

**А. А. Бойко**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА**

**Гомель  
ГГТУ им. П. О. Сухого  
2023**

УДК 661.183.1+661.183.7+681.7.064.42

**Бойко, А. А.** Композиционные материалы, получаемые с применением золь-гель метода / А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2023. – 185 с. : ил. – ISBN 978-985-535-543-5.

Монография посвящена технологическим аспектам формирования наноструктурированных композиционных материалов, содержащих оптически активные центры. Показана возможность использования золь-гель метода для синтеза с целью получения сложных оксидных систем, содержащих частицы восстановленных металлов, их оксидов в структуре композита. Изучено влияние условий получения наноструктурированных композитов на оптические, структурные параметры, размер формируемых наночастиц, стехиометрический состав и форму композитов. Рассмотрены вопросы применения наноструктурированных композиционных материалов.

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

Табл. 29, ил. 102, список лит. – 213 назв.

Рецензенты: зав. кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» д-р техн. наук, проф. *И. Б. Пантелеев*; зав. отделом 1 «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси» д-р техн. наук, проф. *В. М. Шаповалов*

*Рекомендовано к изданию Советом ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 5 от 18.01.2023 г.)*

**ISBN 978-985-535-543-5**

© Бойко А. А., 2023

© Оформление. Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого», 2023

## Оглавление

Перечень условных обозначений.....	6
Предисловие.....	7
Введение.....	9
<b>Глава 1. Синтез функциональных материалов золь-гель методом.....</b>	<b>15</b>
1.1. Систематизация золь-гель процессов .....	16
1.2. Процессы и материалы золь-гель синтеза.....	22
1.3. Некоторые закономерности формирования легированных гель-стекол и нанокомпозитов .....	25
1.4. Композиты, содержащие триалкилфосфатные комплексы редкоземельных элементов (Er, Yb, Lu) в составе золь-гель матриц диоксида кремния.....	36
1.5. Особенности применения силикатных материалов, легированных соединениями меди .....	40
<b>Глава 2. Коллоидные методы при получении композитов .....</b>	<b>46</b>
2.1. Применение коллоидных методов при получении легированных высококремнеземистых мишеней (на примере $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ ) .....	46
2.2. Структурообразование высококремнеземистых ксерогелей, допированных ионами меди .....	55
2.3. Особенности получения мишеней состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ .....	65
2.4. Применение мишеней для получения пленок.....	70
2.4.1. Пленки, полученные ионно-лучевым распылением мишеней.....	70
2.4.2. Пленки, полученные методом импульсного лазерного испарения.....	77
<b>Глава 3. Порошкообразные наноструктурированные оксидные материалы, содержащие оптически активные ионы, получаемые с использованием золь-гель процессов.....</b>	<b>86</b>
3.1. Способы получения функциональных кристаллических структур с использованием золь-гель процессов .....	86
3.2. Золь-гель синтез ультрадисперсных порошков форстерита и муллита, легированных ионами хрома, и формирование керамики на их основе .....	88

3.3. Технологические схемы производства форстеритовой и муллитовой керамики .....	110
3.4. Золь-гель синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами редкоземельного элемента .....	112
3.5. Технологические схемы производства иттрий-алюминиевого граната, легированного церием .....	132
3.6. Использование разработанной технологической схемы для производства люминофоров .....	145
Заключение .....	164
Литература .....	166

Прежде всего хочу выразить искреннюю признательность и глубокую благодарность своему научному руководителю, настоящему Человеку, другу, благодаря которому я стал работать в научной сфере, – доктору химических наук Евгению Николаевичу Подденежному. С Евгением Николаевичем выработана основная концепция монографии и согласованы главные выводы. Надеюсь на дальнейшую плодотворную совместную работу.

Также хочу горячо поблагодарить сотрудников научно-исследовательской лаборатории «Техническая керамика и наноматериалы»: старшего научного сотрудника Ю. А. Алексеенко, старшего научного сотрудника Н. Е. Дробышевскую, младшего научного сотрудника М. Ф. С. Х. Аль-Камали; сотрудников Проблемной научно-исследовательской лаборатории перспективных материалов Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины: А. В. Семченко, В. Е. Гайшуна, Д. Л. Коваленко; сотрудника ГНУ «Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси» доктора физико-математических наук Г. Е. Малашкевича; сотрудников Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники доктора физико-математических наук Н. В. Гапоненко и кандидата технических наук Д. А. Голосова; сотрудника Научно-исследовательского института импульсных процессов с опытным производством доктора технических наук Л. В. Судник; заведующего кафедрой химии Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова доктора химических наук Н. Н. Химича; сотрудника Института химии поверхности имени А. А. Чуйко НАН Украины кандидата технических наук Н. В. Борисенко.

## Перечень условных обозначений

- БЭТ – определение удельной поверхности методом Брунауэра, Эммета и Тейлора
- ВАХ – вольт-амперная характеристика
- ГМДС – гексаметилдисилазан
- ГМТА – гексаметилентетрамин
- ИАГ – иттрий-алюминиевый гранат
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПЭГ – полиэтиленгликоль
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- РФА – рентгенофазовый анализ
- РЭМ – растровая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ЭД – этилендиамин

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография представляет собой обобщенный результат исследований, проведенных в научно-исследовательской лаборатории «Техническая керамика и наноматериалы» Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого по синтезу функциональных материалов на основе оксидных неорганических систем.

Данная работа посвящена методам синтеза наноструктурированных композиционных материалов с применением элементов золь-гель метода. Универсального метода синтеза функциональных материалов, позволяющего решить сразу несколько прикладных задач, в настоящее время не существует. Однако с помощью методов коллоидной химии возможно создавать довольно широкий спектр материалов с различными техническими параметрами, в том числе заранее заданными.

Монография построена на примерах прикладных разработок, которые наиболее ярко демонстрируют общность и важность найденных подходов при получении композиционных материалов для конкретных практических приложений.

Необходимо отметить, что представленные результаты получены в тесном сотрудничестве с ведущими вузами и академическими институтами Республики Беларусь, России и Украины, специализирующимися в области химии и физики материалов и исследовании их свойств. Опираясь на хорошо известные разработки в области золь-гель технологии, нами разработан ряд новых и оригинальных методик

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

Надеюсь, что эта книга послужит толчком к дальнейшему развитию одной из перспективных технологий наступившего столетия. Будет полезна для материаловедов и технологов, интересующихся проблемами синтеза, исследований и возможностями применения функциональных материалов нового поколения.



# ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений материаловедения, получивших активное развитие в течение последних двух десятилетий, является разработка методов и способов формирования композиционных материалов с высокой степенью однородности их структуры и свойств. Как правило, получение композиционных материалов с требуемым комплексом технических параметров является сложной задачей. В настоящее время композиционные материалы сложного элементного состава и архитектуры используются при создании оптических систем для оптоэлектронной техники (дисплеев, оптических устройств обработки и хранения информации и т. д.), производстве солнечных элементов.

Для решения технологических задач по синтезу и получению композиционных материалов, удовлетворяющих заданным функциональным требованиям потребителя, широко используются золь-гель процессы в химии (или их элементы). Это связано с быстро развивающимися областями науки и техники в оптоэлектронике, информатике, лазерной технике.

Широкое применение золь-гель синтеза для получения оптически активных оксидных материалов обусловлено целым рядом преимуществ этого метода по сравнению с традиционными методами. Прежде всего необходимо отметить значительное снижение температуры синтеза, т. к. формирование аморфного или кристаллического твердого тела происходит из наноразмерных частиц, обладающих большой поверхностной энергией. Снижение температуры термообработки приводит наряду с уменьшением затрат энергии также к существенному повышению чистоты заготовок, прежде всего за счет меньшего внедрения

примесей из конструкционных материалов (тигли, нагревательные элементы, футеровка печей и т. д.). В случае использования для синтеза кремнийорганических соединений и алкоксидов металлов становится возможным получение особо чистых материалов благодаря легкости их очистки, что важно для производства оптических изделий. Если также учесть высокую степень гомогенности ингредиентов в исходной многокомпонентной коллоидной системе, необходимой для равномерного распределения специально вводимых легирующих добавок, а также возможность получения объемных материалов с сохранением формы от заливки жидкого золь до получения конечного продукта, – преимущества золь-гель технологии для производства новых материалов с уникальными свойствами становятся тем более очевидными.

Однако до серийного выпуска в виде изделий по золь-гель процессу доведены только единичные варианты производства ультрадисперсных порошков, стабильных золь и тонких пленок. Основной проблемой в золь-гель технологии получения объемных стеклообразных заготовок является разрушение формованного геля в ходе термических обработок – сушки и спекания – вследствие больших усадок и неоднородностей структуры. По этой причине проблемам вывода дисперсионной среды из матрицы геля и последующему его спеканию до монолитного изделия с удалением гидроксильных групп уделяется значительное внимание. В настоящее время в научном сообществе разрабатывается несколько модификаций золь-гель синтеза стеклообразных материалов: алкоксидный вариант с использованием различных добавок, активизирующих процесс сушки, коллоидный процесс на основе пирогенных кремнеземов (аэросилов) в качестве источника диоксида кремния и наиболее перспективный гибридный процесс с добавлением ультрадисперсных наполнителей в алкоксидный золь. Это приводит к повышению содержания твердой фазы в коллоидной системе, увеличению среднего размера пор в геле и упрочнению его структуры, что позволяет получать объемные материалы оптического качества. Однако физико-химические и технологические основы гибридного золь-гель процесса практически не разработаны.

В настоящее время особый интерес проявляется к методам введения в прозрачные (кварцевые) стекломатрицы наночастиц оксидов переходных и редкоземельных элементов, позволяющих формировать люминесцентные и лазерные материалы нового типа, обладающие уникальными оптическими характеристиками. Наночастицы 3d-металлов и их оксидов (Fe, Co, Ni), диспергированные в диэлектрических матрицах, обладают повышенным магнитным моментом

и коэрцитивной силой, сдвигом петли гистерезиса, а также многообразием интересных магнитооптических свойств [1], что позволяет использовать их в качестве оптических переключателей, затворов, волноводов и устройств магнитной записи высокой плотности. Материалы системы  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$  имеют весьма многообещающие и интересные перспективы применения [2] в оптике [3], волоконно-оптических линиях связи [4] в качестве высокоэффективных катализаторов [5], фотокатализаторов [6, 7], в связи с чем особое значение приобретает изучение способов их синтеза, оптических, спектрально-люминесцентных и структурных свойств. Эти свойства в значительной степени зависят от химического состава, гомогенности и текстуры бинарной системы. Перспективными материалами для систем передачи и отображения информации, в том числе для создания новых типов квантовых генераторов, сочетающих в себе преимущества активных кристаллов и термостойкой аморфной основы, являются кварцевые стекла [8] и стеклокристаллические наноккомпозиты, легированные ионами и наночастицами оксидов редкоземельных и переходных элементов ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) [9].

В последнее время стремительно растет заинтересованность ведущих мировых производителей источников света в замене традиционных ламп накаливания, а также люминесцентных ламп дневного света на гибридные излучатели, представляющие собой полупроводниковые светодиоды с нанесенным на них слоем церийсодержащего люминофора, обеспечивающего близкий к дневному результирующий спектр излучения в видимой области [10–13]. Основные причины такой заинтересованности следующие: высокий КПД (в перспективе может превышать 80 %, лампы накаливания – около 5 %, люминесцентные лампы 20–25 %), а значит и низкое потребление энергоресурсов; срок службы до 100 тысяч часов непрерывной работы и др. [14].

Общей проблемой силикатных материалов, синтезированных золь-гель методом и легированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) с помощью солей, введенных в коллоид на основе кремнегеля, является самопроизвольная кластеризация в процессе синтеза, приводящая к концентрационному тушению их люминесценции [15, 16], и их сегрегация на поверхности образца [17]. Другим подходом к решению задачи равномерного распределения частиц, например, ионов РЗЭ в объеме стекла, может быть использование металлофосфатных комплексов РЗЭ, которые вводятся в  $\text{SiO}_2$  матрицу в виде устойчивых комплексов с органическими лигандами. При этом равномерность рас-

пределения ионов РЗЭ в объеме материала достигается за счет химического связывания органического и неорганического компонентов системы между собой еще на стадии процесса гелеобразования [18].

Важной проблемой золь-гель синтеза оптических функциональных материалов остается снижение эффективности излучения вследствие тушения люминесценции на гидроксид-ионах, что особенно важно для волоконной оптики [19], а также образование пузырей и вспенивание пористых гелевых заготовок при их термической обработке [20]. Наличие  $\text{OH}^-$ -групп приводит к значительному увеличению поглощения света почти во всем диапазоне от ультрафиолетовой до ИК-областей (160–4500 нм) [19], что снижает качество оптического стекла и ограничивает его применение. Поэтому актуальной проблемой остается уменьшение концентрации гидроксидных групп в составе стеклообразных материалов, получаемых золь-гель методом [15].

Коллоидно-химические методы синтеза порошкообразных ультрадисперсных кристаллических силикатных систем также перспективны для создания новых типов люминесцентных стеклокерамических и поликристаллических керамических материалов, в том числе для ИК-области спектра. Однако на сегодняшний день является малоизученным вопрос о влиянии условий синтеза на валентное и координационное состояние легирующих элементов и спектральные характеристики.

Введение ионов хрома в твердотельные и кристаллические аморфные матрицы позволяет получать материалы, обладающие особыми оптическими, люминесцентными и физико-химическими свойствами. Например, известно, что ионы хрома могут входить в структуру  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  как  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрически координированных позициях, так и в небольших количествах как  $\text{Cr}^{4+}$  – тетраэдрически координированных, замещая ионы Mg и ионы Si, или (и) находиться во внедренном состоянии [21]. Однако процесс получения на основе форстерита плотной микрокристаллической керамики высокой степени чистоты является достаточно сложным. Это связано с узким интервалом спекшегося состояния, а также необходимостью предварительного синтеза форстерита из оксидов при сравнительно высоких температурах (более 1200 °C) [22].

Ключевыми моментами в технологии получения оптических керамик являются способы получения исходных порошков и способы их компактирования [23]. Принципиально, чтобы размеры зерен исходных порошков не превышали нескольких сотен нанометров, фор-

ма зерен была близка к сферической, а распределение их по размерам было бы близко к монодисперсному. В этом отношении большие преимущества имеет золь-гель технология, позволяющая получать материалы при пониженных температурах синтеза, контролировать морфологию и фазовый состав материала [24].

Наряду с получением оптических изделий на основе аморфных оксидных материалов (гель-стекло), не менее важным является использование золь-гель процесса для разработки технологий, позволяющих получать кристаллические оксидные оптические материалы. Эти материалы синтезируются в виде наноструктурированных порошков, высокоплотных структур заданного химического состава, размера и морфологии частиц, причем при более низких температурах и более простом аппаратном оформлении, чем в традиционных процессах. Разработка новых методов и подходов к получению подобных структур также представляет несомненный интерес [25, 26].

