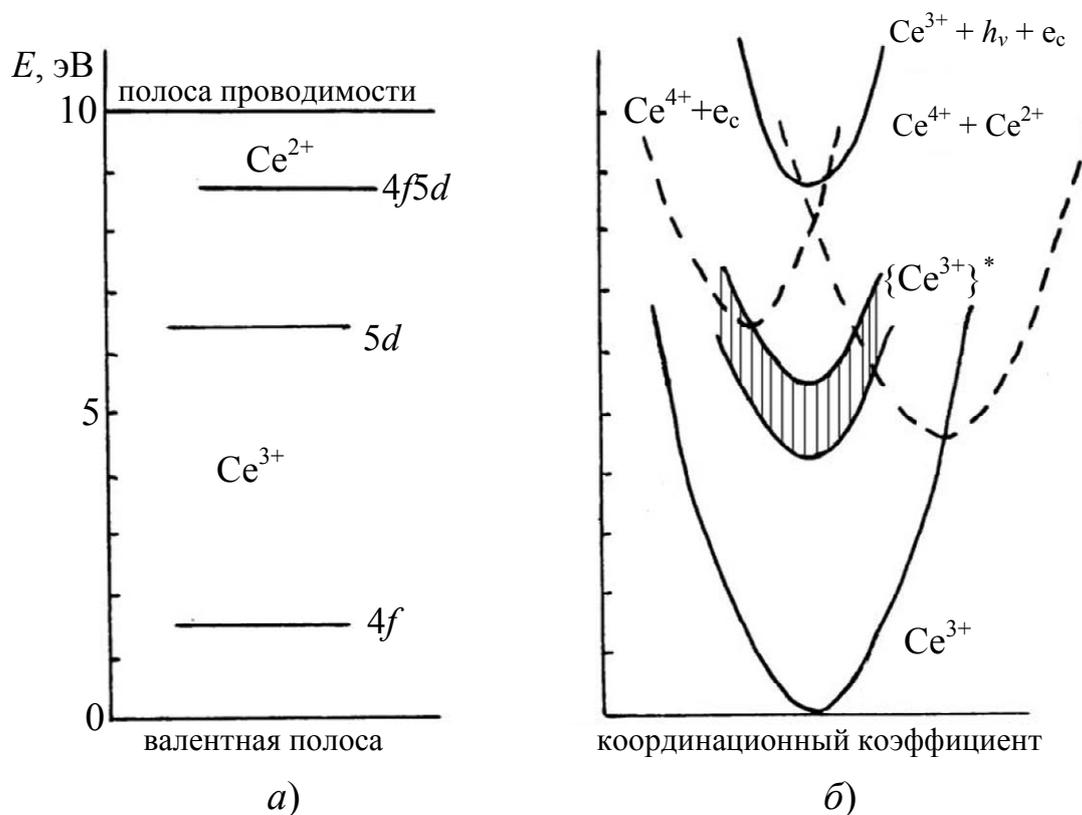
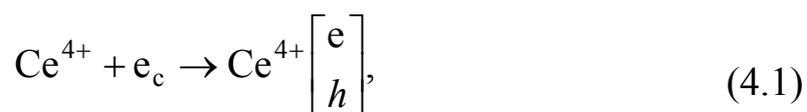


Рис. 4.3. Схема энергетических уровней (а) возбужденных состояний ионов церия (б)

На представленной конфигурационной диаграмме (рис. 4.3), включающей ( $\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{2+}$ ) переходы возбужденных состояний, высокой параболой изображено основное состояние  $\text{Ce}^{3+}$  иона. При прямом столкновении  $\text{Ce}^{4+}$  и свободного электрона ( $e_c$ ) возможна рекомбинация, которая возбуждает ион  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\{\text{Ce}^{3+}\}^*$ ), хорошо излучающая при переходе в основное состояние. Однако если электрон рекомбинирует с высоко возбужденным катионом ( $h_\nu$ ), то может формироваться  $\text{Ce}^{2+}$  ион. В этом случае диспропорция пары распадается на два  $\text{Ce}^{3+}$  иона без излучения.

Процесс излучательного перехода можно представить следующими уравнениями:



таким образом  $\text{Ce}^{3+}$  получает энергию для перехода  $4f$ -электрона.

Легированное церием кварцевое золь-гель стекло получали в соответствии со следующими этапами: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе ТЭОС– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{HCl}$  до получения золя во фторопластовом реакторе с лопастной мешалкой в течение 30–40 мин (мольное соотношение компонентов 1:16:0,01); добавление в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) с удельной поверхностью  $175 \text{ м}^2/\text{г}$  и его механическое диспергирование (УЗ-активация); введение соли легирующей добавки и ее тщательное перемешивание в течение 30 мин; центробежная сепарация твердых частиц и примесей при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течение 60 мин; нейтрализация золь-коллоидной системы до  $\text{pH} = 5,5-6,5$  ед. путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин; литье жидкого шликера в квадратные или круглые контейнеры из гидрофобного материала; гелеобразование в герметично закрытых контейнерах; старение гелей в дистиллированной воде; сушка гелей в термошкафу в специальном контейнере при температуре около  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2–5 сут в зависимости от геометрических размеров геля; спекание ксерогелей в муфельной печи на воздухе по программе при выдержке при температурах  $1150-1250 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1,5–2 ч в зависимости от концентрации активатора.

Образцы полученных светофильтров (в виде церий-содержащих ЗГС) прошли испытания и опытно-промышленную проверку в лабораториях ИМАФ НАН Беларуси, «ЛЭМПТ», ХНЦУ «ЭЙКОНАЛ», ЦКБ «ПЕЛЕНГ» предприятий БелОМО и рекомендованы к применению в качестве отрезающих УФ-излучение светофильтров.

Основываясь на данных испытаний и проверки, разработаны УФ-светофильтры марок: КСГ-УФ1; КСГ-УФ2; КСГ-УФ3 (спектры пропускания приведены на рис. 4.4).

Оптические УФ-светофильтры могут выполняться в виде пластин размером до 100x100x5 мм<sup>3</sup>, дисков диаметром до 70 мм и толщиной 5 мм, трубок диаметром до 30 мм, длиной до 100 мм и толщиной стенки до 5 мм (рис. 4.5).

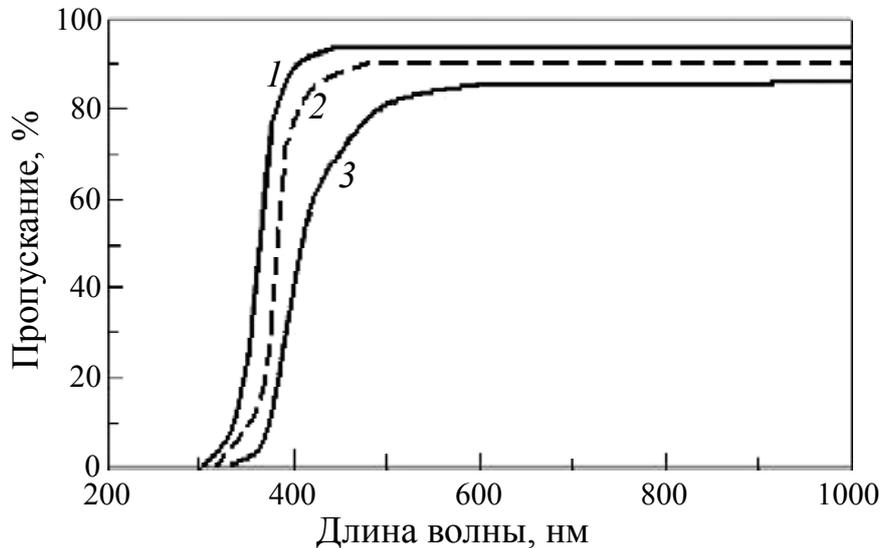


Рис. 4.4. Спектры пропускания УФ-светофильтров марок: 1 – КСГ-УФ1; 2 – КСГ-УФ2; 3 – КСГ-УФ3

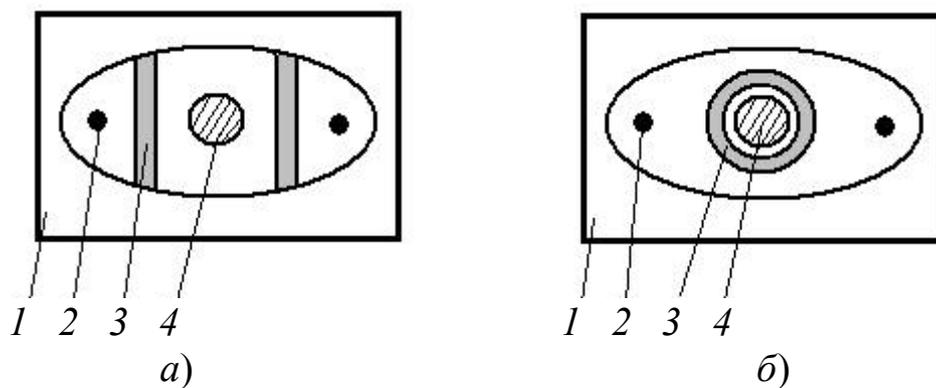


Рис. 4.5. Схема расположения УФ-светофильтров в кварцроне: а – плоский; б – трубчатый; 1 – корпус; 2 – лампа накачки; 3 – светофильтр; 4 – активный элемент

Сравнивая полученные кривые с кривыми пропускания плавленых кварцевых стекол с церием (КЛБ) можно отметить, что у КСГ-УФ крутизна полосы поглощения выше (у КЛБ она составляет 0,83–0,86, а у КСГ-УФ – 0,88–0,91). Сравнивая другие параметры золь-гель стекол с известными стеклами отметим, что у разработанных стекол выше температура эксплуатации (до 1100 °С), химическая устойчивость, радиационная устойчивость и другие. УФ-светофильтры вошли в состав разрабо-

танного каталога «Гельные кварцевые стекла», насчитывающего в своем составе около 45 различных видов стекол марок КСГ [227]. Полученные плоские и трубчатые кварцевые светофильтры использованы в составе малогабаритных импульсных терапевтических лазеров на александрите с охлаждением дистиллированной водой, а также в составе излучателя импульсно-периодического лазера с безжидкостным охлаждением на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом для офтальмологии (схемы их расположения приведены на рис. 4.5). Опытно-промышленная проверка и результаты эксплуатационных испытаний подтвердили высокую эффективность плоских и трубчатых УФ-светофильтров.

Свойства стекол для УФ-светофильтров приведены в таблицах 4.3–4.6.

Таблица 4.3

**Физико-химические свойства стекол КСГ-УФ**

Марка стекла	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{эк}$ , °С	$A$ , К <sup>-1</sup>	$H$ , МПа	Химическая устойчивость	
					к влажной атмосфере	кислотная устойчивость
КСГ-УФ1	2,20	1100	$5,20 \cdot 10^{-7}$	104390	А	1
КСГ-УФ2	2,24	1100	$5,45 \cdot 10^{-7}$	104620	А	1
КСГ-УФ3	2,31	1100	$5,57 \cdot 10^{-7}$	104910	А	1

Таблица 4.4

**Упругие свойства стекол КСГ-УФ**

Марка стекла	Модуль Юнга (E), Н/м	Модуль Сдвига (G), Н/м
КСГ-УФ1	$6,970 \cdot 10^{10}$	$2,894 \cdot 10^{10}$
КСГ-УФ2	$7,014 \cdot 10^{10}$	$2,997 \cdot 10^{10}$
КСГ-УФ3	$7,289 \cdot 10^{10}$	$3,150 \cdot 10^{10}$

Таблица 4.5

**Значение коэффициента тепло-, температуропроводности и теплоемкости для стекол КСГ-УФ**

Марка стекла	$\lambda_T$ , Вт/м·°С	$\alpha$ , м <sup>2</sup> /с	$c$ , Дж/кг·°С
КСГ-УФ1	0,69	$2,1 \cdot 10^{-7}$	134,3
КСГ-УФ2	0,73	$2,5 \cdot 10^{-7}$	132,7
КСГ-УФ3	0,85	$3,4 \cdot 10^{-7}$	129,4