Интерес к композиционным оптическим материалам, состоящим из диэлектрической матрицы и распределенными в ней наночастицами различного химического состава, связан с размерными эффектами, определяемыми типом и размером частиц. Большинство исследований посвящено в основном изучению свойств отдельных наночастиц (нанокристаллов) или их интегральных свойств, составляющих композиционный материал с матрицей-носителем. В нашем случае рассматривалась возможность получения наночастиц металлов в химически инертной для них матрице кварцевого стекла. В этом случае проявляемые характеристики формируемых материалов будут определяться не только свойствами матрицы, а в основном природой самих наночастиц: особенностями локализации (морфологией), дисперсией размеров, фазовым составом, внутренней структурой и т. п.

Технологические приемы формирования наночастиц металлов и их соединений как в структуре, так и на поверхности ряда неорганических веществ определяют дальнейшие функциональные возможности таких материалов. В случае получения катализаторов (используются в основном такие носители восстановленных наночастиц металлов, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) применяются методы коллоидной химии, что позволяет синтезировать пористые цеолиты и ксерогели, поры которых являются нанореакторами для получения и последующего применения ряда веществ-катализаторов (оксидов, полупроводников и металлов) [27, 28]. Область применения таких веществ – фотокатализ сложных органических соединений, избирательная сорбция газов, нейтрализация кислот и т. д. [28, 29].

Получение наночастиц металлов в тонкопленочных структурах производят преимущественно методами газофазного осаждения, лазерной эпитаксии, электрохимического осаждения и т. д. [30]. При получении монокристаллических, оптически однородных неорганических материалов (обычно это многокомпонентные стекла), содержащих наноразмерные частицы металлов, ограничиваются плавлением шихты заданного состава при высоких температурах в контролируемой газовой среде [15]. Каждый из перечисленных технологических приемов синтеза пленок и стекол позволяет решать только свои приоритетные задачи, определяемые условиями последующей эксплуатации сформированных композиционных материалов. Преимущество выбранного метода синтеза высококремнеземных композиционных материалов (золь-гель метод) заключается в том, что он позволяет получать как тонкопленочные, так и монокристаллические объемные диэлектрические среды, в которых удастся сформировать отдельно локализованные наночастицы восстановленных металлов различной дисперсии размеров и фазового состава без применения энергозатратных технологических приемов, а также сложного в эксплуатации и дорогостоящего научного оборудования [31].

При широком распределении наночастиц по размеру (например, для стекол, легированных наночастицами  $\text{Cu}^0$ ) спектры поглощения обуславливаются суммарными свойствами всех частиц в целом. В этом случае определяющую роль играет состояние границы раздела между наночастицами и матрицей стекла, которая может изменять свойства материала в целом под действием внешних энергетических факторов (например, лазерного излучения). В случае успешного формирования силикатной матрицы, содержащей инкорпорированные наночастицы восстановленных металлов, становится возможным создание высокоэффективных оптоэлектронных элементов со скоростью срабатывания до нескольких фемтосекунд, что позволяет применять их в приборах (в качестве конструктивных элементов), механизм действия которых описывается законами квантовой физики. Это могут быть быстро релаксирующие фототропные устройства для УФ и видимого диапазона длин волн, оптические фильтры, сенсорные элементы и др.

# ГЛАВА 1

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В монографии используется устоявшаяся и принятая в практике терминология. Наиболее часто встречающиеся в работе термины приведены ниже [15].

Термин «кремнезем» используется как краткое, удобное обозначение диоксида кремния во всех его кристаллических, аморфных, гидратированных и гидроксिलированных формах.

*Золь* – двухфазная система, состоящая из коллоидных частиц, распределенных в жидкости.

*Коллоидные частицы* представляют собой твердые частицы с размерами 1–100 нм.

*Золь кремнезема* (кремнезоль, силиказоль) – коллоидно-кремнеземная система, состоящая из частиц  $\text{SiO}_2$  коллоидного размера в жидкой среде.

*Гель* – взаимосвязанная твердая трехмерная сетка с порами субмикронного размера, заполненными жидкостью (*гидрогель*) или газом (*ксерогель*).

Если жидкость в порах представляет собой воду, то используют термин «аквагель», а в случае заполнения спиртом – термин «алкогель».

Общий термин «гель» часто применяется к различным типам ультрапористых гелеобразных структур, а полученный путем гиперкритической сушки низкоплотный гель называют *аэрогелем*. Гель считается сухим, когда физически адсорбированная вода полностью удалена из его тела. Это происходит при температурах от 100 до 180 °С.

Высушенный гель еще содержит большое количество (до  $6,6 \text{ нм}^{-2}$ ) хемисорбированных *гидроксильных групп* ( $\text{OH}^-$ ) на поверхности пор. Термообработка гелей в интервале 500–800 °С приводит к десорбции гидроксильных групп с поверхности пор; такие гели называют *стабилизированными* гелями.

Термообработка гелей при повышенных температурах (800–1200 °С) в значительной степени уменьшает число пор. Этот про-

цесс называется *уплотнением* или *спеканием*. Пористый гель трансформируется в *плотное* или *монокристаллическое стекло*, когда все поры исчезают.

*Золь-гель процесс* в данном случае – краткое обозначение трансформации коллоидной системы при фазовых переходах золь → гель → → монокристаллическое твердое тело, в результате которой образуется стеклообразный материал – пористый, монокристаллический или композиционный.

*Золь-гель технология* – технология получения пористых или монокристаллических химических продуктов (стекло, ксерогелей, порошков, пленок или волокон). С позиции коллоидной химии термином «золь-гель технология» обозначается совокупность таких процессов приготовления материалов, общими признаками которых являются гомогенизация исходных составляющих в виде раствора, их перевод в золь, а затем в гель. Стадия золь-гель перехода приводит к формированию структурной сетки и протекает в жидкости (обычно в коллоидном растворе) при заданной температуре.

## 1.1. Систематизация золь-гель процессов

Основой золь-гель процесса являются дисперсные системы и поверхностные явления на границе раздела фаз. Научной основой золь-гель процессов является коллоидная химия [32–34]. При этом *дисперсными* называют системы, образующиеся из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Дисперсные системы являются своеобразной группой гетерогенных систем, в которых одна или несколько фаз находится в ультрадисперсном (нанодисперсном) состоянии (рис. 1.1).

В дисперсных системах обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме которой распределена дисперсная фаза в виде мелких частиц (кристаллов, нитей, пленок, пластинок, нанотрубок, капель, пор). Поскольку дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях, то в природе при их комбинации возникает девять различных типов дисперсных систем (табл. 1.1).



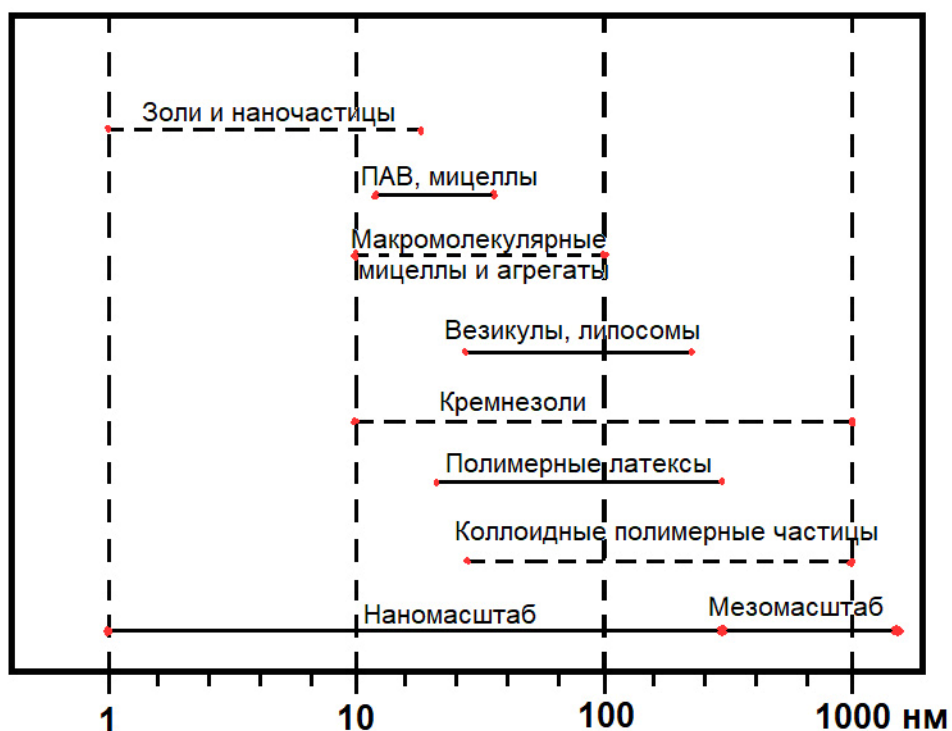


Рис. 1.1. Размерный диапазон частиц различных коллоидных систем

Таблица 1.1

### Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Газ	Газ	Не существует
Жидкость	Газ	Туман, облака, аэрозоли
Твердое тело	Газ	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых веществ
Газ	Жидкость	Пена, газовая эмульсия
Жидкость	Жидкость	Эмульсии, молоко
Твердое тело	Жидкость	Суспензии коллоидные, растворы, золи
Газ	Твердое тело	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активные угли
Жидкость	Твердое тело	Жемчуг, гели, капиллярные системы
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы, цветные стекла

По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой дисперсные системы делят на лиофильные и лиофобные. Согласно П. А. Ребиндеру [35], лиофильные и лиофобные коллоиды различаются по значению межфазного натяжения  $\sigma$ , которое может быть больше или меньше граничного значения  $\sigma_{\max}$ , определяемого энергией теплового движения частиц и изменяющегося в пределах от  $1,4 \cdot 10^{-7}$  до  $1,4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Леофобные дисперсные системы, у которых  $\sigma > \sigma_{\max}$ , термодинамически не устойчивы, и представление об их стабильности имеет кинетический характер. Леофильные дисперсные системы, сохраняющие двухфазность, характеризуются соотношениями  $\sigma < \sigma_{\max}$  и потому образуются самопроизвольно под действием энтропийного фактора. Леофильные золи – это термодинамически равновесные дисперсные системы, и применительно к ним вопрос о необходимости стабилизации не возникает. Для сохранения устойчивости в леофобные дисперсные системы добавляют стабилизаторы – вещества, которые адсорбируют на поверхности раздела фаз и образуют защитные слои, препятствующие сближению частиц дисперсной фазы.

Методы получения коллоидных зелей можно разделить на две основные группы: конденсационные, основанные на процессах укрупнения частиц при агрегации молекул и атомов, и диспергационные, основанные на процессах измельчения крупных частиц до коллоидной дисперсности.

*Конденсационные методы* включают физическую конденсацию (путем замены растворителя или путем пропускания паров какого-либо вещества через жидкость) и химическую конденсацию, при которой новая фаза возникает из пересыщенного раствора в результате реакций восстановления, окисления, двойного обмена, гидролиза.

В качестве примера можно привести химическую реакцию, используемую для получения гидрозоля гидроксида железа:



*Диспергационные методы* позволяют получать коллоидные золи путем механического измельчения крупных частиц в дробилках, жерновах и мельницах различной конструкции (шаровые мельницы, вибромельницы, коллоидные мельницы).

Также широко применяется ультразвуковой метод, в котором диспергирование происходит за счет разрывающих усилий, и электри-

ческие методы (метод Брандта – распыление металлов в вольтовой дуге в воде или органической жидкости; метод Сведберга – распыление в высокочастотном разряде).

Непосредственно золь-гель процесс получения материалов известен давно. В обзорах Х. Дислиха [36], а также Л. Хенча и Ж. Веста [20] представлена информация о первых экспериментах по получению «стеклообразного материала» из коллоидных гелей, проведенных М. Эбельманом и Т. Грэхемом еще в 1864 году. Но поскольку процесс получения был достаточно длительным, то предложенный метод не привлек внимания технологов.

Х. Дислих в 1971 году [37] получил первый образец из однородного боросиликатного стекла в виде диска диаметром несколько сантиметров путем горячего прессования ксерогельного порошка, синтезированного из алкоксидов кремния и органических соединений бора, и это было признано тогда одним из значительных достижений золь-гель технологии.

Сумио Сакка с коллегами из университета Киото в Японии синтезировал формованные материалы в виде стеклянных блоков, волокон и пластин, используя исходный раствор, состоящий из тетраэтилорто-силиката (ТЭОС), этанола, воды и соляной кислоты [38]. Он назвал этот метод *прямым алкоксидным золь-гель процессом*, т. к. формование материала будущего стекла совмещалось с процессом гелирования коллоидной системы в литьевой форме и стеклообразный диоксид кремния был получен путем термообработки высушенного кремнегеля. Так появился термин «формованное гель-стекло». Вместе с тем трудности, возникающие при получении сухих гелей значительного размера без растрескивания их на куски, значительные периоды сушки, плохая воспроизводимость и наличие альтернативных технологий производства стекла не позволили в свое время этому варианту золь-гель процесса выйти на уровень разработок и внедрения.

В результате *прямого золь-гель процесса* образуется формованный стеклообразный материал – ксерогель, стекло или композит, сохраняющий форму литьевой изложницы в процессе переходов от гидрогеля до стеклозаготовки и претерпевающий равномерную усадку по трем координатным осям.

Многолетний опыт исследований показал, что алкоксидный прямой метод получения объемно-формованных стеклоизделий оказался ограниченно пригодным для промышленного применения ввиду низкой экономической эффективности, плохой воспроизводимости и экологической опасности из-за необходимости выжигания больших

количеств органических добавок, регулирующих сушку, и применения метиловых производных кремниевой кислоты.

Так называемый «коллоидный» вариант золь-гель синтеза стеклообразных материалов, в котором крупнопористые монолиты формируются из агрегированных ультрадисперсных частиц диоксида кремния, находящихся в состоянии золя, либо переводимых в твердо-жидкую систему из кремнеземных порошков [39–42], имеет ряд ограничений: трудности в получении однородных гелей; невозможность легирования стеклообразных материалов; склонность к кристаллизации; высокие температуры переработки в беспористое состояние.

Известный способ синтеза стеклообразных материалов путем гидролиза силикатов щелочных металлов также не получил широкого распространения для формования крупноразмерных заготовок ввиду сложности процессов удаления примесей щелочных металлов и проблем разрушения ультрапористых ксерогелей при сушке [43]. Однако он успешно применяется при создании прозрачных матриц небольшого размера для введения фотоактивных органических красителей и оптических композитов органической и неорганической природы [39].

Таким образом, к началу девяностых годов прошлого века были достаточно глубоко разработаны физико-химические основы алкоксидных золь-гель процессов, теоретическим и экспериментальным путем установлены закономерности эволюции коллоидно-кремнеземной системы на основе органических производных кремния.

Физико-химические закономерности эволюции коллоидно-кремнеземной системы при ее фазовых переходах от состояния золя до прозрачного монолитного твердого тела являлись предметом многочисленных исследований, причем наибольшее количество работ посвящено изучению системы  $(C_2H_5O)_4Si-C_2H_5OH-H_2O-HCl$  как наиболее пригодной для практического применения, описанной нами в [15]. При этом основными этапами золь-гель процесса являются следующие: 1) смешивание исходных компонентов; 2) гидролиз ТЭОС и поликонденсация; 3) литье золь в формы; 4) гелеобразование; 5) созревание гелей и сушка; 6) спекание до стеклообразного состояния.