Таблица 4.6

### Электрофизические характеристики для КГС-УФ

Марка стекла	Частота $\nu$ , Гц	$\varepsilon$	$\alpha$ , Ом/м	$\text{tg}\delta \cdot 10^{-3}$
КГС-УФ1	$10^2$	3,54	$8 \cdot 10^{-11}$	6,03
КГС-УФ2		3,68	$8 \cdot 10^{-11}$	4,23
КГС-УФ3		3,78	$8 \cdot 10^{-11}$	4,99
КГС-УФ1	$10^3$	3,53	$3,27 \cdot 10^{-10}$	1,66
КГС-УФ2		3,65	$6,09 \cdot 10^{-10}$	3,15
КГС-УФ3		3,76	$7,14 \cdot 10^{-10}$	3,66
КГС-УФ1	$10^4$	3,50	$2,48 \cdot 10^{-9}$	1,26
КГС-УФ2		3,63	$4,33 \cdot 10^{-9}$	2,18
КГС-УФ3		3,75	$5,46 \cdot 10^{-9}$	2,63
КГС-УФ1	$10^6$	3,50	$8,33 \cdot 10^{-8}$	2,12
КГС-УФ2		3,62	$8,33 \cdot 10^{-8}$	3,14
КГС-УФ3		3,74	$8,33 \cdot 10^{-8}$	3,72

#### 4.2.2. Применение церий-содержащих золь-гель стекол в качестве сцинтилляторов рентгеновского излучения

В настоящее время большой интерес проявлен к разработке сцинтилляторов на основе примесных стекол, что объясняется простотой их изготовления и возможностью сделать такой сцинтиллятор органической частью ФЭУ. Ранее были исследованы стеклянные сцинтилляторы на основе многокомпонентных стекол, в которых люминесцентные центры представляют собой примеси (активаторы) Ce, Cl, Sm, Cu, Pb, Eu, Tl и другие элементы. Было обнаружено, что наибольшей сцинтилляционной эффективностью (СЭ) обладают стекла, активированные церием [8]. Значение СЭ для них достигает 7 % от NaI(Tl). Низкий световой выход и недостаточная термостойкость сцинтилляционных материалов на основе стекол пока сильно ограничивает область использования, а сцинтилляционный процесс в стеклянных сцинтилляторах недостаточно изучен.

Нами исследованы Ce-содержащие кварцевые золь-гель стекла с концентрацией активатора от 0,1 до 3 % массовых долей, полученные прямым золь-гель методом.

Объемная концентрация активатора  $N_{\text{Ce}}$  в синтезированных стеклах определялась с помощью лазерного эмиссионного анализа с предельной погрешностью  $\delta = \pm 25$  %.

Процентное содержание (массовая доля) технологической примеси хлора измерялось на рентгенометрическом микроанализаторе Camebax и известным образом переводилось в объемную концентрацию  $N_{Cl}$ .

Относительный световыход детектора (образца) определялся с реперным детектором по характерным точкам в соответствии с формулой:

$$C = \frac{A_x K_{x0}}{A_{x0} K_x},$$

где  $A_x$ ,  $A_{x0}$  – номера канала соответствующей характерной точки для исследуемого и реперного детектора;  $K_x$ ,  $K_{x0}$  – относительный коэффициент передачи спектрометрического тракта исследуемого образца и реперного детектора.

Оценка значения абсолютного световыхода проводилась с использованием паспортных значений ФЭУ-130 и литературных данных для сцинтиллятора NaI(Tl).

Анализ результатов исследования сцинтилляционной эффективности (характеристики радиоизотопных источников приведены в табл. 4.7) активированных гель-стекол от количества церия имеет максимум при  $2,2 \cdot 10^3$  фотон/МэВ при концентрации оксида церия  $\sim 0,25$  % массовых долей.

При более высоких концентрациях оксида церия проявляется характерное концентрационное тушение [228] и ухудшение оптической однородности образцов вследствие ликвации-возникновения в стеклообразной структуре микрообластей с повышенной концентрацией легирующих компонентов [229]. При этом максимум радиолюминесценции кварцевых гель-стекол с содержанием оксида церия  $\sim 0,25$  % массовых долей лежит в области 470–480 нм (рис. 4.6). Поскольку ликвация в кварцевых стеклах проявляется при введении легирующих компонентов даже в небольших количествах, необходимо для ее подавления вводить буферные компоненты, позволяющие получать оптически однородные образцы с содержанием присадки до 1,0 %. При содержании активатора 0,25 % массовых долей золь-гель стекло по световыходу (6,6 % от NaI(Tl)) не уступает промышленным стеклообразным сцинтилляционным материалам, полученным методом плавления.

При условии дополнительного легирования подобных кварцевых гель-стекол изотопом  ${}^6Li$  они могут использоваться в качестве детекторов тепловых нейтронов.

Таблица 4.7

## Характеристики радиоизотопных источников

Тип диаметр активного пятна	Радионуклид активность, Бк	Период полу- распада, лет	Энергия, МэВ относительный выход		
			Группа частиц		
			α	β	γ-излучение
ОСАИ 12	$^{238}\text{Pu}$ $(4,6 \pm 0,9) \cdot 10^4$	87,8	$\frac{5,50}{0,72}$ $\frac{5,46}{0,28}$	—	—
1СО 11,3	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ $2,0 \cdot 10^4$	28,7	—	$\frac{0,61^*}{1,0}$ $\frac{2,23^*}{1,0}$	—
ОСГИ 4	$^{137}\text{Cs}$ $10^5$	30,2	—	$\frac{0,51^*}{0,93}$ $\frac{1,18^*}{0,07}$ $\frac{0,62^{**}}{0,08}$	$\frac{0,66}{0,85}$
	$^{241}\text{Am}$ $10^5$	432	—	—	$\frac{0,059}{0,36}$ $\frac{0,026}{0,02}$
Г.Сs7.012.4	$^{137}\text{Cs}$ $5 \cdot 10^5$	30,2	—	—	$\frac{0,66}{0,85}$

\* Граничная энергия.

\*\* Энергия конверсионных электронов.

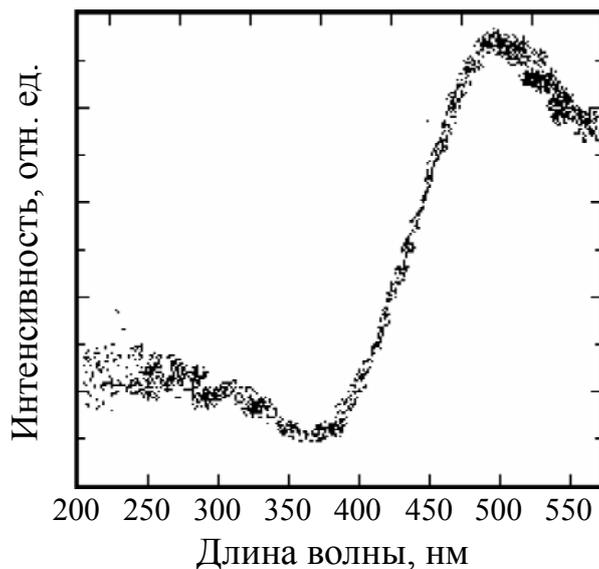


Рис. 4.6. Спектр радиолюминесценции кварцевого гель-стекла с содержанием оксида церия ~0,25 % массовых долей

Наночастицы в состав стеклообразной матрицы могут быть также введены с использованием наполнителей коллоидных систем, например, в виде пирогенных кремнеземов (аэросилов), содержащих в своем составе наноразмерные частицы оксидов. Газофазное модифицирование аэросилов наноразмерными частицами  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  проводилось с целью дальнейшего их введения в коллоидные системы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и синтеза стеклообразных материалов, обладающих особыми люминесцентными характеристиками [230], [231]. Процесс золь-гель синтеза монолитных стекол с использованием в качестве наполнителя аэросилов описан в работе [5]. Модифицирование аэросила А-300 осуществляли из газовой фазы в кварцевом реакторе в вакууме и потоке инертного газа при температуре подложки  $240 \pm 5$  °С. Особенностью изучаемого варианта золь-гель процесса является введение активных люминесцирующих частиц в составе аэросила А-300 по методу «разбавления». В связи с большой концентрацией  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в составе модифицированного аэросила требуется значительное уменьшение активных частиц в золь-коллоидной системе и соответственно в ксерогелях и формируемом стекле.

#### ***4.2.3. Получение образцов объемных стеклообразных материалов методом плавления золь-гель шихты с использованием модифицированных аэросилов***

Легированное церием боратные и силикатные стекла обладают многими полезными свойствами, в частности, отсекают УФ-излучение, демонстрируют люминесценцию в УФ- и видимой области спектра

[22], являются основой сцинтилляторов и лазерной средой [23]. Кроме того, в сложных боратных стеклах состава  $B_2O_3-Ce_2O_3-Li_2O$  обнаружено высокое значение постоянной Верде в ультрафиолетовой области спектра, что открывает широкие возможности его применения в оптическом приборостроении и квантовой электронике, например, для создания магнитооптических (фарадеевских) затворов, модуляторов, циркуляторов и аналогичных устройств [234].

Имеется две особенности при получении золь-гель стекол, легированных Се: 1) два валентных состояния церия, соответствующие  $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  обеспечивают различные оптические свойства стекла; 2) в зависимости от типа матрицы, в которой распределены ионы Се, среды, в которой обрабатываются стекла, а также наличия соактиваторов эти два состояния ( $Ce^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ ) могут сосуществовать одновременно, приводя к нестабильности и невоспроизводимости характеристик.

Поэтому представляется интересной проблемой использовать для непрямого золь-гель процесса синтеза оптического стекла [5] кремнезем, изначально содержащий церий в виде наночастиц оксидной фазы, например,  $Ce_2O_3$ , нанесенной на поверхность аэросила  $SiO_2$  в необходимой концентрации.

Цель настоящего этапа работы – получение образцов плавленого силикатного стекла, содержащего церий в виде наночастиц  $Ce_2O_3$ , нанесенных на поверхность пирогенного кремнезема.

Предложен новый состав и технология получения церий-содержащего стекла, позволяющий синтезировать стеклофазу при относительно низких температурах (1000–1200 °С) в воздушной среде с преимущественным содержанием церия в виде наночастиц оксида  $Ce_2O_3$ , равномерно распределенных в сетке стекла.

Большинство силикатных стекол в своем составе содержит значительное количество оксидов щелочных металлов ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ) в качестве модификатора силикатной сетки, позволяющего снизить температуру размягчения и формования (выработки) стекла. Однако введение оксидов щелочных металлов снижает химическую стойкость материала (в частности, падает водостойкость). В связи с этим был предложен новый состав шихты, включающий  $SiO_2$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  и  $Ce_2O_3$ . Диоксид кремния в данном случае используется в виде аэросила А-380 с размером первичных частиц 5–15 нм, а оксид церия находится в виде наноразмерных частиц, нанесенных на поверхность аэросила А-380 (ИХП НАНУ).

Технология получения шихты для загрузки в тигель предполагает формирование однородной смеси оксидов, гидроокисей и солей соответствующих элементов. Состав исходной смеси следующий:

- $\text{SiO}_2$  – аэросил А-380;
- $\text{SiO}_2:\text{Ce}_2\text{O}_3$  – аэросил модифицированный;
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – бура;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;
- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

Все ингредиенты взвешиваются и диспергируются в водной среде при интенсивном перемешивании механической мешалкой одновременно с использованием ультразвуковой активации (частота 18 кГц, мощность 250 Вт).

Аэросил А-380 и модифицированный А-300 вводятся при перемешивании порциями. После завершения диспергирования смеси (1 ч), получаемая однородная суспензия выливается в выпарительные чаши и дегидратируется при температуре 60–80 °С в течение 8–12 ч для удаления влаги приблизительно до содержания 15–18 % массовых долей. Затем получаемая полусухая смесь с усилием 6 ГПа обрабатывается в металлической пресс-форме, имеющую форму цилиндра. Заготовки помещаются в тигли, изготовленные из фарфорово-глиняной массы следующего состава: глина Веселовская – 28±5 % массовых долей; каолин Просяновский – 40±5 % массовых долей; пегматит Чупинский – 20±5 % массовых долей; кварцевый песок – 12±5 % массовых долей.

Тигли после изготовления сырца предварительно подсушиваются и обжигаются до пористого состояния (30–50 % пористости) при температуре 800–900 °С. Тигли с загрузкой помещают в печь и проводят процесс плавления шихты по определенной программе, выдерживают при температуре 1100 °С в течение 2-х ч для гомогенизации стекла. При расплавлении шихты стекло смачивает стенки тигля и расплав частично входит в поры тигля (на глубину 0,5–1 мм). При остывании стекла и стенки тигля за счет разницы коэффициентов линейного расширения происходит частичное разрушение пористой стенки и дна тигля ввиду его малой прочности. Таким образом, слиток застывшего стекла не разрушается, формируется без трещин и напряжений.

Технологический процесс получения образцов объемных стеклообразных материалов непрямым золь-гель методом с использованием модифицированных аэросилов  $\text{ASe}^{3+}$  может быть представлен схемой на рис. 4.7.



Рис. 4.7. Схема непрямого золь-гель процесса получения образцов объемных стеклообразных материалов

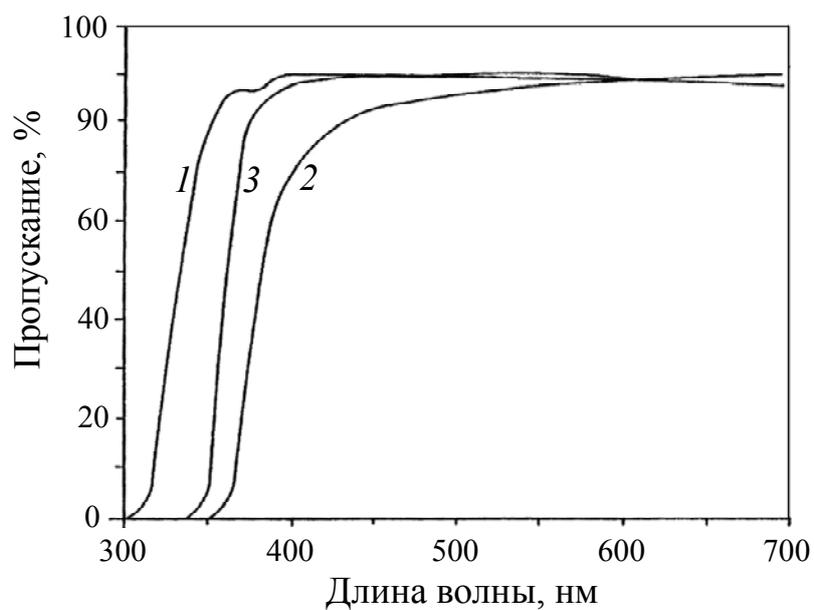


Рис. 4.8. Спектры пропускания стекол, содержащих  $\text{Se}_2\text{O}_3$

Полученные образцы Се-содержащего стекла были вырезаны в форме пластин толщиной 3 мм, подвергнуты шлифовке и полировке. Спектры пропускания, снятые для образцов, содержащих 0,5, 1,0 и 1,5 % массовых долей  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в составе полученного стекла приведены на рис. 4.8. Из рассмотрения рисунка очевидно, что стекла обладают отрезающими УФ-радиацию свойствами [35]. Причем наблюдается смещение края полосы поглощения в длинноволновую сторону по мере увеличения содержания наночастиц  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  в составе стекла.

### 4.3. Наночастицы соединений Fe-Co и перспективы использования их магнитных свойств

Магнитомягкие ферромагнетики характеризуются высокими значениями магнитной проницаемости ( $\mu_{\text{макс}}$  достигает  $10^6$ ), узкой петлей магнитного гистерезиса, малыми потерями энергии при перемагничивании, благодаря чему находят широкое применение при изготовлении: магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле, дефектоскопов, магнитных головок для видео- и звукозаписи, магнитных экранов, а также конструкционных элементов СВЧ-приборов специального назначения. В частности, магнитомягкими ферромагнетиками являются:

- электротехническое железо и стали (низкоуглеродистые и кремнистые) [1];
- кристаллические сплавы на основе Fe–Ni, в том числе бинарные (пермаллои) и легированные Mo (суперпермаллои), Mn (муметалл), Cr, Ti, Nb, Cu, Al (изопермы); на основе Fe–Co с добавками V (пермендюры) [2]–[5];
- сплавы на основе Fe–Ni–Co с добавками Mn и Cr (перминвары); на основе Fe–Al (алферы, алфенолы) и Fe–Si–Al (алсиферы, сендасты и др.);
- аморфные сплавы на основе Fe (типа 80 % Fe, 20 % B), Fe–Ni (типа 40 % Fe, 40 % Ni, 20 % SiB), Co–Fe (типа 70 % Co, 5 % Fe, 10 % Si, 15 % B), Co–Zr, Co–Zr–Mo [6], [7];
- ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, ортоферриты (со структурой перовскита);
- композиты – магнитодиэлектрики на основе ферромагнитного порошка (карбонильное железо, пермаллой, алсифер, сендаст) с диэлектрическим связующим (полимеры, жидкое стекло и т. п.).

Аморфные сплавы (обычно изготавливают в виде тонкой ленты) сочетают в себе высокие магнитные свойства с хорошими прочностны-

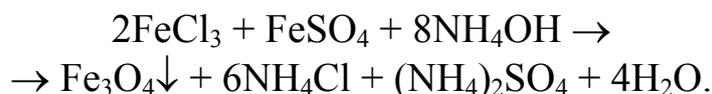
ми характеристиками, коррозионной стойкостью, температурной и деформационной стабильностью. Ферриты и магнитодиэлектрики характеризуются сравнительно небольшими значениями магнитных характеристик (начальная магнитная восприимчивость  $\mu_n = 5,10^4 - 2,10^4$ ,  $B_s = 0,3 - 0,5$  Тл,  $H_c = 3,10^3$  А/м) и высоким удельным электрическим сопротивлением ( $\rho \sim 10^{14}$  Ом·м). Известно [9], что магнитные и электрические свойства магнитодиэлектриков можно регулировать изменением химического состава сплавов и связующего, режимов спекания и термообработки. Для получения объемных изделий из аморфных ферромагнетиков в основном применяют метод формования порошков со связкой и компактирование последних путем приложения высоких давлений при небольшом нагреве. Для производства магнитных изделий был выбран способ, позволяющий использовать связку в виде мелкого металлического порошка в термопластичной смоле. Общее количество связки не превышало 10 %. Сформованные заготовки спекали при температурах, не превышающих температуру термодеструкции аморфного сплава. В процессе проведения исследовательской работы была разработана технология компактирования аморфных порошков с использованием органических связок, включающих, в частности: формальдегидные смолы, полистирол, полипропилен и т. п. Хорошие результаты были получены для эпоксидной смолы ЭД-20, добавляемой в качестве связки в количестве 4–5 % массовых долей. Порошок со связкой прессовали при невысокой температуре и давлении 50 МПа (с выдержкой под давлением в течение 1 ч). Образцы после такой обработки приобретали гладкую поверхность, 100%-ную плотность и прочность на изгиб около 40 МПа. Магнитодиэлектрики, полученные из аморфных порошков, имели низкие потери и повышенную рабочую частоту.

При создании композиционных материалов применялись гибридные органо-неорганические материалы, сформированные по золь-гель технологии, характеризующиеся наличием химической связи между неорганическим и органическим структурными компонентами. В частности, гибридные материалы были синтезированы в результате процесса сополимеризации золя оксида алюминия и эпоксидной смолы. Полученные органо-неорганические пластики обладали высокой термостабильностью и прочностью (более чем в 2 раза превосходящей прочность эпоксидного пластика).

Проведенные эксперименты по компактированию магнитодиэлектриков из порошков распыленного железа и сплава «Сендаст» показали, что в композиционном материале, получаемом методом полусухого од-

ноосного прессования без дополнительных способов уплотнения шихты остается до 25 % скрытых пор. С целью получения изделий из магнитомягкого материала повышенной плотности была разработана специальная вакуумируемая пресс-форма. В результате применения модернизированных пресс-форм и оптимизации методики прессования заготовок, составов связующих и режимов термообработки были получены магнитодиэлектрические материалы со следующими физико-механическими характеристиками: прочность на разрыв – 80–150 кг/см<sup>2</sup>; ударная вязкость – не менее 20 кДж/м<sup>2</sup>; водостойкость – 1 класс.

Отличительной особенностью формируемого в данной работе композиционного материала является то, что в состав связующего для магнитодиэлектрика вводится ультрадисперсный оксидный порошок – магнетит. (химическая формула Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Получение порошка основано на использовании железосодержащих реактивов и путем соосаждения гидроксидов в щелочной среде при pH = 9–12. Ионы растворимых солей удаляют трех- или четырехкратной промывкой магнетита дистиллированной водой. Нами использован способ получения магнетита, основанный на химической реакции



После многократной промывки осадка в дистиллированной воде к увлажненной фракции при нагреве и перемешивании добавляли основу, содержащую олеиновую кислоту. Далее следовал процесс сушки на воздухе в вентилируемом сушильном шкафу при температуре 70–80 °С.

Для определения технических параметров получаемого материала на основе порошка сплава Fe–Co, проводился его рентгеноструктурный анализ. По результатам анализа установлено, что для улучшения функциональных характеристик последнего необходимо проводить очистку металла от окисла и окалины, а для снятия внутренних напряжений – ввести технологический этап предварительного отжига. Было установлено, что после отжига напряжения снижаются в 3 раза, при этом на рентгенограмме просматривается структура сплава в виде твердого раствора Fe–Co, а соотношение интенсивностей максимумов для железа и кобальта соответствует их концентрационному соотношению 60 % – Fe, 40 % – Co. Последующее прессование увеличивает напряжения лишь в пределах 5 %, что существенно не влияет на характеристики полученного композита (рис. 4.9).

Измерение свойств магнитодиэлектриков проводилось в лаборатории кафедры ЭКАО МЭИ. С использованием порошков Fe–Co спла-

ва зернистостью 40–110 мкм (кривая 1), 110–150 мкм (кривая 2) больше 150 мкм (кривая 3) и 40–100 мкм (без обработки в водороде) (кривая 5) была достигнута индукция насыщения 1,0 Тл (для отожженного в атмосфере водорода при температуре 870 °С в течение 2 ч, при электросопротивлении материала исследуемых образцов в диапазоне 50–100 кОм·см) (рис. 4.10).

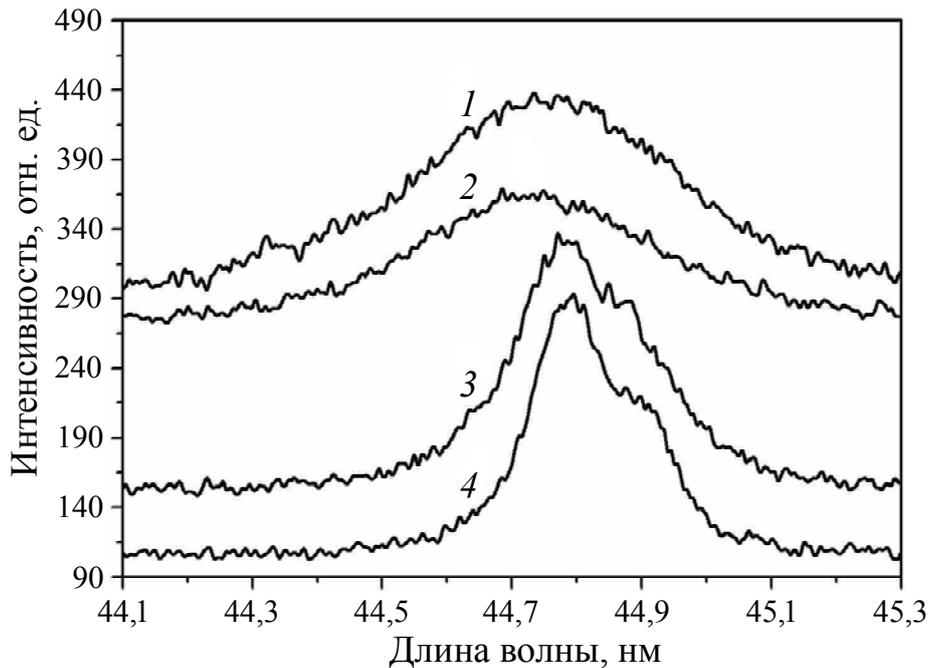


Рис. 4.9. Рентгенограммы сплава Fe–Co на разных стадиях обработки:  
 1 – исходный порошок; 2 – порошок после промывки дистиллированной водой; 3 – порошок, отожженный в водороде (800 °С, 1 ч) и подвергнутый прессованию; 4 – порошок, отожженный в водороде (800 °С, 1 ч)

На основе разработанных технологий были получены экспериментальные образцы магнитомягких материалов кольцеобразной формы, прошедшие предварительные испытания на предмет их дальнейшего использования в качестве магнитодиэлектрических изделий (в частности, статора и ротора электрических машин). Необходимо отметить, что новый тип магнитомягкого материала с высокими магнитными характеристиками ( $B_s$  и  $\mu$ ), а также большим электросопротивлением (для уменьшения вихревых токов) может быть получен путем компактирования порошка Fe–Co сплава с высокой индукцией (~2,4 Тл), полученного посредством распыления водой из расплава и имеющего однодоменную структуру (величина зерна в частицах  $\leq 1$  мкм), отожженного в потоке сухого водорода при  $T = 900$  °С.