На рис. 1.2 приведена общая схема получения всех типов функциональных материалов, формируемых с применением золь-гель метода. Видно, что максимально простой способ получения микропорошков и стеклокерамических материалов на их основе возможен при прямом использовании только водной дисперсии кремнезема (аэросила) по схеме фазовой трансформации золь → гель → ксерогель.

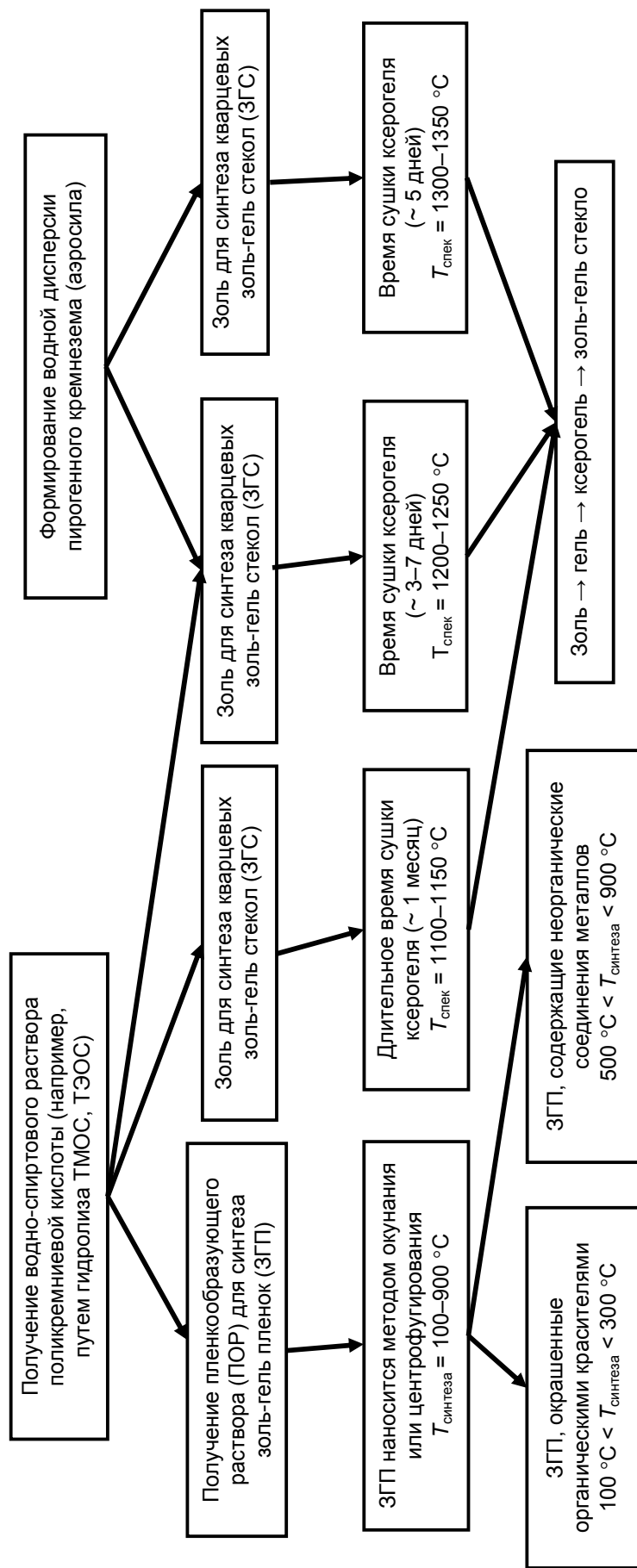


Рис. 1.2. Схема получения функциональных материалов с применением золь-гель метода

## 1.2. Процессы и материалы золь-гель синтеза

Ассортимент и количество материалов, синтезированных золь-гель методом, лавинообразно растет. Это требует создания классификаций, учитывающих способы синтеза нанокompозитов, их свойства и области применения. Единой, общепризнанной классификации золь-гель материалов до сих пор не разработано. В начале 2000-х годов Д. Маккензи предложил классифицировать золь-гель материалы по процессам их получения. В работе [44], посвященной двадцатилетнему юбилею традиции проведения симпозиумов по золь-гель науке и технологии, он изложил свои взгляды на современное состояние золь-гель материаловедения. В начале 1980-х годов основополагающие процессы золь-гель технологии, происходящие в жидкостях во время гелеобразования, в гелях и ксерогелях во время сушки и термообработки, а также при формировании оксидов, стекол и керамики были еще недостаточно изучены. Двигателем прогресса в этой области оказалась все возрастающая востребованность золь-гель процесса для получения материалов, которые было трудно изготавливать методами традиционной керамической технологии. Многочисленные исследования показали возможность перевода гелей тугоплавких оксидов металлов (Al, Ti, Zr) в стеклообразное состояние. Оксиды металлов с высокими координационными числами во всех случаях легко кристаллизуются при относительно низкой температуре. В результате оказалось, что основные закономерности формирования стекол как по традиционной керамической технологии, так и с использованием золь-гель процессов идентичны.

Таким образом, в последние два десятилетия было создано множество новых золь-гелей, из которых золь-гель методом удалось получить разнообразные керамические материалы на основе оксидов.

Золь-гель процессы, позволяющие получать оксидные материалы, Д. Маккензи [44] предложил называть *процессами первого поколения* (рис. 1.3). Соответственно, неорганические оксидные композиты, получаемые золь-гель методом, он назвал *материалами первого поколения*.

В середине 1980-х годов прошлого века были проведены первичные исследования, показавшие возможность получения золь-гель методом гибридных органо-неорганических материалов [44]. Они формировались инкорпорацией неорганических фрагментов в органические матрицы или, наоборот, органических мономеров или олигомеров в неорганические сетки.

Так появилось *второе поколение органо-неорганических материалов*, получаемых с использованием *золь-гель процессов второго поколения* (рис. 1.4).



Рис. 1.3. Схема золь-гель процессов первого поколения для синтеза оксидных материалов

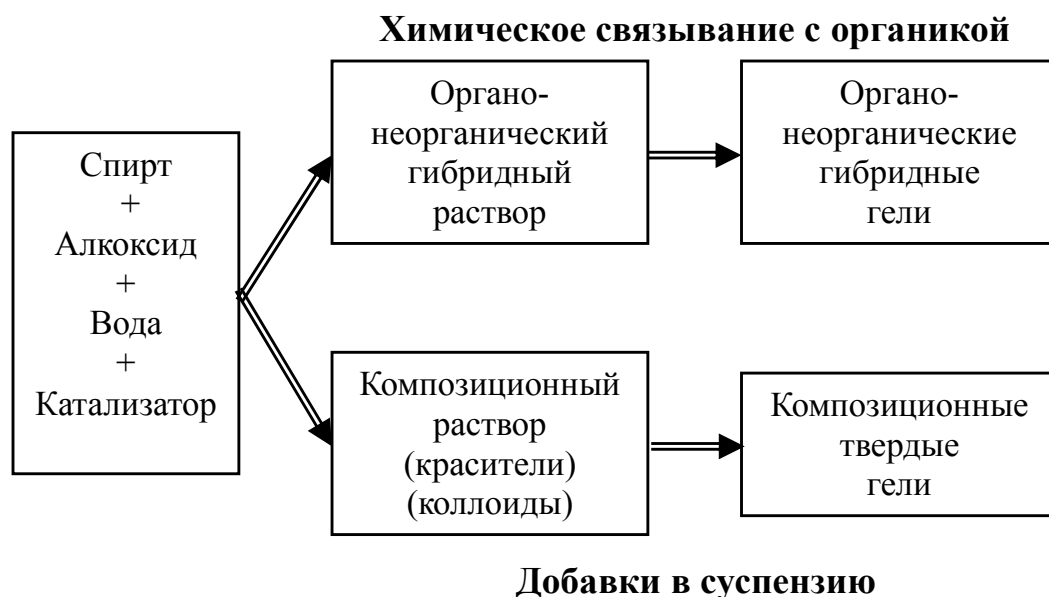


Рис. 1.4. Схема золь-гель процессов второго поколения для синтеза нового поколения нанокомпозитов – органо-неорганических гибридов

До настоящего времени общепринятая классификация золь-гель гибридных органо-неорганических нанокомпозитов отсутствует.

Однако можно перечислить некоторые наиболее часто используемые названия органо-неорганических гибридов, отличающихся соотношением органической и неорганической фаз, структурой, исходными компонентами для синтеза и функциональным назначением [45–48]:

– **ормосил** (ormosil) – материал, синтезируемый смешением расчетных количеств алкоксисилана  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ ) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и его производными;

– **ормокер** (ormocer) – керамика, модифицированная органическим веществом;

– **керамер** (ceramer) – стекловидные или керамические материалы, содержащие сопоставимое количество органического и неорганического компонентов в объеме гибридного материала [48];

– **ВПС** (IPN) – гибридный материал, образованный взаимопроникающими сетками неорганического и органического полимеров (рис. 1.5) [49];

– **ормолит** (ormolyt) – модифицированный кремнийорганический электролит.



Рис. 1.5. Схематическое изображение органо-неорганического гибрида с различным типом взаимопроникающих сеток:

А – полувзаимопроникающая сетка (semi-IPN);

Б – взаимопроникающая сетка (IPN)

Гибридные органо-неорганические материалы также разделяются на две разновидности по типу химических связей:

1. Материалы, в которых органические и неорганические группировки связаны стабильными химическими связями (ковалентными, координационными, ионными).

2. Материалы, в которых органические сетки формируемого геля или, наоборот, неорганические молекулы либо их агрегаты захвачены органическими макроструктурами (при этом органические и неорганические фрагменты могут быть связаны лишь слабыми связями).



Характер взаимодействия между органическими и неорганическими фрагментами во многом определяется условиями синтеза гибридных органо-неорганических композитов.

Также нами были разработаны органо-неорганические вариации получения стекол и нанокompозитов.

### 1.3. Некоторые закономерности формирования легированных гель-стекол и нанокompозитов

Для получения кварцевых гель-стекол, легированных ионами переходных и РЗЭ, нами [50] было предложено использовать в качестве наполнителей золь-гель системы модифицированных аэросилов, у которых на поверхности  $\text{SiO}_2$ -агломератов были нанесены наночастицы оксидов этих элементов [51]. Состав и свойства использованных аэросилов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Состав и свойства модифицированных аэросилов, использованных в синтезе

Состав модифицированного аэросила	Концентрация модифицирующего элемента, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер кристаллитов, нм
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	0,9–5,1 (Cr)	165–198	10–46
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1,0–2,0 (Fe)	228–297	50–100
$\text{CuO}/\text{SiO}_2$	1,0–3,0 Cu	240–280	100 (2 % Cu)
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,0–4,5 (P)	159	Аморфный
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	8,5 (Ce)	220	12
$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1,0–3,0 (Eu)	230	Аморфный
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,1 (V)	163	Аморфный
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	3,56 (Cr)/2,92 (Ti)	277	30 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	1,04 (P)/2,88 (V)	170	Аморфный
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1,04 (P)/2,88 (V)/2,73 (Cr)	160	20 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

При введении в систему «гидролизат ТЭОС – А-380» аэросилов, модифицированных соединениями хрома, ванадия и фосфора, вязкость золь возрастает [52] и изменяется характер реологических зависимостей (рис. 1.6). При одинаковой концентрации  $\text{SiO}_2$  в золе наибольшую

вязкость имеют коллоидные системы с аэросилом, поверхность которого модифицирована наночастицами оксида хрома (III) и соединениями ванадия (V) и фосфора (V) (кривая 2). Золи с аэросилом, модифицированным соединениями ванадия и фосфора, демонстрируют зависимость, подобную системам на основе гидролизата ТЭОС и А-380 (кривая 4). Различие в характере реологических кривых можно объяснить тем, что в зависимости от химической природы соединения, модифицирующего поверхность кремнезема, изменяется характер структурообразования, что наиболее отчетливо проявляется в системе «гидролизат ТЭОС – модифицированный аэросил».

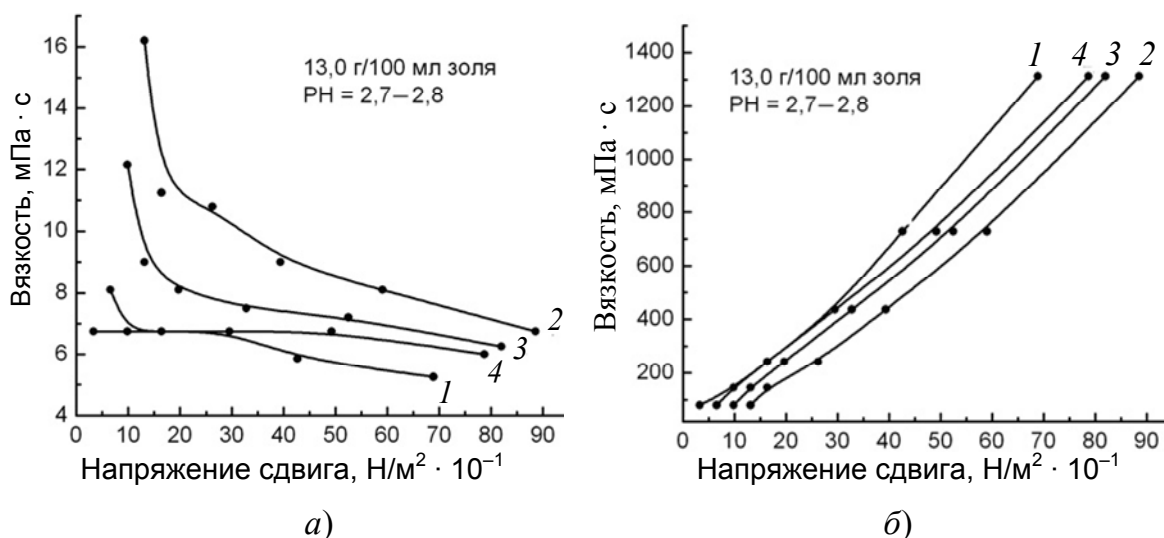


Рис. 1.6. Зависимость вязкости (а) и скорости сдвига (б) от напряжения сдвига для зелей с модифицированными аэросилами: 1 – А-380; 2 – А-380 – Cr/P/V; 3 – А-380 – Cr; 4 – А-380 – P/V

Известно, что для хромсодержащих кремнезёмов методом рентгенофазового анализа (РФА) модифицирующая фаза идентифицирована как нанокластеры  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , размер которых зависит от содержания хрома в образцах и составляет от 10 до 46 нм при концентрациях хрома от 0,9 до 5,1 % [53]. Поскольку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  нерастворим в воде, структура наночастиц оксида хрома, нанесенных на поверхность частиц кремнезема, возможно, будет сохраняться. Размер и эффективная масса такой модифицированной частицы больше, чем у агрегатов аэросила А-380. Этим можно объяснить седиментационную неустойчивость зелей, содержащих аэросилы, модифицированные оксидом хрома, с содержанием модифицирующего элемента более 2 мас. %.

При модифицировании кремнезема соединениями фосфора (трихлоридом и оксихлоридом фосфора) на поверхности кремнезема формируются фосфороксидные структуры различного строения, включающие силикофосфатные группы SiO–P, адсорбционные комплексы кислот фосфора, ассоциаты кислот фосфора и конденсированные структуры с группами P–O–P [54]. При контакте с водой такие структуры склонны к гидролизу с образованием фосфористой или фосфорной кислот [55]. Значения pH золей, представленные в табл. 1.3, указывают на десорбцию этих кислот с поверхности частиц кремнезема в объем золя.