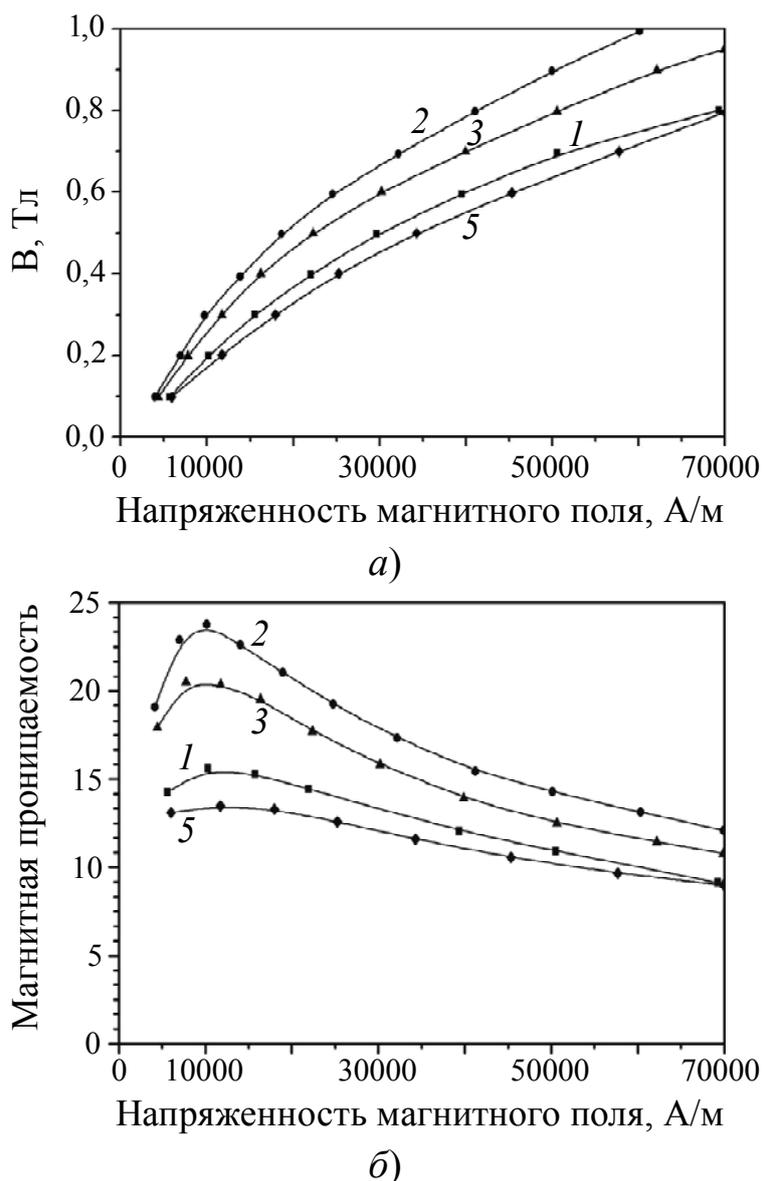
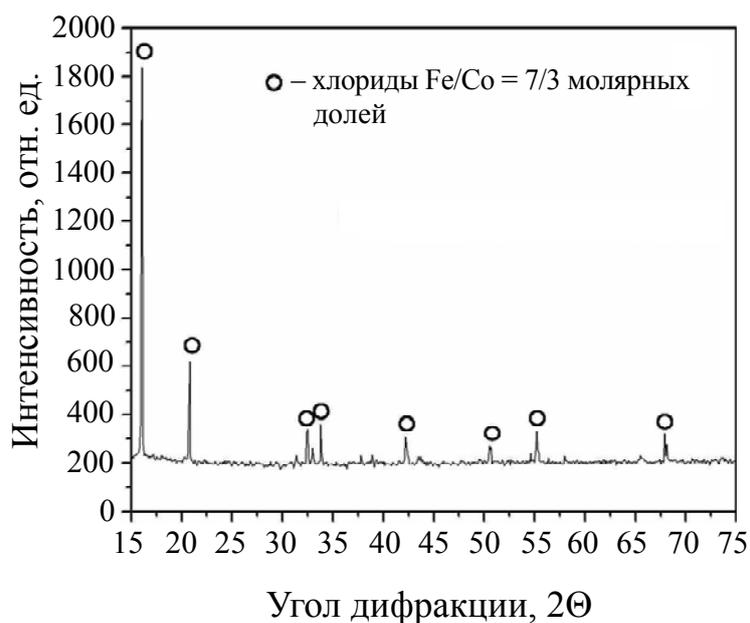


Рис. 4.10. Кривые намагниченности (а) и относительной магнитной проницаемости (б)

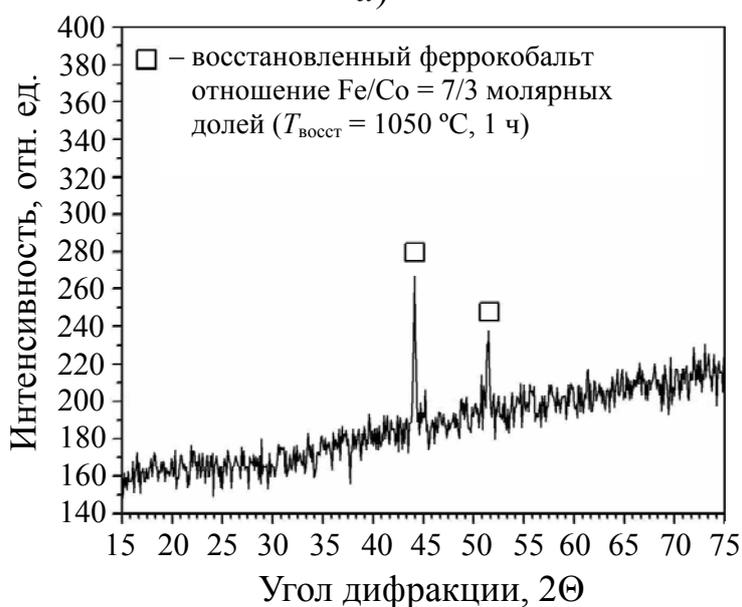
Размер частиц такого порошка феррокобальта составляет  $\sim 40\text{--}150$  мкм (до 80 % от объема). Для повышения начальной магнитной проницаемости компакта необходимо добавить аморфный сплав (например, 82К3ХСР) с высокой магнитной проницаемостью до  $10^6$  (20 % от общего объема), размер частиц которого составляет  $\leq 40$  мкм. С целью снижения пористости конечного материала был применен метод полусухого прессования под вакуумом с предварительным вибрационным уплотнением шихты. Для заполнения остаточных пор сформированного композита вводился этап импрегнирования последнего с помощью специальных высокотемпературных полимеров – анаэробных герметиков, в которые предварительно вводятся наноразмерные час-

тицы Fe–Co. Известно [1]–[2], что феррокобальтовые сплавы (при содержании кобальта 27–30 атомных процентов) обладают максимальной магнитной индукцией (~2,4 Тл). При введении наночастиц таких сплавов в структуру ферромагнитных материалов возможно повышение магнитных характеристик последних в результате процесса заполнения этими наночастицами пространства между частицами железа и связующим веществом, образующими основную матрицу. Предварительные исследования показали, что получение наноразмерных частиц феррокобальта (отношение Fe/Co = 7/3 атомных процентов) возможно путем прямого восстановления в водороде хлоридов указанных металлов. Предварительно хлорид железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , степень химической чистоты – чда) и хлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , степень химической чистоты – чда) растворялись в изопропиловом спирте (чда). В результате на молекулярном уровне происходило взаимное однородное перемешивание ионов  $\text{Fe}^{+3}$  с ионами  $\text{Co}^{+2}$ . Рассчитанные навески соли железа и кобальта, растворяемые на 100 мл спирта, составляли 17,6547 г и 7,1355 г, соответственно. Выпаривание полученного спиртового раствора проводили в вентилируемом термошкафу при  $T = 50^\circ\text{C}$  естественным путем из открытых чашек Петри. Полученную после выпаривания смесь солей подвергали тонкому помолу (использовались агатовые ступки, что исключало возможность загрязнения солей на этапе помола). Восстановление тонкоразмолотых солей проводили в кварцевом реакторе в атмосфере осушенного водорода согласно технологии, описанной в работе [9]. Сначала проводили восстановление солей при  $T = 1050^\circ\text{C}$  (1 ч), а затем, постепенно охлаждая реактор ( $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) – при  $870^\circ\text{C}$  (2 ч) (что позволяло получить нужную кристаллическую модификацию феррокобальта). На рис. 4.11 приводятся рентгенограммы смеси солей до восстановления (после сушки в термошкафу) и после восстановления по указанному температурному режиму (рис. 4.11, а, б, соответственно).

Видно (рис. 4.11, б), что восстановление в водороде смеси хлоридов указанных солей металлов приводит к образованию металлических частиц, идентифицированных как феррокобальт (несмотря на отличия в химии процессов восстановления данных металлов). Полученный в результате такого восстановления феррокобальт представлял собой мелкодисперстный порошок, легко переводимый в состояние коллоидной взвеси путем УЗ-диспергирования в органическом носителе (например, ацетоне).



а)



б)

Рис. 4.11. РФА-спектры смеси солей железа и кобальта до (а) и после (б) восстановления в водороде

При компактировании магнитомягких материалов, сформированных по вышеописанной технологии, было установлено, что за счет микрокристаллической структуры частиц Fe–Co сплава распыленного водой, происходит деформирование (спрессовывание) указанных частиц, в отличие от частиц аморфного сплава (типа 82К3ХСР), которые тверже частиц феррокобальта в 5–10 раз. В результате, в процессе формирования материала в целом, происходило впрессовывание твер-

дых частиц в более мягкие частицы, что позволило получить конечные изделия плотностью 5,7–5,9 г/см<sup>3</sup>.

Возможные области практического применения сформированных магнитодиэлектрических материалов:

- изготовление высокочастотных инверторов: магнитопроводов, трансформаторов и магнитных усилителей, дросселей, реле и т. п., работающих при повышенных частотах и нагрузках (благодаря отсутствию индукционных токов за счет высокого электрического сопротивления и применению магнитомягких материалов);
- получение высокомошных генераторов малого размера (расчетная мощность электрогенератора диаметром порядка 6 см составит до 1 кВт – при использовании композиционных магнитодиэлектрических материалов разработанного состава);
- возможность повышения эффективности действующих турбин на 20 % (за счет увеличения частоты вращения);
- в авиационно-космических системах: при конструировании малогабаритных мощных электроэнергетических и электромеханических установок.



# **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Синтез наночастиц металлов и их химических соединений в силикатных стеклах, пористых аморфных матрицах и пленках имеет ряд особенностей, связанных как с механизмом образования самих частиц, так и параметрами матрицы, в которой они локализованы. Золь-гель технология является универсальным методом синтеза таких систем – однокомпонентных и многокомпонентных силикатных материалов (порошков, высокопористых ксерогелей, пленок и стекол), и обладает существенными преимуществами по сравнению со стандартными технологиями. Среди них: высокая гомогенность золь-гель стекол и пленок; возможность формирования монолитных кварцевых стекол при значительно более низких температурах, чем в методе плавления шихты; высокая реакционная способность пористой ксерогельной заготовки, что дает возможность получать неравновесные наноразмерные фазы металлических и полупроводниковых частиц.

В результате экспериментальных исследований процессов синтеза наночастиц металлов, их оксидов и халькогенидов в силикатных золь-гель матрицах были определены условия, при которых возможно регулировать процесс формирования наночастиц, их структуру, химический и стехиометрический состав.

Отдельно были изучены процессы формирования тонких двухслойных золь-гель покрытий на стеклянных и кремниевых подложках. Показано, что золь-гель метод позволяет получать силикатные стекла и пленки, содержащие в своей структуре локализованные наночастицы металлов и их полупроводниковых соединений с возможностью регулирования дисперсии размеров последних.