Таблица 1.3

**Состав и pH исследованных золей**

Состав коллоидной системы	Содержание SiO <sub>2</sub> в золе, г/100 мл	Содержание аэросила А-380 в золе, г/100 мл	Содержание модифицированного аэросила в золе, г/100 мл	pH золя
Гидролизат ТЭОС А-380	13,0	7,3	–	2,7
Гидролизат ТЭОС А-380	17,5	8,8	–	2,7
Гидролизат ТЭОС А-380	22,0	13,2	–	2,7
Гидролизат ТЭОС А-380	26,5	17,6	–	2,7
Гидролизат ТЭОС Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,8
Гидролизат ТЭОС P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,6
Гидролизат ТЭОС P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	–	7,0	2,7
Гидролизат ТЭОС А-380 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8	2,9
Гидролизат ТЭОС А-380 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8	2,6
Гидролизат ТЭОС А-380 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10; 13	4,3; 8,2	0,8	2,7

Можно предположить, что в золях с модифицированными аэросилами за счет межчастичного взаимодействия заряженных наночастиц оксидов хрома, остатков ванадиевых кислот и фосфористой кислоты, находящихся на поверхности частиц кремнезема, формируются более компактные агрегаты с большим количеством внутренних связей. Такие золи менее стабильны во времени по сравнению с золями на основе гидролизата ТЭОС и А-380, а золи с аэросилами, модифицированными наночастицами оксида хрома, подвержены седиментации. Эти выводы подтверждают зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига, представляющие собой петли гистерезиса (рис. 1.7).

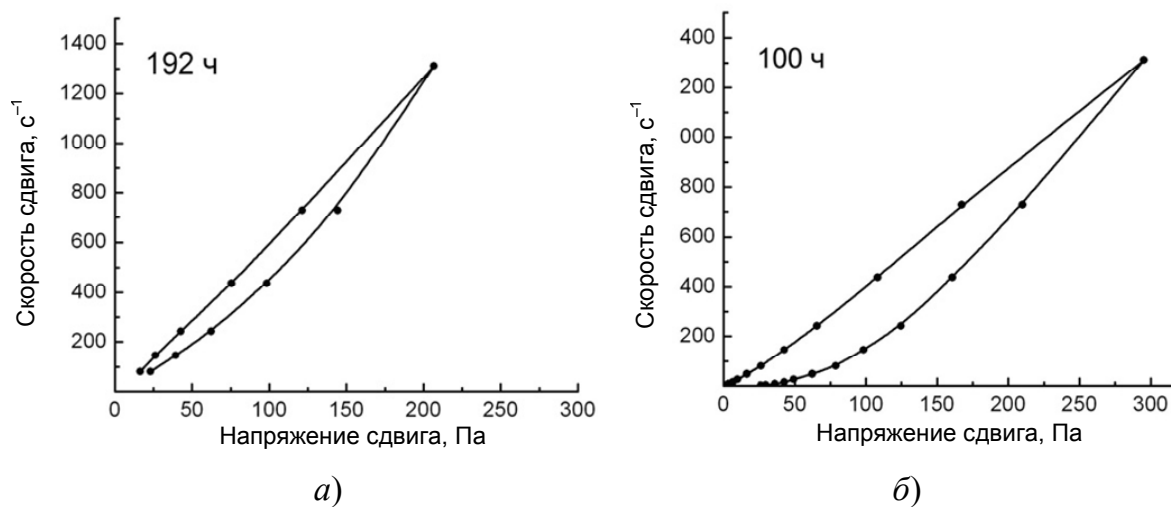


Рис. 1.7. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем:  
*а* – «гидролизат ТЭОС – А-380 – А-Сг»;  
*б* – «гидролизат ТЭОС – А-380»

Поскольку площадь петли гистерезиса больше для системы «гидролизат ТЭОС – А-380» (рис. 1.7, *б*), то для данной системы тиксотропные свойства выражены сильнее, чем для системы с аэросилом, модифицированным оксидом хрома (рис. 1.7, *а*). Время тиксотропного гелеобразования зависит от природы и концентрации модифицированного аэросила, вязкости дисперсионной среды. Наиболее слабо тиксотропные свойства выражены у концентрированных золь, где процесс гелеобразования при старении системы во времени протекает необратимо.

Задача определения времени начала гелеобразования (время, за которое раствор теряет текучесть) исследуемых золь в данной работе не решалась. За счет присутствия в системе частиц различной

природы и размеров этот процесс носит сложный характер. Проведена лишь оценка кинетики гелеобразования по изменению динамической вязкости исследованных коллоидных систем при определенной скорости сдвига. При введении в исследуемые золи аммиачного раствора процесс агломерации коллоидных частиц ускоряется и время гелеобразования уменьшается. Так, при увеличении концентрации аэросилов в системе «гидролизат ТЭОС – А-380 – модифицированный аэросил» от 7 до 17 г/100 мл золя в интервале рН 6,0–6,5 время гелеобразования сокращается почти вдвое и составляет около 5–10 мин. На основании реологических исследований определены оптимальное общее содержание  $\text{SiO}_2$  в золе, составляющее 17,5 г/100 мл (при массовом соотношении  $\text{SiO}_2$  в гидролизате ТЭОС и в аэросилах 1 : 1,5), оптимальный рН гелеобразования, равный 5,5–6 при времени гелеобразования 15–20 мин.

С использованием аэросилов, модифицированных оксидами фосфора (V), ванадия (V) и хрома (III), синтезированы гель-стекла и нанокompозиты составов  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . С целью разработки нового варианта дегидратации и дегидроксилирования кварцевых гель-стекол и нанокompозитов исследована зависимость концентрации гидроксидных групп в ксерогелях и стеклообразных образцах от природы и содержания модифицированных аэросилов, а также их влияние на структурные и морфологические характеристики гель-стекол.

Композиционные золи, содержащие аэросилы, модифицированные оксидами фосфора (V), ванадия (V) и хрома (III), готовили в соответствии с методикой, изложенной в [56]. Нейтрализацию композиционных зелей проводили растворами 0,1н  $\text{NH}_4\text{OH}$  (серия I) и смеси 0,1н  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 2 %  $\text{NH}_4\text{F}$  (серия II) до рН = 5,5–6,5. Нейтрализованные золи выливали в литьевые формы для гелеобразования, в которых проводили созревание гелей в синерезисной жидкости при комнатной температуре. В качестве заливочной среды использовали бидистиллированную воду. Сушку формованных гелей проводили в сушильном шкафу при температуре 30 °С непосредственно в литевых формах. Спекание ксерогелей проводили в муфельной печи на воздухе при температурах 600, 1000, 1100 и 1200 °С (скорость подъема 200 °С/ч) в течение 30 мин. Состав исследованных образцов и режимы их термообработки приведены в табл. 1.4.

Состав и режимы термообработки образцов ксерогелей

Тип модифицированного аэросила	Концентрация модифицирующей фазы, мас. %	Гелеобразователь	Режимы термообработки ксерогелей, °С
$P_2O_5/V_2O_5/Cr_2O_3/SiO_2$	1,04 (P)/2,88 (V)/ 2,73 (Cr)	1) 0,1н $NH_4OH$ 2) 0,1н $NH_4OH$ и 2 % $NH_4F$	30, 600, 1000, 1200
$P_2O_5/V_2O_5/SiO_2$	1,04 (P)/5,39 (V)	1) 0,1н $NH_4OH$ 2) 0,1н $NH_4OH$ и 2 % $NH_4F$	30, 600, 1000, 1200
$P_2O_5/SiO_2$	1,1 (P)	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200
$P_2O_5/SiO_2$	2,2 (P)	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200
$P_2O_5/SiO_2$	3,6 (P)	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200
$P_2O_5/SiO_2$	4,5 (P)	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200
$V_2O_5/SiO_2$	1,1 (V)	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200
$SiO_2$	–	0,1н $NH_4OH$	30, 600, 1000, 1100, 1200

Гели, формируемые из ТЭОСа и аэросилов, содержат значительное количество как свободной, так и связанной воды в виде адсорбированных и водородносвязанных молекул, а также гидроксидных групп  $OH^-$ . Для анализа структуры формируемых в коллоидно-кремнеземной системе гелей и композитов, а также определения содержания в них гидроксидных групп использовали ИК-спектроскопию.

На рис. 1.8 приведены ИК-спектры пропускания ксерогелей матрицы  $SiO_2$  (а) и ксерогеля с фосфорсодержащим аэросилом состава  $P_2O_5/SiO_2$  (б) при различных температурах отжига. ИК-спектры для ксерогелей, содержащих аэросилы  $V_2O_5/SiO_2$ ,  $P_2O_5/V_2O_5/SiO_2$  и  $P_2O_5/V_2O_5/Cr_2O_3/SiO_2$ , практически идентичны, т. е. тип модифицированного аэросила не влияет на характер формирования внутренней структуры силикатной матрицы.

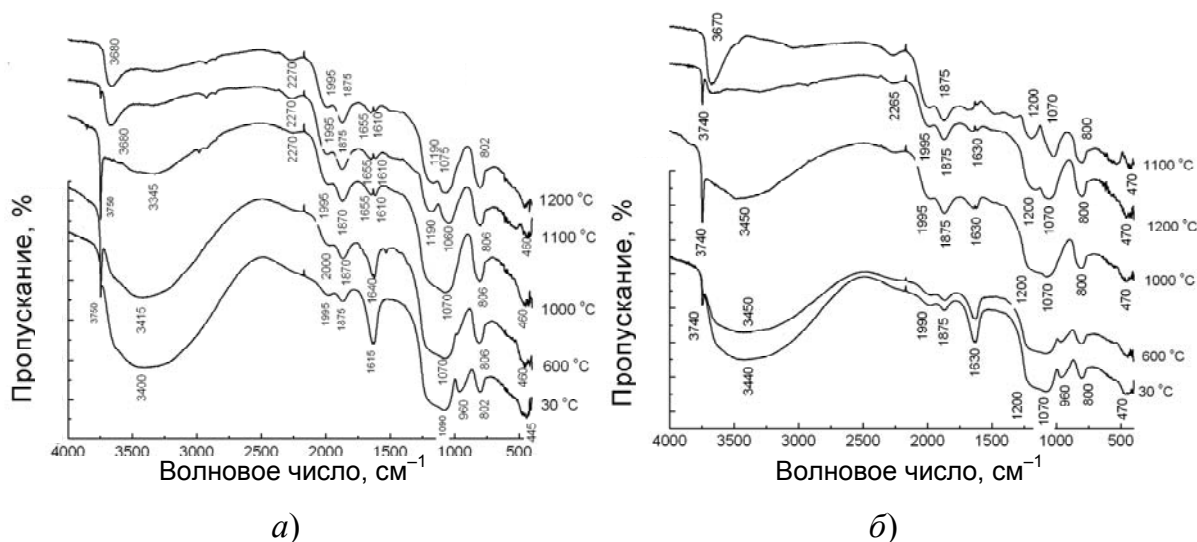


Рис. 1.8. ИК-спектры образцов ксерогеля  $\text{SiO}_2$  (а) и ксерогеля с аэросилом  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (б) при различных температурах отжига

В диапазоне волновых чисел  $500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  присутствует три максимума, отвечающие колебаниям связей  $\text{Si-O-Si}$  в тетраэдре  $\text{SiO}_4$ : два небольших минимума в диапазоне  $500$  и  $790\text{--}850\text{ см}^{-1}$  и один интенсивный в диапазоне  $1040\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  присутствуют два небольших пика в диапазонах  $1600\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  и  $2340\text{--}2370\text{ см}^{-1}$  и один значительный в диапазоне  $3360\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют колебаниям гидроксидных групп. Однако полоса  $3750\text{ см}^{-1}$ , характерная для свободных силанолов  $\equiv\text{Si-OH}$ , обнаруживается только в случае образцов, термообработанных при температурах выше  $600\text{ °C}$ .

В спектрах ксерогелей, термообработанных при  $30\text{ °C}$ , полоса, соответствующая свободным силанолом, не обнаруживается из-за наложения как вицинальных силанолов, так и, возможно, молекулярно-адсорбированной воды. Поскольку содержание модифицирующих фаз в ксерогелях невелико, в спектрах отсутствуют соответствующие им полосы поглощения ( $3670\text{ см}^{-1}$  – связь  $\text{P-OH}$ ,  $2490\text{ см}^{-1}$  – связь  $\text{P-N}$ ,  $1380\text{ см}^{-1}$  – связь  $\text{P=O}$ ).

С повышением температуры спекания для всех образцов ксерогелей наблюдается общая тенденция в уменьшении полосы поглощения  $3360\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям гидроксидных групп. Однако для гидратированных ксерогелей, ввиду наложения нескольких частот колебаний и уширения пика поглощения, точный расчет провести не представляется возможным.

На рис. 1.9 изображена зависимость концентрации гидроксидных групп в образцах ксерогелей различного состава от температуры спекания. Анализ полученных результатов показывает, что наименьшее содержание гидроксидных групп получено для образцов ксерогелей с фосфор- и ванадийсодержащими аэросилами, причем существует оптимальное значение концентрации модифицирующей фазы. Так, введение фосфорсодержащих аэросилов с содержанием фосфора более 2 % (рис. 1.9, кривые 5–7) приводит к возрастанию содержания гидроксидных групп в образцах, термообработанных при 1000–1200 °С, причем в спектрах наблюдается появление полосы в диапазоне 3750 см<sup>-1</sup>, соответствующей силанольным группам (Si–OH). Ксерогели, не содержащие модифицированные фосфором и ванадием аэросилы, при температуре 1200 °С вспенились.

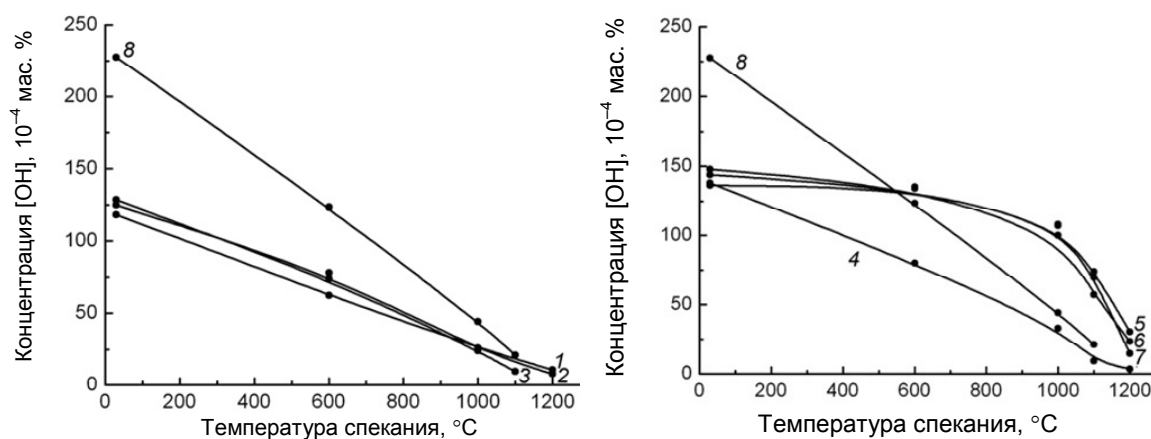
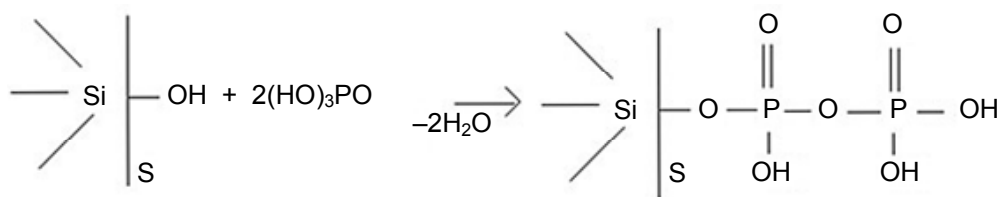


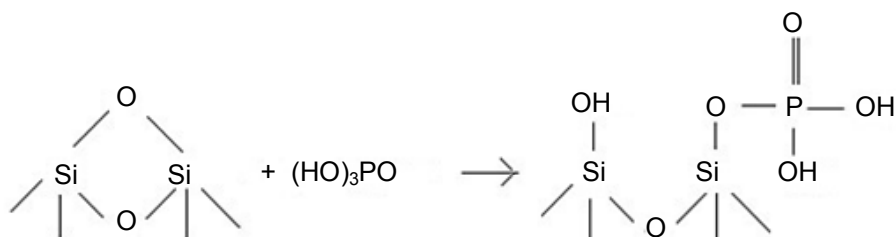
Рис. 1.9. Зависимость концентрации гидроксидных групп от температуры спекания ксерогелей различных составов:  
 1 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 2 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>; 3 – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>;  
 4 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1,1 %)/SiO<sub>2</sub>; 5 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(2,2 %)/SiO<sub>2</sub>; 6 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(3,6 %)/SiO<sub>2</sub>;  
 7 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(4,5 %)/SiO<sub>2</sub>; 8 – SiO<sub>2</sub>

Дегидроксилирующее действие аэросилов, модифицированных оксидами фосфора и ванадия, можно объяснить на основе представлений о существовании на поверхности кремнезема фосфороксидных структур различного строения, включающих силикофосфатные группы SiOP, адсорбционные комплексы кислот фосфора, ассоциаты кислот фосфора и конденсированные структуры с группами POP [54]. Наблюдающееся снижение концентрации гидроксидных групп в процессе спекания ксерогелей может быть объяснено конденсационными процессами между гидроксидными группами у атомов фосфора и кремния с образованием групп POP, SiOP и выделением молекул воды [57, 58] по схеме:





Также возможно образование групп SiOP за счет расщепления силоксановых связей с последующим присоединением молекулы фосфорной кислоты:



Отличный ход кривых 5–7 на рис. 1.9, соответствующих образцам ксерогелей с аэросилами, модифицированными оксидом фосфора с содержанием фосфора 2,2, 3,6 и 4,5 % соответственно, можно объяснить повышенной сорбцией паров воды за счет более высокого содержания фосфороксидных структур на поверхности кремнезема. В данном случае условия термообработки ксерогелей (скорость подъема температуры и время спекания) не позволяют воде, связанной в адсорбционные комплексы и ассоциаты кислот фосфора, покинуть поровое пространство до момента схлопывания пор, что объясняет несколько более высокие значения концентраций гидроксидных групп для этой серии образцов [58].

Удельную поверхность образцов, термообработанных в интервале температур от 30 до 1200 °С, определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота. Результаты измерений представлены на рис. 1.10.

Серия образцов ксерогелей, содержащих аэросил P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, для гелеобразования которых использовали смесь 0,1н NH<sub>4</sub>OH и 2 % NH<sub>4</sub>F (кривая 1), имеет меньшие значения удельной поверхности, чем ксерогели, содержащие аэросил P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, для гелеобразования которых использовали 0,1н NH<sub>4</sub>OH (кривая 2). Однако в процессе спекания из фторсодержащих ксерогелей формируются непрозрачные стекла, содержащие включения оксифторидов ванадия и фосфора, а также большая часть образцов этой серии в процессе сушки растрескалась.

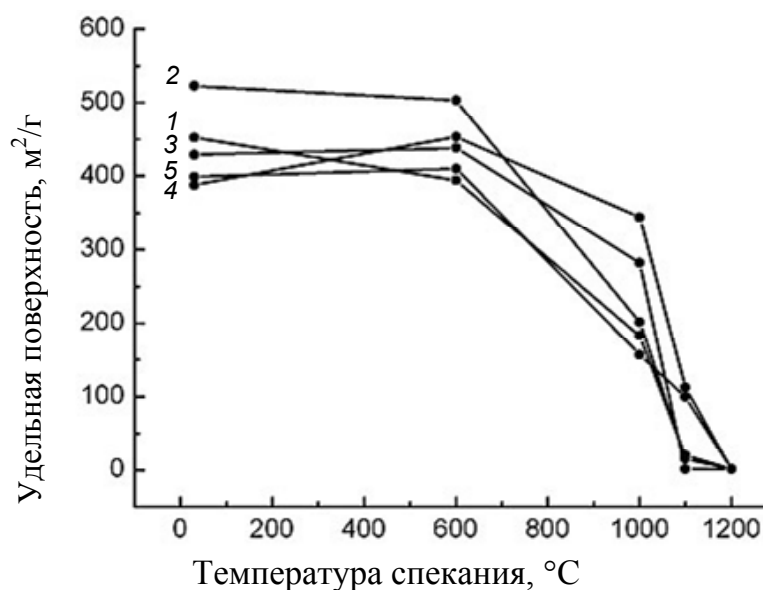


Рис. 1.10. Зависимость удельной поверхности ксерогелей различного состава от температуры спекания:  
 1 –  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ;  
 3 –  $\text{P}_2\text{O}_5(2,2\ \%) / \text{SiO}_2$ ; 4 –  $\text{P}_2\text{O}_5(3,6\ \%) / \text{SiO}_2$ ;  
 5 –  $\text{P}_2\text{O}_5(4,5\ \%) / \text{SiO}_2$

Следует отметить тот факт, что ксерогели, содержащие модифицированные аэросилы, имеют высокие значения удельной поверхности, составляющие от 390 до 520 м<sup>2</sup>/г по сравнению с чистыми ксерогельными матрицами, имеющими удельную поверхность около 250–300 м<sup>2</sup>/г. Можно предположить, что в полидисперсной системе композиционного золя при формировании геля наличие остатков фосфористой кислоты и ванадиевых кислот, находящихся на поверхности частиц модифицированного кремнезема, приводит к формированию рыхлых и разветвленных структур с большим количеством внутренних связей, что согласуется с результатами реологических исследований композиционных зольей.

В процессе спекания с повышением температуры удельная поверхность ксерогелей убывает, причем резкое снижение происходит в интервале температур 800–1200 °С, когда процесс уплотнения пористой структуры происходит за счет спекания по механизму вязкого течения. В интервале температур 60–600 °С изменение удельной поверхности незначительно и происходит в основном за счет механизма поликонденсации структурных единиц кремнегеля. При температуре 1200 °С ксерогели полностью спекаются до монолитного беспористого состояния.

В сформированных гелях поры полностью заполнены жидкостью, в состав которой входят вода, ионы  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , остатки этанола и десорбированных с поверхности ванадиевых и фосфорных кислот. В процессе высушивания гелей при нагревании до 150–180 °С происходит удаление физически сорбированной воды, разрушение большого количества водородных связей с поверхностными соединениями модифицированного кремнезема. Поры полностью освобождаются от свободной воды, а оставшиеся молекулы воды  $H_2O$  связаны с силанольными группами  $Si-OH$  и остатками фосфорных и ванадиевых кислот водородными связями. Представление о реальном состоянии поверхности фосфорсодержащего кремнезема в виде производных гидратированных кислот фосфора предполагает, что термическая обработка, вызывающая удаление физически сорбированной воды, приводит к повышению концентрации фосфорных кислот в гидратной оболочке кремнеземной частицы.

Далее с повышением температуры возможно протекание процессов термической дегидратации и пиролиза остатков фосфорной кислоты  $H_3PO_4$ , а при высоких концентрациях модифицирующей фазы на поверхности кремнезема – конденсационных процессов с образованием полифосфорных кислот (200–300 °С) и их последующим пиролизом.

При нагревании до 300 °С происходит удаление воды, сорбированной на поверхности кремнезема и выделяющейся в процессе конденсации. При этом образуются поверхностные полигидрофосфорильные структуры с элементарным звеном  $-OPH(O)-$  и группы  $SiOP$ . Протекание этих конденсационных процессов сопровождается деформацией поверхностных полислоистых кластеров при миграции атомов фосфора с образованием связей  $Si-O-P$  [53].

В температурном интервале 600–800 °С происходит удаление остаточной органики и водородно-связанной воды, после чего поры уменьшаются в диаметре за счет уплотнения структуры ксерогелей. Модифицирующие соединения находятся в виде разных форм оксидов фосфора  $P_2O_5$  и ванадия  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ .

На заключительном этапе, в высокотемпературном интервале, структура геля уплотняется. За счет вязкого течения силикатной трехмерной аморфной сетки происходит схлопывание пор. До момента схлопывания пор возможно незначительное выделение летучих форм оксидов ванадия и фосфора.

Таким образом, можно констатировать, что при введении модифицированных оксидами фосфора и ванадия аэросилов в структуру

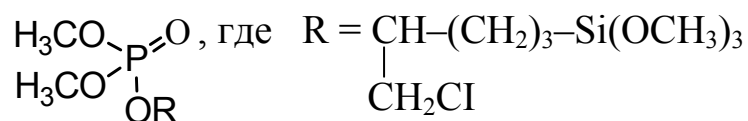
геля с последующей термообработкой происходит дегидроксилирование пористой поверхности кремнекислородного каркаса за счет конденсационных процессов между гидроксильными группами у атомов фосфора, ванадия и кремния с образованием групп PO<sub>P</sub>, SiOP (SiOV) и выделением молекул воды. Использование аэросилов, модифицированных оксидами фосфора, эффективно снижает концентрацию гидроксидных групп в стекле до  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мас. % (3,5 ppm). Кроме того, данный метод лишен недостатков традиционных методов дегидратации и дегидроксилирования стеклообразных материалов с использованием фторсодержащих и хлорсодержащих реагентов [59, 60].

#### **1.4. Композиты, содержащие триалкилфосфатные комплексы редкоземельных элементов (Er, Yb, Lu) в составе золь-гель матриц диоксида кремния**

Для сравнения целесообразности легирования наночастицами РЗЭ с использованием модифицированных аэросилов нами был использован альтернативный способ легирования оптически активных гель-стекол с использованием металлофосфатных комплексов, содержащих ионы РЗЭ. В данном способе получения нанокомпозитов соединения РЗЭ вводятся в SiO<sub>2</sub> матрицу в виде устойчивых комплексов с органическими лигандами. Равномерность распределения ионов РЗЭ в объеме материала достигается за счет химического связывания органического и неорганического компонентов системы между собой еще на стадии процесса гелеобразования [18]. Использование стандартных хелатных агентов для комплексования ионов РЗЭ, таких как 1,3-дикарбонильные соединения, 1,10-фенантролин, 2,2-дипиридил и др., не позволяет проводить золь-гель синтез в кислой среде по причине плохой растворимости этих комплексов при низких значениях pH [61]. Проведение золь-гель процесса в нейтральной среде не обеспечивает образование монолитных образцов ксерогеля SiO<sub>2</sub>, необходимых для последующего спекания в стекло [62]. В связи с этим были использованы *трис*-триалкилфосфатные комплексы РЗЭ, широко используемые для их разделения методом экстракции из раствора при различных значениях pH [63].

Для работы был использован триалкилфосфат, синтезированный и исследованный в Институте химии силикатов имени В. А. Гребенщикова РАН. Строение этого соединения, полученного реакцией диметилхлорфосфата с глицидоксипропилтриметоксисиланом, было до-

казано методами ЯМР  $H^1$  и  $C^{13}$  спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа. Структурная формула синтезированного триалкилфосфата имеет следующий вид:



Образование нанокompозита, в котором органический и неорганический компоненты системы связаны между собой химически, было достигнуто за счет совместной гидролитической поликонденсации триметоксисилильных групп фосфатного комплекса лантанида (органический компонент) и этоксильных групп тетраэтоксисилана (ТЭОС) – предшественника неорганической сетки  $\text{SiO}_2$  [64].

Гидролиз тетраэтоксисилана в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ , взятых в молярном соотношении 1 : 15 : 0,01, проводили при интенсивном механическом перемешивании в течение 1 ч. Полученный золь имеет  $\text{pH} = 1$ . Затем в золь вводили аэросил А-380 при интенсивном перемешивании с УЗ-активацией в течение 1 ч. Для полного исключения из золя агломератов слипшихся частиц аэросила, грита и пылевидных частиц применяли центробежное сепарирование.

С целью проведения сравнительного анализа было приготовлено параллельно четыре серии образцов, легированных солями эрбия, иттербия, лютеция и их *трис*-триалкилфосфатными комплексами. Полученный золь разделили на четыре равные части, к I и III серии образцов добавили растворы солей РЗЭ, а для образцов серии II и IV – навески *трис*-триалкилфосфата, растворенного в 5 мл спирта. В результате были получены четыре золь-гель системы, содержащие следующие легирующие компоненты (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Содержание легирующих солей и *трис*-триалкилфосфата в золях

Номер серии	Содержание, мг			
	хлорида эрбия	хлорида иттербия	хлорида лютеция	<i>трис</i> -триалкилфосфата
I	20	40	–	–
II	20	40	–	500
III	20	–	40	–
IV	20	–	40	500

Нейтрализацию золей проводили 0,1н NH<sub>4</sub>OH до pH = 5,5–6,5. Золи выливали во фторопластовые, плотно закрывающиеся литьевые формы и выдерживали в течение 20–30 мин до образования гелей. Созревание гелей проводили в литевых формах в синерезисной жидкости при комнатной температуре. В качестве заливочной среды использовали бидистиллированную воду. Каждая серия образцов состояла из 10 штук в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 4 мм. Сушку формованных гелей проводили в сушильном шкафу при температуре 50 ± 5 °С в пористых контейнерах в течение трех суток. Ксерогели спекали в муфельной печи на воздухе по программе: подъем температуры до 600 °С со скоростью 200 °С/ч, выдержка при 600 °С – 1 ч, подъем до 1200 °С со скоростью 250 °С/ч, выдержка – 1 ч.