Определены механизмы регулирования внутренней структуры формируемых силикатных материалов в процессе перехода золь→ксерогель→золь-гель стекло, а также особенности взаимодействия ионов переходных металлов с  $\text{SiO}_2$ -матрицей при внешней термостимулированной обработке в контролируемой газовой среде: на воздухе, атмосфере водорода и парах селена (серы).

Ряд полученных золь-гель стекол был успешно применен в качестве: пассивных лазерных затворов (ЗГС, содержащие наночастицы  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ); оптических УФ-светофильтров (ЗГС, легированные ионами  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$ ); термостойких люминесцентных материалов (при активировании силикатных матриц ионами редкоземельных элементов и переходных металлов). Тонкие золь-гель пленки, содержащие оксиды переходных металлов, нашли свое применение в виде покрытий очковых линз, используемых в очках для работы на компьютере (ЗГП, окрашенные ионами железа)

и для уменьшения нагрузки на глаза при вождении транспортных средств, а также работе при ярком освещении (ЗГП, окрашенные ионами Co или Mn). Приведены также результаты исследований, связанных с природой образующихся оптически активных центров, сделан прогноз перспектив практического применения оптических золь-гель материалов, содержащих наночастицы металлов, оксидов и полупроводниковых соединений.

Рассмотрен вопрос синтеза наночастиц сплава Fe–Co, используемых при формировании магнитодиэлектрических материалов. Результаты исследований предполагают их практическое применение в качестве функциональных материалов в энергосиловых установках, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками.

Представленная работа охватывает широкий спектр результатов исследований, полученных авторами за последние 15 лет в области синтеза силикатных материалов различного функционального назначения с применением золь-гель метода. Многие вопросы, связанные с влиянием матрицы SiO<sub>2</sub> на особенности локализации легирующих добавок (наночастиц, ионов переходных и редкоземельных металлов, комплексных соединений фосфора и фтора), а также связанные с этим изменения параметров формируемых материалов (порошков, наноструктурированных композитов, стекол и пленок) остаются открытыми. Исследования в этом направлении будут продолжены. В дальнейшем авторами планируется опубликовать ряд работ, посвященных изучению механизмов образования и свойствам наночастиц (металлов и полупроводников) в многокомпонентных силикатных стеклах, синтезированных с применением золь-гель метода, а также проблемам получения нанокompозитов (в виде порошков и керамик сложного состава), обладающих улучшенными люминесцентными характеристиками в видимой и ИК-областях спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химия поверхности кремнезема : в 2 ч. / под ред. А. А. Чуйко. – Киев : Изд-во ИХП НАНУ. – 2001. – Ч. 1. – 736 с.
2. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – Москва : Академкнига, 2004. – 207 с.
3. Пул, Ч.-мл. Нанотехнологии (Introduction to Nanotechnology) / Ч.-мл. Пул, Ф. Оуэн. – Москва : Техносфера, 2006. – 336 с.
4. Петров, Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – Москва : Наука, 1986. – 368 с.
5. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. – 210 с.
6. Айлер, Р. Химия кремнезема : в 2 ч. / Р. Айлер ; пер. с англ. Л. Т. Журавлева ; под ред. В. П. Прянишникова. – Москва : Мир, 1982. – Ч. 1 ; Ч. 2. – 1127 с.
7. Brinker, C. J. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – Boston. – N. Y. – Tokyo : Acad. Press., 1990. – 908 p.
8. Hench, Larry L. The sol-gel process / Larry L. Hench, Jon K. West // Chem. Reviews. – 1990. – Vol. 90, № 1. – P. 33–72.
9. Анализ кремнийорганических соединений / А. П. Крешков [и др.]. – Москва : ГНТИ хим. лит-ры, 1954. – 255 с.
10. Hrubesh, L. W. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications / L. W. Hrubesh, J. F. Poco // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 46–53.
11. Wensel, J. Sol-gel technology in the glass industry / J. Wensel // Glass. Curr. Issues. proc. NATO Adv. Study Inst. Tenerife. – 1984 Apr. 2–3, Dardrech e. a. 1985. – P. 224–231.
12. Стекло : справочник / под ред. Н. М. Павлушкина. – Москва : Стройиздат, 1973. – 487 с.
13. Mackenzie, J. D. Applications of sol-gel method for glass and ceramics processing / J. D. Mackenzie // Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites. – 1984. – P. 15–26.
14. Schmidt, H. The sol-gel process for non-metallic inorganic materials / H. Schmidt, H. Scholze // Aerogel Int. Symposium. – 1985. – P. 49–56.
15. Nomiva, Y. Present state and future prospects for the colloid process for fine ceramics / Y. Nomiva // J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed. – 1989. – V. 97, № 1. – P. 21–29.

16. Dislich, H. Sol-gel: sciens, processes and products / H. Dislich // *J. Non-Crystal. Solids.* – 1986. – V. 80, № 1. – P. 115–121.
17. Roy, R. Gel route to homogeneous glass preparation / R. Roy // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1969. – V. 52, № 5. – P. 344–345.
18. Roy, R. Neue Herstellungsverfahren fur Sonderkeramik / R. Roy // *Ceram. Z.* – 1974. – Bd. 26, № 7. – S. 386–389.
19. Изучение процесса образования стекла из синтетической многокомпонентной шихты / Л. Н. Козлова [и др.] // *Стекло и керамика.* – 1976. – № 8. – С. 5–7.
20. Nogami, M. Dehydration of gels and glasses in the systems  $B_2O_3-SiO_2$  and  $ZrO_2-SiO_2$  prepared by the sol-gel process from memal alkoxides / M. Nogami // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1984. – Vol. 67, № 12. – P. 258–259.
21. Johnson, D. W. Sol-gel processing of ceramic and glass / D. W. Johnson // *J. Am. Ceram. Soc. Dull.* – 1985. – Vol. 84, № 12. – P. 1597–1602.
22. Jones, R. W. Advancements in sol-gel glasses technology / R. W. Jones // *Glass. Ind.* – 1986. – P. 49–52.
23. Sakka, S. Sol-gel synthesis of glasses: present and future // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1985. – Vol. 64, № 11. – P. 1463–1466.
24. Гель-стекло метод в получении синтетических материалов: Обзорная информация / Г. Ф. Сметанина [и др.] // Сб. НИИ Техн.-эконом. исслед. Химическая промышленность. Сер. Реактивы и особочистые вещества. – 1985. – 34 с.
25. Prassas, M. Physical chemical facters in sol-gel processing. Chapter 9 / M. Prassas, L. L. Hench // *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites.* – 1984. – P. 100–125.
26. Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконно-оптических систем связи и датчиков / Н. Р. Гордова [и др.] // *Итоги науки и техники. Сер. Технология силикатных и тугоплавких материалов.* – Москва. – 1989. – Т. 2. – С. 81–100.
27. Lua, S. Low temperature synthesis of monolithic silica glass from the system  $Si(OC_2H_5)_4-H_2O-HCl-HOCH_2CH_2CH_3$  by the sol-gel method / S. Lua, K. Tian // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1988. – Vol. 100, № 1/3. – P. 254–262.
28. Klein, L. C. Low temperature synthesis of monolithic materials / L. C. Klein, G. J. Garvey // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1980. – V. 38–39, № 1. – P. 40–45.
29. Klein, L. C. Silicon alcocsides in glass technology / L. C. Klein, G. J. Garvey // In: *Soluble Silicates Symposium.* – Washington. – 1982. – P. 293–304.
30. Nobrega, M. C. Microstructure, optical, and dielectric characterization of porous gel silica impregnated with PMMA / M. C. Nobrega, L. C. F. La Torre, J. K. West // *Materials Characterization.* – 1998. – Vol. 40. – P. 1–5.

31. Mezza, P. Sol-gel derived porous silica films / P. Mezza, J. Phalipou, R. Sempere // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1999. – Vol. 243. – P. 75–79.

32. The structure of confined oxygen in silica xerogels / B. S. Schirato [et al.] // *Science*. – 1995. – Vol. 267. – P. 369–371.

33. Попович, Н. В. Процессы геле- и стеклообразования в системе  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  / Н. В. Попович, Н. В. Жирнова, Р. Я. Ходаковская // *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та*. – 1989. – № 157. – С. 88–94.

34. La Course, W. C. Sol-gel Process for Fibers and Films of Multi-component Materials / W. C. La Course, S. Kim // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 1987. – Vol. 8, № 9–10. – P. 1128–1134.

35. Yuan, L.  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  monolithic glass formation from sol-gel / L. Yuan, G. Yao // *J. Non-cryst. Sol.* – 1988. – Vol. 100. – P. 309–315.

36. Klein, L. Preparation of crack-free titania-silica gels / L. Klein, N. Gispens // *Mater. and Manuf. Processes*. – 1989. – Vol. 4, № 3. – P. 439–448.

37. Beier, W. Kinetics of sol-gel glass formation in the system  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$  / W. Beier, A. A. Goktas, G. H. Frichat // *J. of Non-cryst. Sol.* – 1990. – Vol. 121. – P. 163–166.

38. Synthesis of  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  glasses by sol-gel process / J. P. Pirard [et al.] // *Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Madrid*. – 1992. – Vol. 7. – P. 257–262.

39. Aizawa, M. Preparation of  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  glass via sol-gel process containing a large amount of chlorine / M. Aizawa, Y. Nosaka, N. Fujii // *J. of Non-Cryst. Solids*. – 1994. – Vol. 168. – P. 49–55.

40. Preparation of rare earth element doped gradient index glass / H. Ruili [et al.] // *Prog. of XVII Int. Congress on Glass*. – 1995. – Vol. 4. – P. 222–227.

41. Optical non-linearity of  $\text{TiO}_2$ -containing glasses measured by Z-scan technique / T. Hashimoto [et al.] // *J. of Non-Cryst. Solids*. – 1999. – Vol. 253. – P. 30–36.

42. Borelly, N. F. The glasses of  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  system for fibre optics / N. F. Borelly, B. G. Aitken, M. A. Newhous // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1995. – Vol. 185. – P. 109–114.

43. Kosuge, K. Titanium-Containing Porous Silica Prepared by a Modified Sol-Gel Method / K. Kosuge, P. S. Singh // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 3563–3569.

44. Characterization of Titanium-Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol / H. Yanashita, [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 5870–5875.

45. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Ленинград : Химия, 1974. – 352 с.

46. Холодков, А. В. Особенности фотолюминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в силикатных стеклах, полученных плазмохимическим осаждением в СВЧ разряде при пониженном давлении / А. В. Холодков, К. М. Голант // Журн. техн. физики. – 2005. – Т. 75, вып. 6. – С. 46–53.

47. Взаимодействие расплавленного железа с керамикой на основе оксида железа и алюминия / Ю. П. Удалов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30, № 1. – С. 122–131.

48. Segal, D. L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxyde intermediates / D. L. Segal // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 63. – P. 183–191.

49. Sheppard, L. M. Low-Temperature Synthesis of Ceramics / L. M. Sheppard // Adv. Vat. and Process. inc. Metal Progr. – 1986. – Vol. 130, № 5. – P. 47–51.

50. Ogihara, T. Hydrolysis of Metal Alkoxides in Homogeneous Solutions / T. Ogihara // Fine Particles Synthesis, Characterisation and Mechanism of Growth / ed. T. Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P. 35–57.

51. Rao, R. R. Growth and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphor films by sol-gel process / R. R. Rao // Solid State Comm. – 1996. – Vol. 99, № 6. – P. 439–443.

52. Попович, Н. В. Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом / Н. В. Попович, В. В. Федоров // Стекло и керамика. – 2000. – № 3. – С. 8–10.

53. Beecroff, L. Nanocomposite materials for optical application / L. Beecroff, C. K. Ober // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1302–1317.

54. Saha, S. K. Aqueous Sol-Gel Synthesis of Powders in the  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  Systems Using Zirconium Formate and Tetraethoxysilane / S. K. Saha, P. Pramanik // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – Vol. 159. – P. 31–37.

55. Силикаты иттрия из соосажденной шихты / Х. А. Чергес [и др.] // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 5. – С. 111–113.

56. Синтез и люминесценция ортованадата иттрия, активированного неодимом и кремнием / Х. А. Чергес [и др.] // Неорган. материалы. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 989–992.