В результате были получены образцы прозрачного легированного кварцевого стекла без трещин, вздутий и пузырей, содержащие, согласно анализу, около 0,1 % по массе эрбия с добавками солей иттербия (стекла серий I и II) и лютеция (стекла серий III и IV), а также не менее 99 % SiO<sub>2</sub>. Результаты термообработки и расчетные данные радиусов областей неоднородностей, полученные по данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в Институте химии силикатов имени В. А. Гребенщикова РАН (методика расчета приведена в работе [65]), на стеклах серий I–IV представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

**Результаты термообработки ксерогелей**

Номер серии	Состав и содержание легирующих компонентов		Количество годных заготовок	Радиус областей неоднородностей, нм
	Легирующая соль	<i>трис-</i> триалкилфосфат		
I	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	–	8	4,5 (с примесью областей до 7,0)
II	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид иттербия – 40 мг	500 мг	10	2,4
III	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид лютеция – 40 мг	–	7	4,5 (с примесью областей до 7,0)
IV	Хлорид эрбия – 20 мг, Хлорид лютеция – 40 мг	500 мг	10	2,6

Таким образом, синтезировано оптическое кварцевое стекло в виде нанокompозита в системе «фосфатный комплекс РЗЭ – кремнезем», компоненты которого химически связаны между собой еще на стадии гелеобразования, что обеспечивает равномерное распределение РЗЭ в матрице получаемого кварцевого стекла. Схематично структура нанокompозита изображена на рис. 1.11.

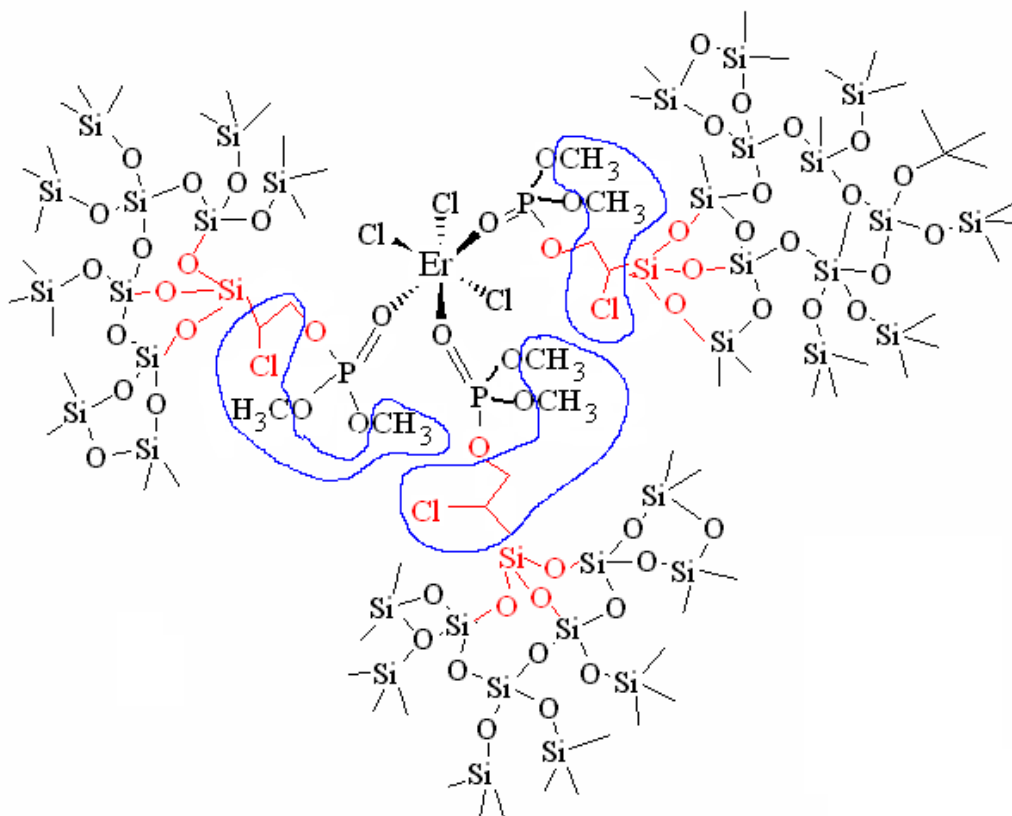


Рис. 1.11. Структура нанокompозита, формируемого на основе гидролизата ТЭОС, аэросила А-380 и *трис*-триалкилфосфатного комплекса РЗЭ

Подобный синтез нанокompозитов позволяет уменьшить содержание РЗЭ в кластере по меньшей мере в десять раз (стекло II) по сравнению со стандартным кварцевым стеклом, легированным РЗЭ (стекло I), за счет дегидроксилирующего действия ионов фосфора в составе золь-гель матриц снизить содержание гидроксид-ионов до  $2 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  мас. % (вариант золь-гель синтеза с использованием фосфорсодержащих аэросилов позволяет снизить содержание гидроксид-ионов до  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мас. %), улучшить люминесцентные свойства синтезируемого материала, существенно подавив их концентрационное тушение [66, 67].

## 1.5. Особенности применения силикатных материалов, легированных соединениями меди

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 [68] 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  $\text{SiO}_2$ -ксерогеля. Комплексообразование подобного рода для ионов  $\text{Cu(II)}$  на поверхности силикагеля, соактивированной амино- и меркаптопропильными группами, изучалось в работе [29]. 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 [29] показали, что модифицированные кремнеземы подобного рода могут быть использованы в качестве комплексообразующих сорбентов, применяемых в аналитической химии и катализе.

В работе [69] сообщается о синтезе и характеристике высокоэффективного фотопроводящего нанокompозита, состоящего из двух обычных оксидов металлов: оксида меди ( $\text{CuO}$ ) и диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Нанокompозит  $\text{CuO/SiO}_2$  получали, используя золь-гель метод. Авторами изучены структурные, химические и оптические свойства нанокompозита. Исследование фотопроводимости нанокompозита показало повышенный фототок, что делает такие материалы перспективными для применений в солнечных элементах, особенно в качестве материала фотоанода в сенсibilизированных ионами солнечных элементах.

Легированные  $\text{Cu(II)}$  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 [70]. Получен новый тип зеленого термостойкого стекла с повышенными светотехническими характеристиками, которое было применено в каче-



стве бортовых аэронавигационных огней самолетов, а также светосигнальных комплексов аэродромной техники. Оптическое приложение материалов подобного рода изучалось авторами работы [71], которые на основе калийалюмосиликатофосфатного стекла, активированного  $\text{Eu(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$ , получили новый твердотельный люминофор с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками.

Полые сферы  $\text{CuO/SiO}_2$  со средним диаметром 240 нм и оболочкой толщиной около 30 нм были синтезированы двухступенчатым гидротермальным методом неорганического покрытия  $\text{Cu-C}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  авторами работы [72]. Полученные полые сферы  $\text{CuO/SiO}_2$  изучались с помощью различных методов. Результаты показали, что полые сферы  $\text{CuO/SiO}_2$  состоят из  $\text{CuO}$ , равномерно распределенного в слой  $\text{SiO}_2$ , при этом материал проявляет особую каталитическую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{NO} + \text{CO}$  по сравнению с  $\text{CuO}$ , нанесенным на  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CuO/SiO}_2$ ). Более высокая каталитическая активность объясняется особой структурой полых оболочки, которая обладает гораздо более высокодисперсным распределением нанокластеров  $\text{CuO}$ , имеющих высокую адсорбционную способность к  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , способствуя окислению  $\text{CO}$ .

Отдельно необходимо также отметить практическое применение медногаллоидных стекол, используемых в качестве фотохромных материалов [73]. Стекла получали плавлением на основе шихты состава (вес. %):  $\text{Cu}_2\text{O}$  (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.

Легированный медью  $\text{SiO}_2$ -аэрогель с высокой удельной поверхностью был получен золь-гель методом при атмосферном давлении [74]. Для синтеза использовали тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и нитрат меди ( $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), вводили химическую добавку для контроля сушки –  $\text{N,N}$ -диметилформамид (DMF). Было исследовано влияние условий получения, включающее зависимость от содержания  $\text{Cu}$ , концентрации катализатора и режима термообработки, на структуру аэрогеля, легированного медью. Результаты показали, что полученные частицы меди были равномерно распределены в аэрогеле. Диаметр пор находился в диапазоне от 2 до 15 нм. Более высокая концентрация ионов меди способствовала образованию кристаллов  $\text{CuO}$  и уменьша-

ла удельную площадь поверхности и диаметр пор. Когда концентрация катализатора была высокой, агрегация сетки Si–O уменьшалась с ее увеличением. Полученный аэрогель, легированный медью, показал хорошую термическую стабильность после термообработки при высокой температуре.

Авторами [75] были получены наноразмерные силикаты меди с тремя различными структурными морфологиями (аморфные, нанотрубки и трехмерные открытые топологии). Физико-химические свойства силикатов меди были исследованы различными методами. Результаты показали, что условия получения влияют на восстановительные свойства и текстурные свойства наноразмерных силикатов меди. Методом гидротермального синтеза получены хризоколлалиноподобные нанотрубки  $\text{CuSiO}_3$ , которые обладают высокой удельной поверхностью. Были оценены каталитические характеристики синтезированных наноструктур силиката меди для дегидрирования метанола. Установлено, что активность дегидрирования зависит от структурных свойств силикатов меди. Наибольшая активность наблюдалась для силикатов меди с морфологией нанотрубок. Показано, что активность каталитического дегидрирования силикатов меди связана с присутствием большего числа частиц Cu–O–Si.

Применение нанопорошков металлов в технологических процессах спекания керамических изделий известно достаточно давно и эффективно при создании металлокерамики и нитридсодержащих керамических материалов [76]. С другой стороны, свойства металлоксидных материалов, получаемых на основе оксида кремния и содержащих наночастицы восстановленных металлов, эффективно используются в биомедицинских исследованиях и терапии ряда заболеваний (в том числе и онкологических) с помощью применения механизма целевой доставки биологически активных препаратов через барьерные системы защиты организма [77].

Достаточно эффективные сорбционные свойства формируемых ксерогелей позволяют предложить их в качестве биологически активных материалов, применяемых для создания антимикробных агентов, обладающих высокой подавляющей способностью (в том числе за счет механизмов сорбции-десорбции, например, ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [78, 79]). Локализация наночастиц  $\text{Cu}^0$  в структуре веществ состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$  также может эффективно повлиять на стабилизацию их антибактериальных свойств – в результате уменьшения механизмов их естествен-

ного окисления [78]. В частности, хорошо известно, что ксерогели обладают системой как открытых, так и закрытых пор. В этом случае высока доля вероятности нахождения в закрытых порах наночастиц восстановленной меди в неокисленном состоянии достаточно длительное время, что выгодно отличается от временного состояния ассоциатов наночастиц меди, полученных, например, плазмохимическим способом [79].

В работе [80] методом Штебера, с небольшими модификациями, синтезированы непористые наночастицы кремнезема, легированные оксидом меди (CuO). Авторами работы была оценена антимикробная эффективность в отношении золотистого стафилококка, кишечной палочки и *Candida albicans*. Наноматериал был изучен с помощью рентгеновской дифракции для идентификации фазы CuO в матрице кремнезема и Фурье-спектроскопией, идентифицирующей основные полосы колебаний SiO<sub>2</sub> и функционализацию CuO. Морфологию частиц наблюдали с помощью сканирующей электронной микроскопии, которая показала образование сферических наночастиц размером ~ 70 нм. Наночастицы кремнезема, легированные CuO, показали эффективность в ингибировании трех типов микроорганизмов. В тестах адсорбции с использованием метиленового синего можно было наблюдать, что присутствие CuO на поверхности наночастиц кремнезема изменяет характеристики адсорбции, увеличивая адсорбционную способность и кинетику и таким образом показывая, что этот наноматериал является перспективным для применения в медицине.

Авторы работы [81] введение частиц меди в кремнеземную матрицу осуществляли золь-гель методом. Ионы меди и частицы меди были химически синтезированы в составе матрицы с использованием двух различных источников меди Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O и частиц меди. Были получены частицы металлической меди и оксида меди, а также проведено сравнение условий синтеза на характеристики частиц меди в кремнеземной матрице.

В работе [82] было системно исследовано влияние термического отжига после осаждения тонких пленок оксида меди на стеклянные подложки методом «spin-coating». Образцы отжигали на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 200 до 600 °C. Микроструктурные, морфологические, оптические свойства полученных тонких пленок были изучены с помощью различных диагностических методов. Было обнаружено, что кристалличность и размер зе-

рен улучшаются с повышением температуры отжига, при этом оптическая ширина запрещенной зоны изменяется от 1,93 до 2,08 эВ. На поверхности осажденных и отожженных при 600 °С тонких пленок наблюдались фазы оксида меди (CuO), оксида меди (Cu<sub>2</sub>O) и гидроксид меди (Cu(OH)<sub>2</sub>). Показано, что относительные концентрации этих трех фаз зависят от температуры отжига. Согласно проведенным исследованиям тонкие пленки оксида меди могут быть использованы в качестве активных слоев в оптоэлектронных устройствах, таких как солнечные элементы и фотоприемники.

Соединения ионов меди являются перспективными для создания металлооксидных тонкопленочных транзисторов (TFT). Так, в работе [83] тонкие пленки CuAlO<sub>2</sub> р-типа были нанесены методом окунания и отжигались в атмосфере азота при различных температурах. Проведены исследования влияния температуры отжига на микроструктуру, химический состав, морфологию и оптические свойства тонких пленок. Фазовый переход из смеси CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CuO в нанокристаллический CuAlO<sub>2</sub> был достигнут при температуре выше 900 °С. Установлено, что коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны, размер зерна и шероховатость поверхности пленок увеличиваются с повышением температуры отжига. Затем на подложке SiO<sub>2</sub>/Si были изготовлены TFT р-типа с нижним затвором и каналным слоем CuAlO<sub>2</sub>. Обнаружено, что производительность TFT сильно зависит от физических свойств и химического состава каналного слоя. Для нанокристаллического TFT CuAlO<sub>2</sub> достигнуты следующие параметры: пороговое напряжение – 1,3 В, подвижность ~ 0,1 см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, коэффициент включения/выключения тока ~ 10<sup>3</sup>. Показано, что TFT р-типа CuAlO<sub>2</sub> представляет собой значительный интерес в создании недорогих комплементарных металлооксидных полупроводниковых логических схем.

В статье [84] показана перспективность применения соединений меди для датчиков мягкого гамма-излучения. Авторы рассматривают поведение мемристивного переключения на пленках Cu/HfO<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>Si, полученных методом золь-гель-spin-coating с использованием органического полимера в сочетании со стадиями последующего отжига и распыления металла с теневой маской. Слои HfO<sub>2</sub> толщиной около 190 и 80 нм формируются центробежным методом при скоростях осаждения 2000 и 4000 об/мин соответственно.

Образцы устройств, нанесенных при 4000 об/мин, как правило, демонстрируют меньшие отклонения в параметрах электрических характеристик по сравнению с образцами, полученными при вдвое меньшей скорости нанесения покрытия. Они протестированы на обнаружение слабых гамма-лучей (испускаемых радиоактивными источниками с низкой активностью Cs-137 и Am-241) путем оценки изменения значения сопротивления во включенном состоянии при воздействии.

Анализ распределения вероятностей логарифмических значений, измеренных в течение повторяющихся циклов включения-выключения, до, во время и после облучения, продемонстрировал статистическую разницу. Результаты исследований позволяют использовать полученные структуры для эффективных детекторов мягкого гамма-излучения.

## ГЛАВА 2

# КОЛЛОИДНЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИТОВ

### 2.1. Применение коллоидных методов при получении легированных высококремнеземистых мишеней (на примере $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ )

По определению золь-гель метод (или процесс) является технологией получения материалов, в том числе наноматериалов, и включает в себя получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы (как результат процесса пространственной полимеризации) [5].