57. Roy, R. Ceramics by the Solution – Sol-Gel Route / R. Roy // Science. – 1987. – V. 238. – P. 1664–1669.

58. Попович, Н. В. Золь-гель метод получения цинк-силикатных люминофоров / Н. В. Попович, Ц. И. Христов, С. С. Галактионов // Стекло и керамика. – 1993. – № 9–10. – С. 19–22.

59. Konno, K. Reactions in microemulsions / K. Konno // Fine Particles Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth / ed. T. Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P. 84–97.

60. Романовский, Б. В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. В. Романовский, Е. В. Макшина // Соровский образоват. журн. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 50–55.

61. Gwak, J.-H. Sol-gel preparation of AuCu and Au<sub>4</sub>Cu nanocluster alloys in silica thin films / J.-H. Gwak, S.-J. Kim, M. Lee // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102. – P. 7699–7704.

62. De, G. Sol-gel synthesis of metal nanoclusters-silica composite films / G. De // J. Sol-gel Science and Technology. – 1998. – Vol. 11. – P. 289–298.

63. Formation of copper and silver nanometer dimension clusters in silica by the sol-gel process / G. De [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68, № 26. – P. 3820–3822.

64. Stabilization of copper based colloidal particles in sol-gel SiO<sub>2</sub>-films / L. A. Manzanares-Martinez [et al.] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 30–35.

65. Исследование оптических свойств кварцевого стекла с добавками Fe и Cu, полученного золь-гель методом / Х. Гонзалес-Эрнандес [и др.] // Неорг. материалы. – 1998. – Т. 34, № 12. – С. 1509–1514.

66. Перес-Роблес, Х. Ф. Структура кварцевого стекла, изготовленного по методу желатинизации раствора, легированного медью и отожженного в окислительной и восстановительной атмосферах / Х. Ф. Перес-Роблес, Л. А. Гарсия-Серда, Ф. Х. Эспиноза-Белтран // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 11. – С. 1389–1395.

67. Annealing behavior of silver, copper, and silver-copper nanoclusters in a silica matrix synthesized by the sol-gel technique / G. De [et al.] // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80, № 12, – P. 6734–6739.

68. Formation of copper and silver nanometer dimension clusters in silica by the sol-gel process / G. De [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68, № 26. – P. 3820–3822.

69. Structural evolution of colloidal particles in porous SiO<sub>2</sub> coatings / R. Bernal [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 38. – P. 857–862.

70. Исследование химического состояния меди в композитных пленках Cu/SiO<sub>2</sub> методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / С. А. Гуревич [и др.] // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 10. – С. 1889–1894.

71. Formation and valence band density of states of nonspherical Cu nanoparticles deposited on Si(100) substrate / Z. Pászti [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101. – P. 2109–2115.

72. Physical and optical properties of Cu nanoclusters fabricated by ion implantation in fused silica / R. H. Magruder [et al.] // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, № 2. – P. 708–715.

73. Hideo, H. Coalescence of nanosized copper colloid particles formed in Cu-implanted SiO<sub>2</sub> glass by implantation of fluorine ions: formation of violet copper colloids / H. Hideo, A. Yoshihiro, M. Nokiaki // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60, № 21. – P. 2613–2615.

74. Surface segregation of transition metals in sol-gel silica films / V. B. Prokopenko [et al.] // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 33. – P. 3152–3155.

75. Optical properties of copper-doped silica gels / T. Lutz [et al.] // *J. Alloys and Comp.* – 1997. – Vol. 262–263. – P. 438–442.

76. The Synthesis of mesoporous copper silicates using organofunctional silicon alkoxides / M. A. Karakassides [et al.] // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol. 6. – P. 483–486.

77. Власова, Н. И. Показатели поглощения меди в стекле / Н. И. Власова, Л. И. Демкина, В. И. Карасева // *Физика и химия стекла.* – 1984. – Т. 10, № 3. – С. 345–349.

78. Influence of saturation with hydrogen on the structure and spectroscopic properties of optical centers in Co- and Cu-containing silica gell-glasses / G. E. Malashkevich [et al.] // *Spectrochimica acta A.* – 1998. – Vol. 54. – P. 1751–1753.

79. Toupance, T. Metal particle size in silica-supported copper catalysts. Influence of the conditions of preparation and thermal pretreatments / T. Toupance, M. Kermarec, C. Louis // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 965–972.

80. Study of xerogel-glass transition of CuO/SiO<sub>2</sub> / G. Cordoba [et al.] // *J. Sol. State Chem.* – 1996. – Vol. 123. – P. 93–99.

81. Оптические спектры боросиликатных стекол, окрашенных коллоидными частицами меди / Д. Н. Галимов [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 1986. – Т. 12, № 2. – С. 230–234.

82. Оптические центры одновалентной меди во фтороцирконатных стеклах / Г. Е. Малашкевич [и др.] // *Физика твердого тела.* – 1993. – Т. 35, № 9. – С. 2425–2431.

83. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы CuO–Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> / Н. С. Шустер [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 1990. – Т. 16, № 2. – С. 197–200.

84. Киян, В. И. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в натриевоалюмоборосиликатных стеклах / В. И. Киян, А. Б. Аткарская, Ю. И. Машир // *Стекло и керамика.* – 2001. – № 12. – С. 9–13.

85. Синтез, структура и фотофизические свойства нанокомпозитов в системе органический комплекс Cu<sup>+</sup>–SiO<sub>2</sub> / Н. Н. Химич [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 555–561.

86. Особенности взаимодействия Cu(II) на поверхности силикагеля, активированной одновременно амино- и меркаптопропильными группами / А. К. Трофимчук [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 424–430.

87. Study of antibacterial composite Cu/SiO<sub>2</sub> thin coatings / С. С. Trapalis [et al.]. – 2003. – Vol. 26. – P. 1213–1218.

88. Каплунова, А. М. Термостойкие медьсодержащие стекла для светосигнальных огней авиационной техники / А. М. Каплунова, Р. П. Келина // Перспектив. материалы. – 2005. – № 5. – С. 31–37.

89. Батяев, И. М. Перенос энергии электронного возбуждения в твердотельных стеклообразных люминофорах, активированных европием (III) и медью (II) / И. М. Батяев, А. М. Тинус // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 1. – С. 59–61.

90. Краевский, С. Л. Выжигание спектральных провалов в экситонной линии микрокристаллов CuCl в стеклах и природа фотохромного эффекта / С. Л. Краевский, В. Ф. Солинов, А. М. Зябнев // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24, № 6. – С. 711–720.

91. Хайрутдинов, Р. Ф. Химия полупроводниковых частиц / Р. Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 2. – С. 125–139.

92. Nogami, M. CdS microcrystal-doped silica glass prepared by the sol-gel process / M. Nogami, K. Nagasaka, M. Takata // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 122. – P. 101–106.

93. Спектральные свойства наночастиц сульфида кадмия, инкапсулированных в микропорах силикагелей / Н. Н. Толкачев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 9. – С. 1679–1683.

94. Martucci, A. Influence of the host matrix on the microstructure of sol-gel films doped with CdS and PbS Q-dots / A. Martucci, M. Guglielmi, K. Urabe // J. Sol-gel Sc. and Techn. – 1998. – № 11. – P. 105–116.

95. Gacoin, T. New transparent chalcogenide materials using a sol-gel process / T. Gacoin, L. Malier, J-P. Boilot // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1502–1504.

96. Spanhel, L. Semiconductor clusters in the sol-gel process: synthesis and properties of novel CdS nanocomposites / L. Spanhel, E. Arpac, H. Schmidt // J. Non-Cryst. Solids. – 1992. – Vol. 147–148. – P. 657–662.

97. Quantum dots of cadmium sulfide in thin glass films prepared by sol-gel technique / H. Minti [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 183, № 34. – P. 277–282.

98. Денисюк, И. Ю. Наноструктурирование – способ создания оптических и полупроводниковых сред / И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Оптич. журн. – 2001. – Т. 68, № 11. – С. 58–66.

99. Акимов, И. А. Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице – новые оптические среды / И. А. Акимов, И. Ю. Денисюк, А. М. Мешков // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 72, вып. 4. – С. 1027–1031.

100. Optical transient induced absorption in ultrasmall particles of amorphous selenium / K. V. Yumashev [et al.] // Opt. Commun. – 1996. – Vol. 125. – P. 59–64.

101. Counterion effects in liquid crystal templating of nanostructured CdS / V. Tohver [et al.] // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9, № 7. – P. 1495–1498.

102. Anushree, R. Growth of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanoparticles in glass matrix by isochronal thermal annealing: confined acoustic phonons and optical absorption studies / R. Anushree, A. K. Sood // Sol. state commun. – 1996. – Vol. 97, № 2. – P. 97–102.

103. Optical properties of II–VI semiconductor nanocrystals produced by sol-gel synthesis in sodium borosilicate glasses / P. Lefebvre [et al.] // Superlat. and Microstruc. – 1994. – Vol. 15, № 4. – P. 447–450.

104. Nogami, M. Preparation of semiconducting sulfides microcrystalline-doped silica glasses by the sol-gel process / M. Nogami, M. Watabe, K. Nagasaka // Proceeding of SPIE: reprinted from Sol-Gel Optics. – 1990. – Vol. 1328. – P. 119–124.

105. Синтез и исследование наноструктур на основе полупроводников  $\text{A}_2\text{B}_6$  и их твердых растворов / В. А. Гайсин [и др.] // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии : тез. докл. I Междунар. конф. по высокоорганиз. соединениям, С.-Петербург, июнь 1996 г. / РАН ; Госкомитет РФ по высш. образованию С.-Петербурга. гос. ун-та. – 1996. – С. 100–103.

106. CuInSSe-doped glass saturable absorbers for passive mode-locking of neodymium lasers / K. V. Yumashev [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65, № 22. – P. 2768–2770.

107. Linear and nonlinear properties of ultrasmall  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  particles / K. V. Yumashev [et al.] // Opt. Mater. – 1996. – Vol. 5. – P. 35–41.

108. Cadmium sulfide-selenide doped glasses: silicate and phosphate glass matrices / A. A. Lipovskii [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol. 221. – P. 18–26.

109. Resonance effects in photoluminescence from traps in  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  doped glasses / M. Ivanda [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 82, № 6. – P. 3116–3119.

110. Veinot, J. Surface functionalization of cadmium sulfide quantum-confined nanoclusters. 3. Formation and derivatives of a surface phenolic quantum dot / J. Veinot, M. Ginzburg, W. J. Pietro // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 2117–2122.

111. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals / A. P. Alivisatos // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. – P. 13226–13239.

112. Synthesis of monodisperse PbS quantum dots in phosphate glass / A. A. Lipovskii [et al.] // *Physica E* 5. – 2000. – P. 157–160.

113. Lipovskii, A. A. Formation of II–VI nanocrystals in a novel phosphate glass / A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, V. D. Petrikov // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – Vol. 184–185. – P. 365–369.

114. Lipovskii, A. A. Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass / A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, V. D. Petrikov // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 71, № 23. – P. 3406–3408.

115. Стекла с наночастицами сульфида свинца для лазерной техники / Г. Е. Рачковская [и др.] // *Стекло и керамика.* – 2004. – № 10. – С. 16–18.

116. Кэмпбелл, Д. С. Осаждение тонких пленок химическими методами / Д. С. Кэмпбелл // *Технология тонких пленок : справочник : в 2 т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. ; под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко.* – Москва : Совет. радио, 1977. – Т. 1. – С. 461–490.

117. Шрёдер, Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов : в 6 т. / Х. Шрёдер // *Физика тонких пленок ; под ред. Г. Хасса, Р. Э. Туна ; пер. с англ.* – Т. 5. – Москва : Мир, 1972. – С. 84–135.

118. Суйковская, Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок / Н. В. Суйковская. – Москва : Химия, 1971. – 200 с.

119. Dislich, H. Coatings on Glass / H. Dislich // *Glass Science and Technology / ed. Acad. Press.* – N.-Y., 1984. – P. 251–283.

120. Review of Sol-Gel Thin Films Formation / C. J. Brinker [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1992. – Vol. 147–148. – P. 424–436.

121. Armelao, L. Sol-Gel Synthesis of Nickel and Cobalt Oxide Nanoclusters in Silica Layers / L. Armelao, S. Gross // *Proc. Int. Congr. Glass., Edinburg, Scotland, 1–6 July 2001.* – Vol. 2. – P. 4–5.