Процессы формирования наночастиц и наноматериалов в жидких средах имеют несколько основных направлений: синтез наночастиц методами осаждения; синтез наночастиц в сверхкритических жидкостях; синтез наночастиц при физическом воздействии на реакционную среду; образование наночастиц при распылении растворов в пламени (мокрое сжигание); криохимический метод синтеза наночастиц; электрохимический метод получения наноматериалов; матричный (темплатный) синтез наночастиц и наноматериалов; биологические методы синтеза наночастиц; получение наноматериалов при самоорганизации наночастиц.

Этапы получения наночастиц металлов с применением золь-гель метода имели следующую последовательность [85, 86] (рис. 2.1):

- формирование золя на основе диоксида кремния;
- отдельное введение веществ-допантов в жидкий золь в виде водорастворимых солей заданной концентрации (в нашем случае использовался нитрат меди);
- синтез геля на основе сформированной золь-гель коллоидной системы (чистого или содержащего медь) путем естественного гелирования в открытых пластиковых формах на воздухе;
- сушка геля до состояния ксерогеля в вентилируемом термошкафу при температуре 80 °С (3–5 дней).

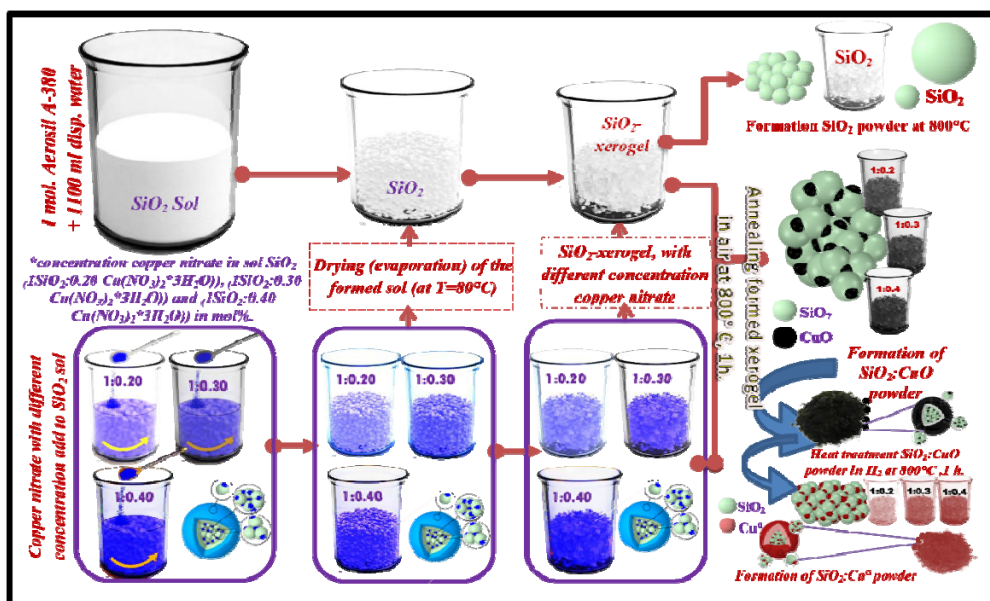


Рис. 2.1. Основные этапы получения микропорошков составов  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$

Получаемые после сушки ксерогели, при высоком содержании металлов (более 1 мас. %), приводят к формированию сложноструктурированного ситаллизированного композиционного материала. Одной из проблем получения наноструктурированных материалов на основе диоксида кремния является правильный подбор состава исходного золя для получения ксерогеля (или пленки) и последующих режимов их термообработки в контролируемой газовой среде, например, водороде (рис. 2.2 и 2.3) [87, 88].

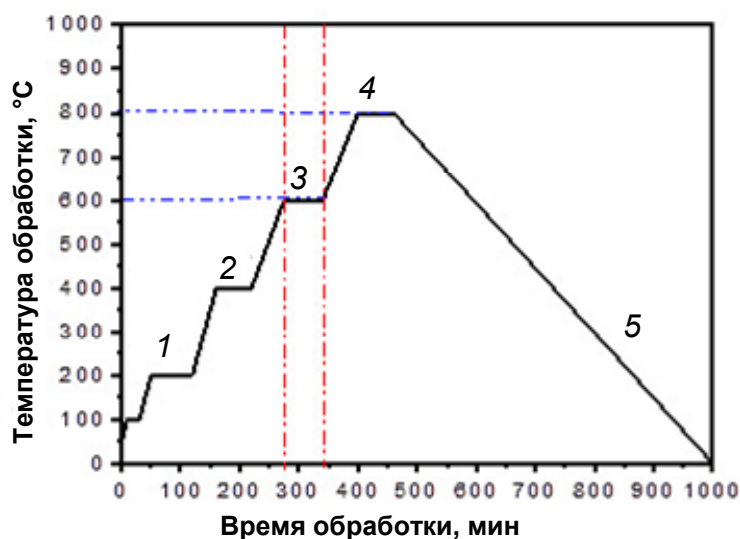


Рис. 2.2. Режим подъема температуры и параметры времени выдержки при обработке синтезированных порошков и пленок в контролируемой газовой среде

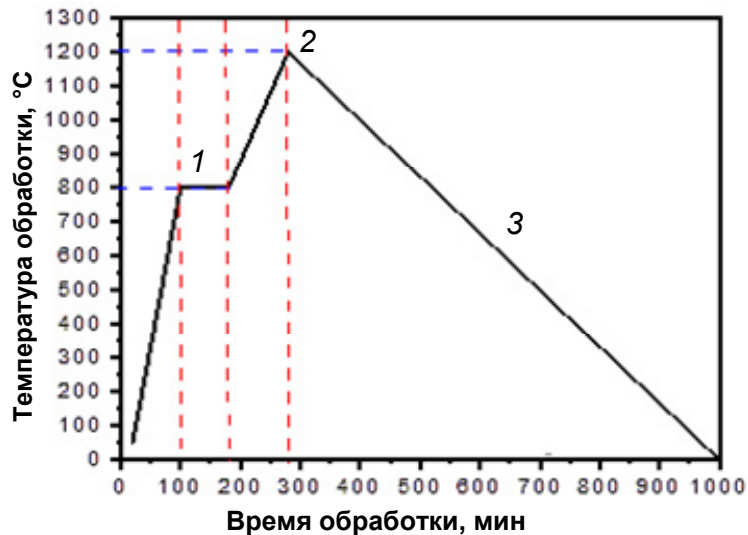


Рис. 2.3. Температурный режим обработки при получении стекол

На графике режима термообработки можно выделить ряд этапов: 1 – этап удаления физически связанной воды из структуры  $\text{SiO}_2$ -матрицы; 2 – этап удаления привнесенных органических загрязнений; 3 – участок формирования оксокомплексов металла заданного стехиометрического состава в структуре высококремнеземной матрицы; 4 – получение отдельно локализованных наночастиц восстановленного металла при обработке в водороде (композиционных материалов типа  $\text{SiO}_2 : \text{Me}^\circ$ ); 5 – инерционное остывание образцов в реакторе до комнатной температуры.

Из графиков видно, что имеются участки термообработки, для которых происходит сначала формирование оксокомплексов металла стабильного стехиометрического состава, а затем их восстановление до отдельно локализованных металлических наночастиц. Необходимо отметить, что предельные температуры обработки для порошков и пленок составляли  $800^\circ\text{C}$  (рис. 2.2), а для стекол –  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 2.3). Разница в температурах обуславливалась тем, что для пленок и порошков протекание термически стимулированных поверхностных реакций проходило в диапазоне температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , а для стекол нужно было не только сформировать наночастицы, но и получить монолитную матрицу стекла, что становилось возможным при температурах не менее  $1180\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Необходимо отметить, что после завершения этапа трансформации оксидов металла до состояния восстановленного металла все образцы инерционно охлаждались в реакторе из кварца, в который подавался охлажденный до комнатной температуры инертный газ (в данном случае применялся Ar).



Ксерогели, полученные с использованием аэросилов, представляют собой мезопористые тела с глобулярной структурой, с удельной поверхностью 200–350 м<sup>2</sup>/г и кажущейся плотностью 0,7–0,8 г/м<sup>3</sup> [20]. При дальнейшем нагревании их на воздухе происходит равномерная усадка по трем координатам одновременно, однако наличие жесткого глобулярного каркаса, сформированного из аэросильных частиц, обуславливает специфическое поведение формованных ксерогелей (рис. 2.4). При рассмотрении зависимостей линейной усадки и изменения массы ксерогелей от температуры видно, что до 400 °С их масса уменьшается значительно и составляет ~ 19 %, а усадка в этом интервале составляет 1–3 % (это связано с удалением воды и органических примесей с поверхности пор без изменения структуры каркаса ксерогеля) [89]. При температурах выше 800 °С масса практически не изменяется, а усадка резко увеличивается, при температуре 1200 °С кажущаяся плотность образцов почти достигает плотности плавленого кремнезема (2,17–2,18 г/см<sup>3</sup>), причем уменьшение линейных размеров в этом интервале составляет 37–38 %.

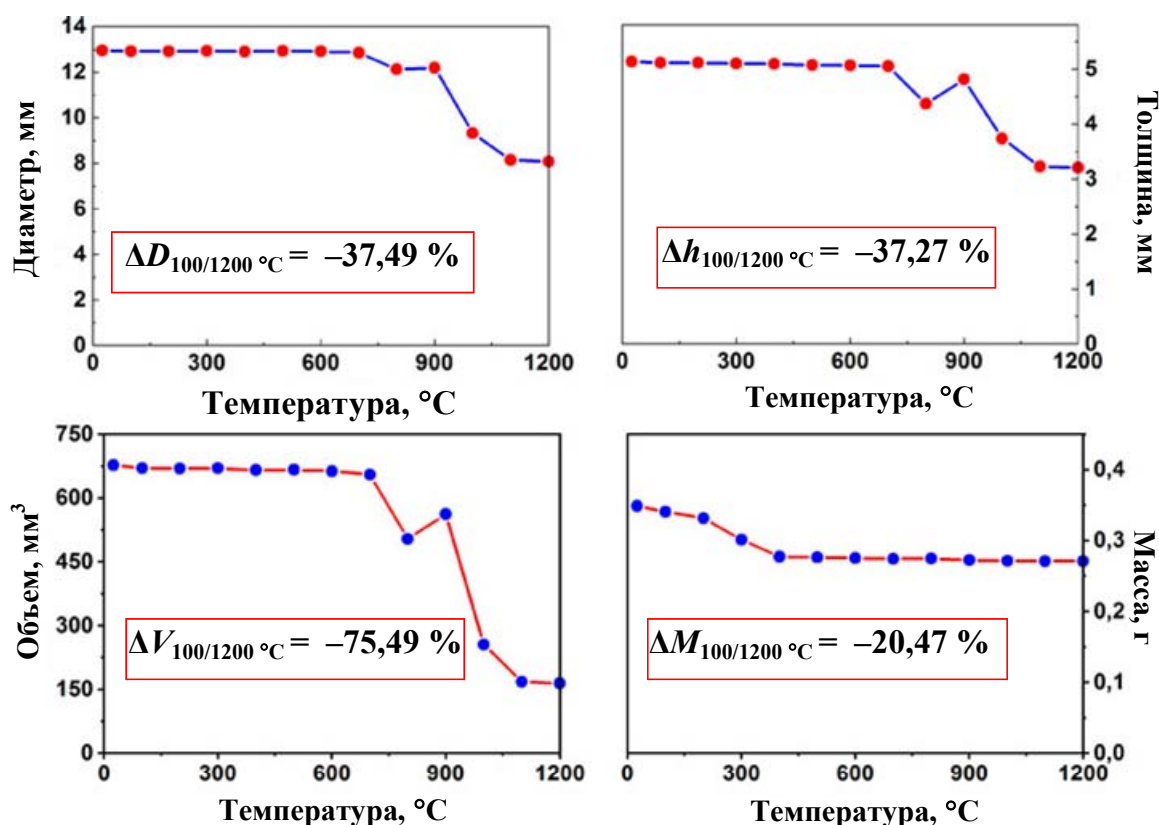


Рис. 2.4. Усредненные значения изменения линейных ксерогелей в интервале температур 25–1200 °С (данные приводятся для серии из пяти однотипных образцов)

В процессе проведения синтеза высококремнеземистых материалов, содержащих соединения меди заданного стехиометрического состава, сформированные сушкой ксерогели подвергали поэтапной термообработке на воздухе, а затем в среде осушенного водорода (степень чистоты газа соответствовала марке «осч»). Для гомогенизации распределения веществ-допантов по объему конечных изделий (формируемых далее методом одноосного прессования в виде дискообразных заготовок) было предложено проводить размалывание ксерогелей до порошков микронного и субмикронного размеров. Состав сформированных двухкомпонентных систем приводится в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Составы синтезированных двухкомпонентных систем**

Номер образца	Количество прекурсоров, добавленных на 79 мл готового золя			Метод	Температура формирования золя
	Химический состав вводимых веществ	Молярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , г		
1	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,05	1,35	Золь-гель	При 25 °С
2	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,10	2,70		
3	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,15	4,05		
4	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,20	5,40		
5	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,25	6,75		
6	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,30	8,10		
7	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,35	9,45		
8	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,40	10,80		
9	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,45	12,15		
10	$\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 : 0,50	13,50		

Готовые микропорошки хранились в эксикаторе в присутствии цеолита, а при получении на их основе таблетированных материалов использовался водный раствор поливинилового спирта (ПВС) концентрацией 3–6 мас. %.

Значения удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) и анализ среднего размера частиц ( $D_{\text{ср}}$ ) в структуре полученных ксерогелей представлены в табл. 2.2. Видно, что с ростом концентрации оксида меди и в процессе термообработки до 800 °С наблюдается уменьшение удельной

поверхности ксерогелей с 149 до 119 м<sup>2</sup>/г. При восстановлении оксида меди в атмосфере водорода и получении ксерогелей состава SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> также наблюдается уменьшение удельной поверхности микросфер с 155 до 129 м<sup>2</sup>/г, что выше, чем для оксида меди. Это может говорить о формировании отдельных частиц меди (Cu<sup>0</sup>) в отличие от оксида меди (CuO), распределенного по поверхности пор ксерогеля. Установлено, что уменьшение удельной поверхности ксерогелей соответствует росту размера первичных частиц аэросила (марки А-380) с 5 до 15 нм [90].