122. Coloured coating containing mixed transition metal oxides / A. Duran [et al.] // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1988. – Vol. 100. – P. 494–500.

123. Tohge, N. Preparation of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Coating Films by the Sol-Gel Method / N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami // *Yogyo-Kyokai-Shi.* – 1987. – Vol. 95, № 2. – P. 182–185.

124. Атарская, А. Б. Спектры поглощения никеля и кобальта в калиевоборосиликатных стеклах / А. Б. Атарская, Л. И. Демкина // *Физика и химия стекла.* – 1982. – Т. 8, № 3. – С. 301–305.

125. Атарская, А. Б. Спектры поглощения железа в калиевооборотных стеклах / А. Б. Атарская // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 3, № 3. – С. 297–300.

126. Ferreira da Silva, M. G. Color of silicate sol-gel glasses containing CuO / M. G. Ferreira da Silva, J. M. Fernandez Navarro // J. Non-Cryst. Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 447–452.

127. Copper oxide and selenide nanoparticles embedded into sol-gel derived silica glasses doped with europium / V. S. Gurin [et al.] // Proceeding of SPIE. – 2002. – Vol. 4808. – P. 123–129

128. Смирнов, Ю. М. Сечения возбуждения однозарядного иона меди / Ю. М. Смирнов // Оптика и спектроскопия. – 1985. – Т. 59, № 4. – С. 768–770.

129. Таблицы физических величин : справочник / под ред. И. К. Кирина. – Москва : Атомиздат, 1976. – 1008 с.

130. Influence of annealing condition on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix / O. A. Yeshchenko [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – Vol. 137, № 1–3. – P. 247–254.

131. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрежский, И. Фандерлик ; пер. с чеш. – Москва : Стройиздат, 1983. – 210 с.

132. Оптические материалы для инфракрасной техники : справоч. изд. / Е. М. Воронкова [и др.] ; отв. ред. А. А. Асоченский. – Москва : Наука, 1965. – 335 с.

133. Nam, C. W. Characterization of spin-coated silicate and phosphosilicate thin films by the sol-gel method / C. W. Nam, S. I. Woo // Thin Solid Films. – 1994. – Vol. 237. – P. 314–319.

134. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майкр. – Москва : Мир, 1989. – 342 с.

135. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник / В. И. Нефедов. – Москва : Химия, 1984. – 256 с.

136. Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / O. A. Yeshchenko [et al.] // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, № 8. – P. 085434–1 – 085434–6.

137. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 199 с.

138. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса ; пер. с англ. – Москва : Мир, 2002. – 292 с.

139. Влияние содержания церия на электрофизические свойства кварцевых гель стекол / В. И. Зубко [и др.] // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук. – 1995. – № 3. – С. 47–51.

140. Чукин, Г. Д. ИК спектры и строение силикагелей и аэросилов / Г. Д. Чукин, А. И. Апрецова // Журн. приклад. спектроскопии. – 1988. – Т. 8, № 4. – С. 639–646.
141. Pope, E. J. A. Sol-gel processing of silica (II. The role of catalyst) / E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie // J. Non-Cryst. Solid. – 1986. – Vol. 87. – P. 185–198.
142. Ультрадисперсный аморфный кремнезем / Л. М. Ланда [и др.] // Физикохимия ультрадисперсных систем ; под ред. И. В. Тананаева / АН СССР ; Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. – Москва : Наука. – 1987. – С. 169–174.
143. Gel to glass transformation of silica / J. Dumas [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 121. – P. 128–131.
144. Adachi, T. Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide / T. Adachi, S. Sakka // J. Mat. Science. – 1987. – Vol. 22. – P. 4407–4410.
145. Influence of drying procedure on the mesoporosity and surface fractal dimension of silica xerogel prepared with different agitation methods / Wen Lai Huang [et al.] // J. Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 246. – P. 129–134.
146. Evolution of pore and surface characteristics of silica xerogel during calcining / Wen Lai Huang [et al.] // J. Phys. and Chem. Solids. – 2002. – Vol. 63. – P. 645–650.
147. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк. – Киев : Наук. думка, 1982. – 216 с.
148. Size effects on silica polymorphism / Sheng-Wei Wu [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85, № 10. – P. 2590–2592.
149. Ruvolo, Jr. E. C. Silica glass: preparation and characterization / Jr. E. C. Ruvolo, H. L. Bellinetti, M. A. Aegerter // J. Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 121. – P. 244–249.
150. Nonlinear optical properties and laser applications of copper chalcogenide quantum dots in glass / K. V. Yumashev [et al.] // J. Phys. Stat. Sol. (b). – 2001. – Vol. 224, № 3. – P. 815–818.
151. Влияние матрицы на фосфоресценцию ароматических соединений в пористых золь-гелевых стеклах / С. А. Багнич [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 79, № 6. – С. 936–941.
152. Особенности получения модифицированным золь-гель методом силикатных стекол, содержащих наноразмерные частицы соединений меди / А. А. Алексеенко [и др.] // Перспектив. материалы. – 2004. – № 1. – С. 27–35.

153. Алексеенко, А. А. Синтез функциональных гель-стекол для ближней ИК-области / А. А. Алексеенко // Третья научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности» : Статьи и материалы конф., Москва, 23–25 нояб. 2005 г. / ОАО «Компания «Сухой» ; ОАО «ОКБ Сухого». – Москва, 2005. – С. 588–591.

154. Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремниевого геля из тетраметоксисилана (ТМОС) / М. М. Шульц [и др.] // Доклады АН. – 1995. – Т. 344, № 1. – С. 69–71.

155. Плюсина И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюсина. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.

156. Orcel, G. Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration / G. Orcel, J. Phalippou, L. L. Hench // J. Non-Cryst. Solid. – 1986. – Vol. 88. – P. 114–130.

157. Песина, Т. И. Взаимосвязь структурных процессов, протекающих при трансформации гель-стекло / Т. И. Песина, А. Е. Чмель, В. С. Шашкин // Физика и химия стекла. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 635–639.

158. Свойства неорганических соединений : справочник / А. И. Ефимова [и др.] ; под ред. В. А. Рабиновича. – Ленинград : Химия, 1983. – 392 с.

159. Кудрявцев, А. А. Химия и технология селена и теллура / А. А. Кудрявцев ; под ред. И. В. Тананаева. – Москва : Высш. шк., 1961. – 285 с.

160. Неницеску Костин, Д. Общая химия : учеб. по общей и неорганической химии / Д. Неницеску Костин / пер. с рум. Д. Г. Батыра [и др.] ; под ред. А. В. Аблова. – Москва : Мир, 1968. – 816 с.

161. Кобеко, П. П. Аморфные вещества (физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел) / П. П. Кобеко ; под общ. ред. Комиссии Академии Наук СССР. – Москва ; Ленинград, 1952. – 432 с.

162. Formation and optical characteristics of copper chalcogenide nanocrystals in amorphous matrices / V. S. Gurin [et al.] // Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, № 3. – P. 464–468.

163. Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure / V. S. Gurin [et al.] // Intern. J. Inorg. Mater. – 2001. – Vol. 3. – P. 493–496.

164. Cu<sub>2</sub>Se nanoparticles in sol-gel silica glasses / V. S. Gurin [et al.] // Mater. Science and Engin. C. – 2001. – Vol. 15. – P. 93–95.

165. Yeshchenko, O. A. Influence of annealing condition on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix / O. A. Yeshchenko [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – Vol. 137, № 1–3. – P. 247–254.

166. О'Доноху, М. Кварц / М. О'Доноху ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1990. – 136 с.

167. Власов, А. С. Использование золь-гель процессов в технологии керамики / А. С. Власов, Л. И. Крайнова // Тр. Моск. хим.-техн. ин-та. – 1988. – № 153. – С. 110–115.

168. Role of fluorine ions in the formation of silica gel structure and gel glass / E. N. Poddenezhny [et al.] // Materials Science. – 2002. – Vol. 20, № 2. – P. 53–62.

169. Фторинатные стекла / П. П. Федоров [и др.] // Успехи химии. – 2000. – Т. 9, № 8. – С. 767–772.

170. Shibata, S. Fabrication of fluorine-doped silica glasses by sol-gel method / S. Shibata, T. Kitagawa, M. Horiguchi // J. Non-Cryst. Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 269–273.

171. Tick, P. A. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials / P. A. Tick, N. F. Borrelli, I. M. Reaney // Optical materials. – 2000. – Vol. 15. – P. 81–91.

172. Brandon, T. S. Fluorescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped sol-gel glasses / T. S. Brandon, L. B. Kevin // J. Non-Cryst. Sol. – 1996. – Vol. 197. – P. 136–144.

173. Spectra and laser properties of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ : phosphate glasses / Z. Liu [et al.] // Optical materials. – 2003. – Vol. 21. – P. 789–794.

174. Sokolnicki, J. Investigation of Er, Er:Yb and Er:Tm systems in silica sol-gels / J. Sokolnicki, B. Urbanski, J. Legendziewicz // J. All. Comp. – 2000. – Vol. 300–301. – P. 450–455.

175. NIR emission spectra of ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ) doped  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sol-gel glasses / Q. Xiang [et al.] // Electron. J. Math. Phys. Sci. – 2002. – Vol. 1, № 1. – P. 104–113.

176. Химич, Н. Н. Синтез кремнегелей и органо-неорганических гибридов на их основе / Н. Н. Химич // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30, № 5. – С. 585–602.

177. Ягодин, Г. А. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов. – Москва : Химия, 1981. – 399 с.

178. Нелинейные свойства фототропных сред на основе наночастиц селенидов меди  $\text{Cu}_x\text{Se}$  в кварцевом стекле / С. А. Золотовская [и др.] // Физика и технология полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 7. – С. 846–851.

179. Полухин, В. Н. Обзор стеклообразующих систем, используемых для синтеза оптических стекол различных типов / В. Н. Полухин // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 6. – С. 641–650.

180. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник : в 4 т. / О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская ; АН СССР ; Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – Ленинград : Наука. – Т. 3, ч. 1 : Трехкомпонентные системы. – 1977. – С. 552–583.

181. Ефимов, А. М. Стекла на основе редких элементов / А. М. Ефимов // Свойства и разработка новых оптических стекол. – Ленинград : Машиностроение, 1977. – С. 49–62.

182. Bichay, A. M. Role of cerium in suppression of gamma-ray induced of borate glasses / A. M. Bichay // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – V. 45, № 8. – P. 389–393.

183. Tashiro, M. Behavior of cerium ions in glasses exposed to X-rays / M. Tashiro, N. Soga, S. Sakka // J. Ceram. Assoc. Japan. – 1960. – V. 68, № 7. – P. 169–173.

184. Бюргановская, Т. В. Радиационно-оптическая устойчивость лантановых стекол / Т. В. Бюргановская, А. А. Васильева // Оптико-механ. пром-сть. – 1972. – № 1. – С. 40–42.

185. Nigama, C. Optical maser action of  $\text{Nd}^{3+}$  in a potassium silicate glass / C. Nigama, N. T. Melamed, E. W. Sucav // Phys. And Chem. Glasses. – 1965. – V. 6, № 3. – P. 104–107.

186. Петровский, Г. Т. Стеклообразные и стеклокристаллические оптические материалы / Г. Т. Петровский, А. В. Доценко // Оптический журн. – 1993. – № 311. – С. 69–75.

187. Komigama, T. Осака коче дидзюцу сикэнее кихо / T. Komigama // Bull. Gout. Ind. Res. Int. – Осакаю. – 1974. – Т. 25, № 2. – С. 84–86.

188. Эффективность свечения  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кварцевом стекле / В. И. Арбузов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8, № 2. – С. 223–228.

189. Магнито-оптические характеристики фторофосфатных стекол с редкоземельными ионами / В. И. Бурков [и др.] // Физика и химия стекла. – 1979. – Т. 5, № 1. – С. 124–126.

190. Stroud, J. S. Photoionisation of  $\text{Ce}^{3+}$  in glass / J. S. Stroud // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 35, № 3. – P. 844–850.

191. Ginther, R. J. Scintillation Phenomena in Rare Earth Containing Materials / R. J. Ginther // IRE, Trans. Nucl. Sci. – 1960. – V. 7, № 1. – P. 28–34.

192. Soga, N. Role of cerium ions in preventing X-ray induced coloration of glass / N. Soga, M. Tashigo // J. Ceram. Assoc. Japan. – 1962. – V. 70, № 5. – P. 143–147.

193. Карапетян, Г. О. Влияние окислительно-восстановительных условий на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле / Г. О. Карапетян // Оптика и спектр. – 1957. – Т. 3, № 6. – С. 641–645.

194. Карапетян, Г. О. Влияние состава стекла на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле / Г. О. Карапетян // Опτικο-механ. пром-сть. – 1958. – № 4. – С. 20–24.

195. Карапетян, Г. О. Люминесценция стекол, содержащих церий / Г. О. Карапетян // Изв. АН СССР. Сер. Физика. – 1959. – Т. 23, № 11. – С. 1382–1386.

196. Карапетян, Г. О. Влияние структуры стекол на спектральные и химические свойства ионов церия / Г. О. Карапетян // Стеклообразное состояние. – 1960. – С. 360–365.

197. Неоднородная структура спектров ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в кварцевом стекле / В. И. Арбузов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8, № 2. – С. 216–222.

198. Спектры рекомбинационной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  в стекле / В. И. Арбузов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10, № 4. – С. 478–482.

199. Арбузов, В. И. Абсолютные характеристики центров окраски в стекле  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  / В. И. Арбузов, М. Н. Толстой, М. А. Элертс // Изв. АН СССР. Сер. Физика. – 1986. – Т. 50, № 3. – С. 551–555.

200. Фотоперезарядка редкоземельных ионов в стекле и метастабильная валентная форма активатора / В. И. Арбузов [и др.] // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13, № 4. – С. 581–587.

201. Арбузов, В. И. Фотоперенос электрона в активированных стеклах / В. И. Арбузов, М. Н. Толстой // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14, № 1. – С. 3–18.

202. Арбузов, В. И. Механизмы образования собственных и примесных центров окраски в натриево-силикатных стеклах с двумя активаторами / В. И. Арбузов, Ю. П. Николаев, М. Н. Толстой // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16, № 1. – С. 25–32.

203. Оптические свойства кварцевого стекла с некоторыми редкоземельными элементами / Т. И. Прохорова [и др.] // Оптические и спектральные свойства стекол в связи с их строением. – 1973. – С. 260–263.

204. Климашина, Е. В. Влияние малых добавок некоторых элементов на спектральные свойства кварцевого стекла / Е. В. Климашина, В. Г. Чистосердов // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1, № 2. – С. 162–165.

205. Прохорова, Т. И. Спектрально-люминесцентные свойства кварцевых стекол с церием / Т. И. Прохорова, О. М. Острогина // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 6. – С. 678–685.

206. Климашина, Е. В. К вопросу о стабильности спектральных свойств кварцевых стекол, содержащих церий / Е. В. Климашина, Т. И. Прохорова, Е. Б. Сазонова // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14, № 4. – С. 552–557.

207. Ландсберг, Т. С. Оптика / Т. С. Ландсберг. – Наука : [б. и.], 1976. – С. 538–574.

208. Борисевич, Н. А. Инфракрасные фильтры / Н. А. Борисевич, В. Г. Верещагин, М. А. Валидов. – Минск : Наука и техника, 1971. – 228 с.

209. Физико-химические основы производства оптического стекла / под ред. Л. И. Демкиной. – Ленинград : Химия, 1976. – 456 с.

210. Фрузов, В. И. Спектроскопические и фотохимические свойства церия в силикатном стекле / В. И. Фрузов, Н. Б. Белянкина // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16, № 4. – С. 593–605.

211. Eckert, F. Uber einen besonder Fall von Verfärbung und Lumineszenz von Glass / F. Eckert // Z. techn. Phys. – 1926. – Bd. 7. – S. 300–301.

212. Jahn, W. Die Einwirkung von radiaktiver Strahlung auf Glas / W. Jahn // Glastechn. Ber. – 1958. – Bd. 31, № 2. – S. 41–42.

213. Бюргановская, Г. В. Церий в стекле / Г. В. Бюргановская, В. В. Варгин // Оптико-механ. пром-сть. – 1958. – № 7. – С. 44–48.

214. Soga, N. Role of cerium ions in preventing X-ray induced coloration of glass / N. Soga, M. Tashigo // J. Ceram. Assoc. Japan. – 1962. – V. 70, № 5. – P. 143–147.

215. Stroud, J. S. Color-centers in a cerium-containing silicate glass / J. S. Stroud // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 37, № 4. – P. 836–841.

216. Stroud, J. S. Color-centers kinetics in a cerium-containing glass / J. S. Stroud // J. Chem. Phys. – 1965. – V. 43, № 7. – P. 2442–2450.

217. Юдин, Д. М. Определение типа радиационных ловушек в стеклах / Д. М. Юдин // ФТТ. – 1965. – Т. 7, № 6. – С. 1733–1738.

218. Вахидов, Ш. Исследование гамма-люминесценции стекол, активированных редкоземельными ионами при 77 и 300 К / Ш. Вахидов, Г. О. Карапетян, Б. Санаев // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1970. – № 3. – С. 48–51.

219. Stroud, J. S. Thermal stability of colour centers in a silicate glass / J. S. Stroud // J. Phys. Chem. Glass. – 1964. – V. 5, № 3. – P. 71–75.

220. Swarts, E. I. Phototropy of reduced silicate glasses containing the 570 m $\mu$  color centers / E. I. Swarts, J. P. Pressau // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48, № 7. – P. 333–338.

221. Бужинский, И. М. Влияние излучения ксеноновых ламп на равновесие между окислами железа в стеклах, содержащих церий / И. М. Бужинский // Оптико-механ. пром-сть. – 1968. – № 11. – С. 50–53.

222. Низовцев, В. В. Спектральные характеристики фотохромных щелочно-силикатных стекол / В. В. Низовцев, Э. В. Шишменцева, В. Ф. Солинов // ЖПС. – 1975. – Т. 22, № 1. – С. 66–69.

223. Глебов, Л. В. Исследование спектров поглощения  $\gamma$ -окрашенных силикатных стекол высокой чистоты с переменным содержанием  $\text{Fe}^{3+}$  / Л. В. Глебов, В. Г. Докучаев, Г. Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 11, № 4. – С. 79–86.

224. Cerium compounds as scintillators / A. J. Wojtowicz [et al.] // Conf. Record of the 1991 IEEE Nuclear Scins Symposium and Medical Imaging Conf., ed F. A. Kirsten, IEEE Inc., Piscataway. – 1991. – Vol. 1. – P. 153–157.

225. Lecoq, P. Result on new scintillatin crystals from the «Crystal Crear» collobjrator / P. Lecoq // IEEE Trans, Nucl. Sci. – 1993. – V. 40. – P. 409–412.

226. Scintillation mechanisms in cerium fluoride / W. W. Moses [et al.] // J. Lumin. – 1994. – V. 59, № 1. – P. 89–100.

227. Каталог кварцевых стекол гельных / под ред. И. М. Мельниченко. – Гомель : [б. и.], 1994. – 38 с.

228. Poddenezhny, E. N. Formation of Co-containing glasses and nanocomposites using sol-gel process / E. N. Poddenezhny // «Physics, Chemistry and Application of Nanostructures» Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99/World Sci. – 1999. – P. 212–214.

229.  $\text{Cr}^{4+}$  forsterite nanocrystalline glass-ceramic fiber / K. E. Downey [et al.] // Abst. of Int. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-2001), May 6–11, 2001, Baltimore, USA. – P. 211–212.

230. Fujita, K. Room-temperature persistet spectral hole burning of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped glasses / K. Fujita, M. Nishi, K. Hirao // Proc. Int. Congr. Glass. Vol. 2. Extended Abstracts. Edinburgh, Scotland, 1–6 July 2001. – P. 7–8.

231. Unusual  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence in M-Si-Al-O-N (M = Sc, Y, La, Gd) glasses / D. Graaf [et al.] // Proc. Int. Congr. Glass. Vol. 2. Extended Abstracts. Edinburgh, Scotland, 1–6 July 2001. – P. 4–5.

232. Patra, A. Spectroscopic syudy of cerium-doped silica gel monoliths and their densified derivatives / A. Patra, D. Kundu, D. Ganguli // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 1997. – Vol. 9. – P. 65–69.

233. Optical properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped sol-gel silicate glasses / A. Vedda [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A. – 2002. – Vol. 486. – P. 259–263.

234. Магнитооптическое стекло : пат. РФ № 2194675, МКИ С03С 3/15. / А. В. Замков, А. И. Зайцев, В. Н. Заблуда, А. М. Сысоев (РФ) ; Ин-т физики им. Л. В. Киренского СО РАН. – № 2001103072/03 ; заявл. 02.02.01; опубл. 20.12.02. – 3 с.

235. Composites for glass : пат. США № 5569630, МКИ C03C 3/095. / L. Landa, K. Landa (Israel). – № 406984 ; заявл. 4.10.93 ; опубл. 29.10.96. – 10 с.

236. Аморфные металлические сплавы / под ред. Ф. Е. Люборско-го. – Москва : Metallurgia, 1987. – 584 с.

237. Золотухин, И. В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И. В. Золотухин. – Москва : Metallurgia, 1986. – 176 с.

238. Золотухин, И. В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах / И. В. Золотухин, Ю. В. Бармин. – Москва : Metallurgia, 1991. – 158 с.

239. Металлические стекла / под ред. Дж. Дж. Гиллмана, Х. Дж. Лими. – Москва : Metallurgia, 1984. – С. 16.

240. Металлические стекла / под ред. Г. И. Гюнтеродта, Г. Бека. – Москва : Мир, 1982. – С. 56.

241. Металлические стекла, ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / под ред. Г. Гюнтеродт, Г. Бек. – Москва : Мир, 1983. – 328 с.

242. Аморфные металлические сплавы / В. В. Немошкаленко [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1987. – 248 с.

243. Process for producing hard magnetic materials : пат. США / T. Sata, M. Takamura, T. Hoshi. – № 4431604 ; заявл. 21.01.81 ; опубл. 14.02.84. – 8 с.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Предисловие.....	3
Введение.....	5
Перечень условных обозначений .....	9
Глава 1. Физико-химические основы золь-гель процесса.....	11
1.1. Формирование силикатных пленок и стекол.....	13
1.2. Синтез титаносиликатных стекол.....	32
1.3. Ультрадисперсные оксидные порошки, синтезированные с применением золь-гель метода.....	40
1.4. Формирование наночастиц металлов и полупроводников в структуре однокомпонентных и многокомпонентных силикатных стекол.....	47
Глава 2. Фазовые и структурные превращения в золь-гель пленках.....	67
2.1. Технология получения двухслойных и композиционных покрытий с применением золь-гель метода .....	69
2.2. Изучение процессов перехода «оксид металла – восстановленный металл» в поверхностном слое сформированных золь-гель пленок.....	78
2.3. Получение халькогенидов металлов в тонких золь-гель пленках на примере сульфидов и селенидов меди .....	89
Глава 3. Формирование наноструктурированных материалов .....	99
3.1. Влияние кислоты гидролиза ТЭОС и марки аэросила на процесс регулирования внутренней структуры ксерогелей .....	100
3.2. Получение наночастиц металлов и полупроводников в кварцевых золь-гель стеклах при переходе «ксерогель – золь-гель стекло».....	111
3.3. Субмикронные сферообразные порошки сложного состава... ..	117
3.4. Синтез оксифторидной стеклокерамики с применением аэросилов, модифицированных редкоземельными элементами.....	120

---

3.5. Влияние концентрации и распределения ультрадисперсных частиц на спектральные характеристики композиционного материала.....	126
Глава 4. Характеристики и практическое применение нанокompозитов.....	131
4.1. Оптические и нелинейно-оптические свойства золь-гель стекол, содержащих соединения меди .....	132
4.2. Свойства церий-содержащих золь-гель стекол .....	137
4.3. Наночастицы соединений Fe-Co и перспективы использования их магнитных свойств .....	153
Заключение.....	161
Литература .....	164

Научное издание

**Алексеевко Александр Анатольевич**  
**Бойко Андрей Андреевич**  
**Подденежный Евгений Николаевич**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ,  
ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

**Монография**

Редактор *Н. И. Жукова*  
Компьютерная верстка *М. В. Лапицкий*

Подписано в печать 20.12.07 г.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Ризография. Усл. печ. л 10,69. Уч.-изд. л. 10,82.

Тираж 100 экз. Заказ № 680/186.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Издательский центр учреждения образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого».  
ЛИ № 02330/0131916 от 30.04.2004 г.  
246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.