Таблица 2.2

**Значения измерения удельной поверхности нанопорошков составов SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> : CuO и SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup>**

Состав микропорошка (мольное соотношение)	Навеска, мг	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность (среднее значение), м <sup>2</sup> /г	Примечание
SiO <sub>2</sub> (аэросил марки А-380)	35,1	264	271	Метод определения – тепловая десорбция аргона (ГОСТ 23401–90). Термообработка при T = 120 °С, 1 ч
	41,6	278		
SiO <sub>2</sub> (отожжены при T = 800 °С)	34,8	167	174	
	75,4	180		
SiO <sub>2</sub> : CuO (1 : 0,20)	51,5	150	149	
	49,7	148		
SiO <sub>2</sub> : CuO (1 : 0,30)	52,8	124	126	
	51,7	127		
SiO <sub>2</sub> : CuO (1 : 0,40)	54,7	119	119	
	54,8	118		
SiO <sub>2</sub> : Cu <sup>0</sup> (1 : 0,20)	47,4	155	156	
	41,6	156		
SiO <sub>2</sub> : Cu <sup>0</sup> (1 : 0,30)	50,1	152	151	
	52,2	149		
SiO <sub>2</sub> : Cu <sup>0</sup> (1 : 0,40)	55,2	129	124	
	50,6	119		

Характер распределения пор по эффективным радиусам показывает, что для чистого аэросила и ксерогеля, термообработанного при 800 °С, поры лежат в узком диапазоне с двумя максимумами в области 27 и 55 нм соответственно (рис. 2.5). В ксерогелях, допированных

ионами меди, характер распределения пор по эффективным радиусам показывает переходный характер в интервале от 5 до 40 нм. При этом максимум кривой распределения смещается в сторону увеличения (рис. 2.6, а). При восстановлении оксида меди до  $\text{Cu}^0$  максимум кривой распределения пор по радиусам смещается в сторону уменьшения при расширении интервала радиуса пор до 50 нм (рис. 2.6, б).

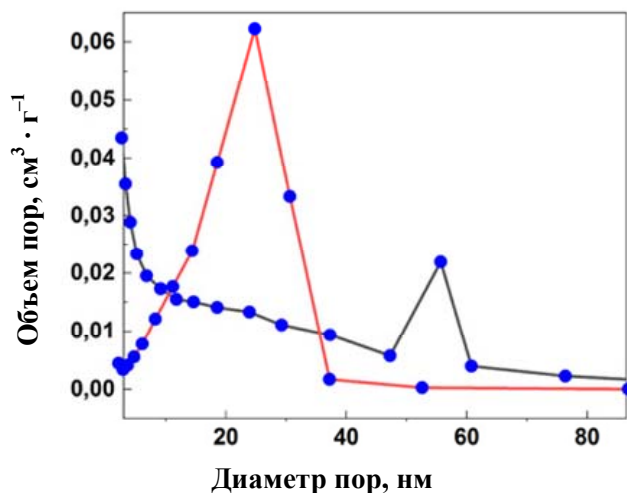
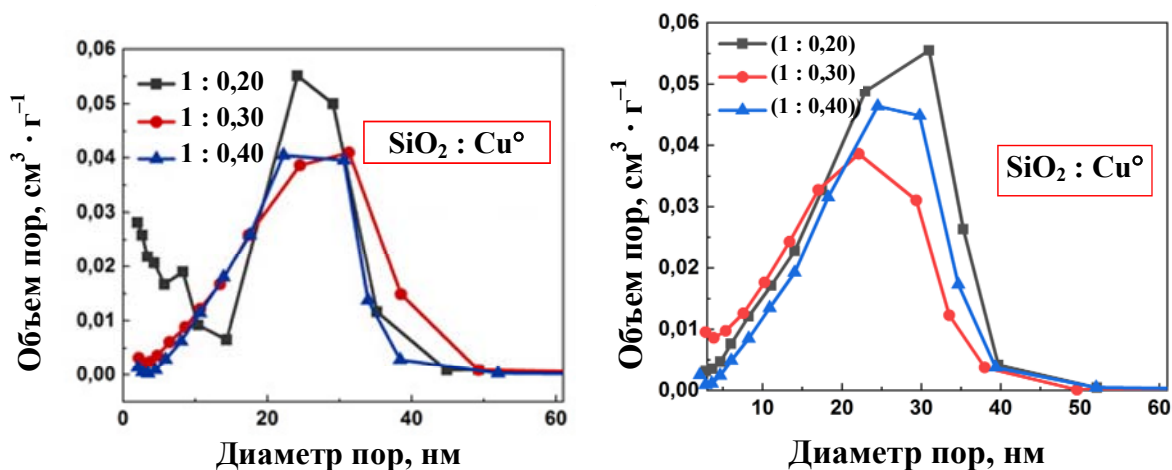


Рис. 2.5. Распределение размеров пор для изучаемых образцов нанопорошков:

—●— аэросил А-380; —●—  $\text{SiO}_2$ ,  $T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$



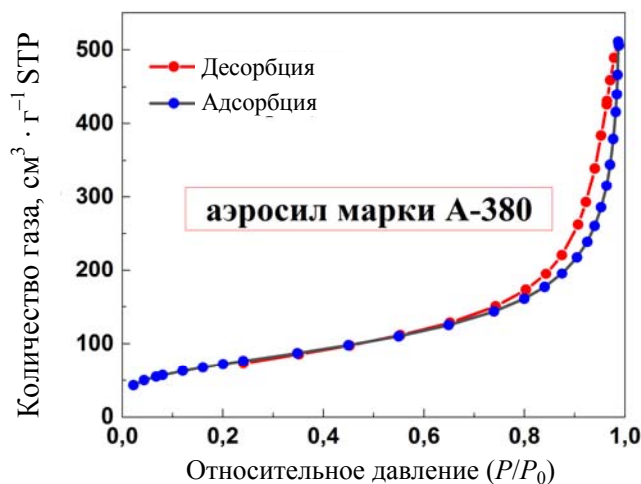
а)

б)

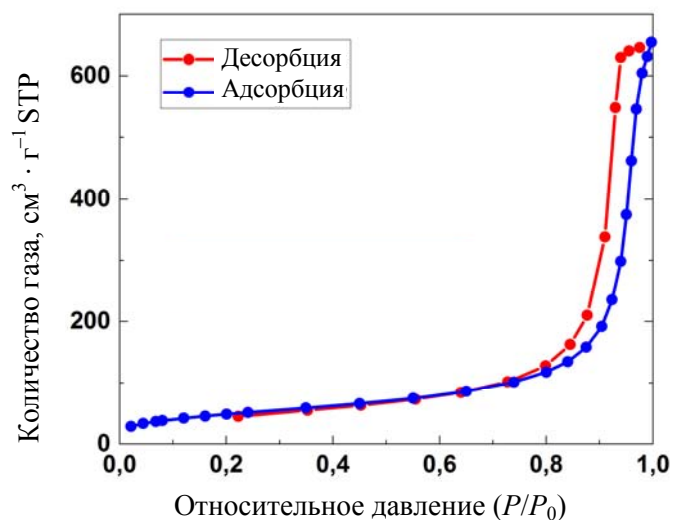
Рис. 2.6. Изотермы распределения размеров пор для изучаемых образцов нанопорошков:

а – смещение максимума кривой распределения в сторону увеличения; б – смещение максимума кривой распределения в сторону уменьшения

Это подтверждается изотермами адсорбции и десорбции азота [91], указывающими на сдвиг капиллярно-конденсационной части изотерм в сторону меньших относительных давлений (для чистого аэросила и ксерогеля, термообработанного при 80 °С (рис. 2.7, а) и термообработанного при 800 °С (рис. 2.7, б)).



а)



б)

Рис. 2.7. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для изучаемых образцов нанопорошков:  
а –  $T_{\text{обр}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; б –  $T_{\text{обр}} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$

На рис. 2.8 приведены изотермы адсорбции и десорбции азота ксерогелей, допированных ионами меди.

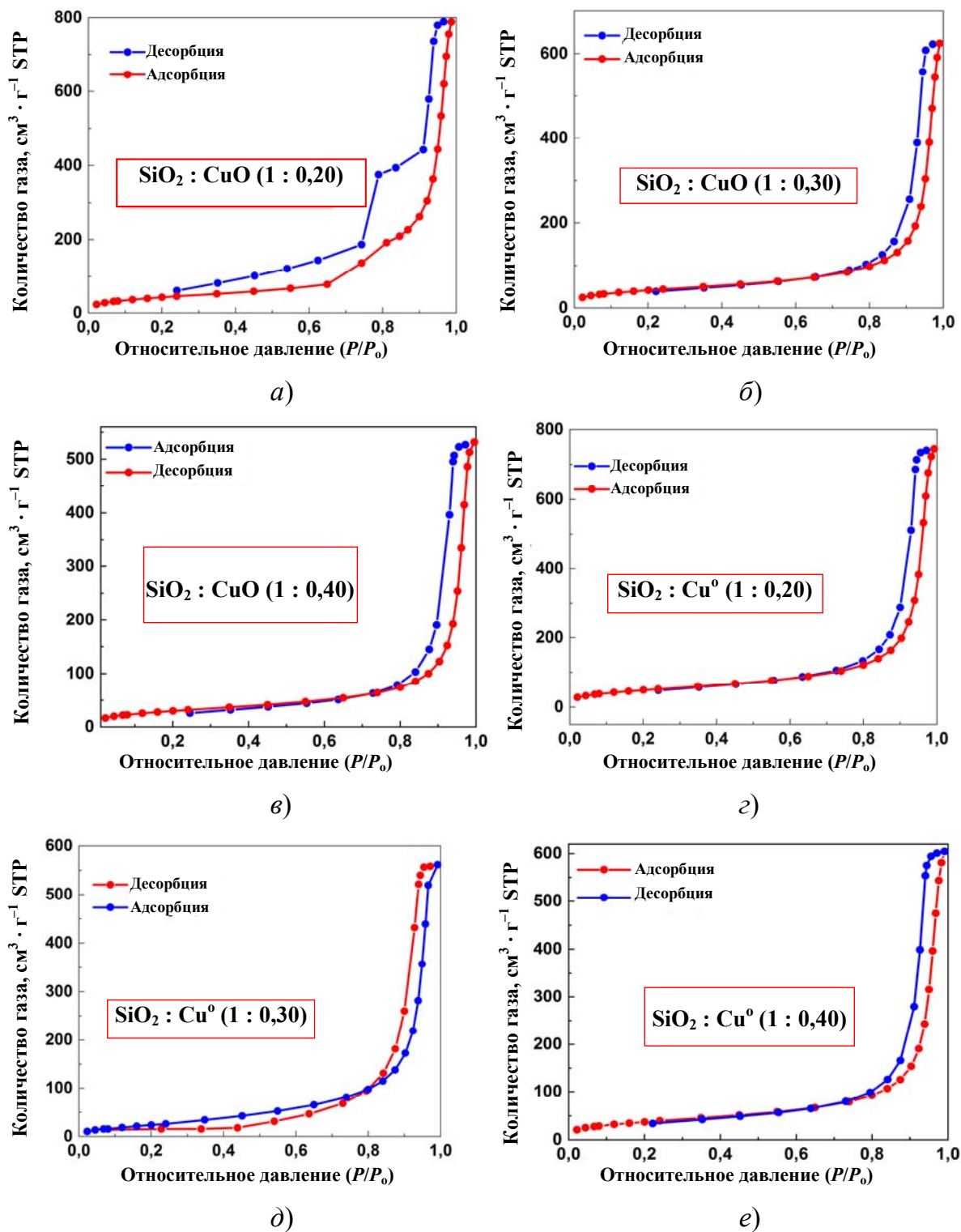


Рис. 2.8. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для изучаемых образцов микропорошков:

а, б, в – для нанопорошка состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ , сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди;

г, д, е – для нанопорошка состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди

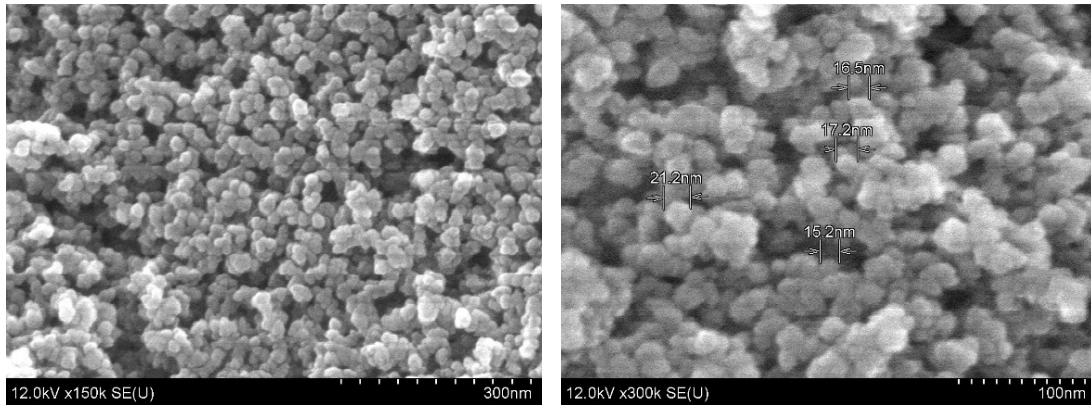
( $T_{\text{отж}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч, среда – водород)

## 2.2. Структурообразование высококремнеземистых ксерогелей, допированных ионами меди

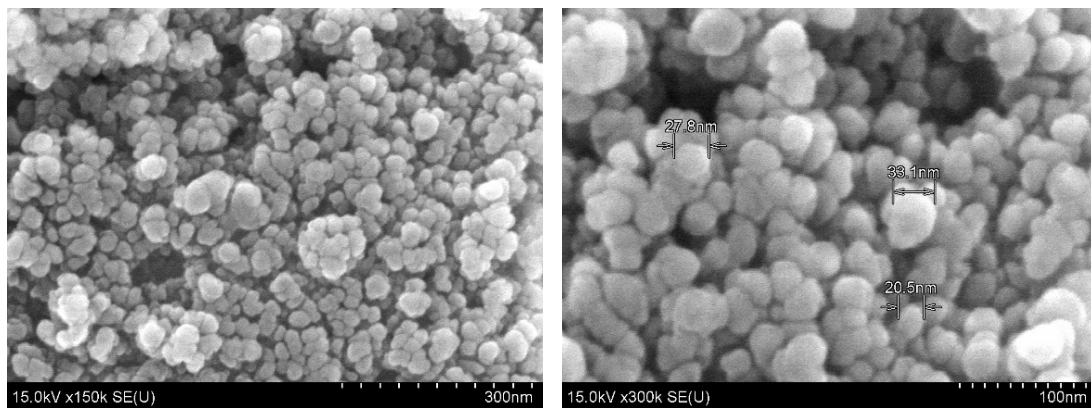
Нами изучен характер взаимодействия веществ-допантов с поверхностью глобул  $\text{SiO}_2$ -каркаса ксерогеля. Для этого были приготовлены три типа образцов, предназначенных для исследования морфологии их поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ):  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (рис. 2.9).

Анализ СЭМ-изображений выявил глобулярность структуры ксерогелей и высокую однородность их исходной морфологии, при этом крупные глобулярные агрегаты, формирующие каркас ксерогеля, образованы первичными частицами аэросила, имеющими гораздо меньший размер (для А-380 – около 5–15 нм, согласно имеющимся паспортным данным). Имея высокую степень гидратации, соль нитрата меди буквально «забивает» межглобулярное и межпоровое пространство ксерогеля (рис. 2.9, а). Формирование на основе таких ксерогелей матриц состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  снова возвращает «рельеф» к структуре ксерогеля, что говорит о взаимной химической инертности фаз  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CuO}$  (рис. 2.9, б). Трансформация оксида меди  $\text{Cu}(\text{II})$  в состояние восстановленного металла «выравнивает» общую структуру ксерогеля (рис. 2.9, в, микрофотография для шкалы увеличения в 0,3 мкм) [87, 92].

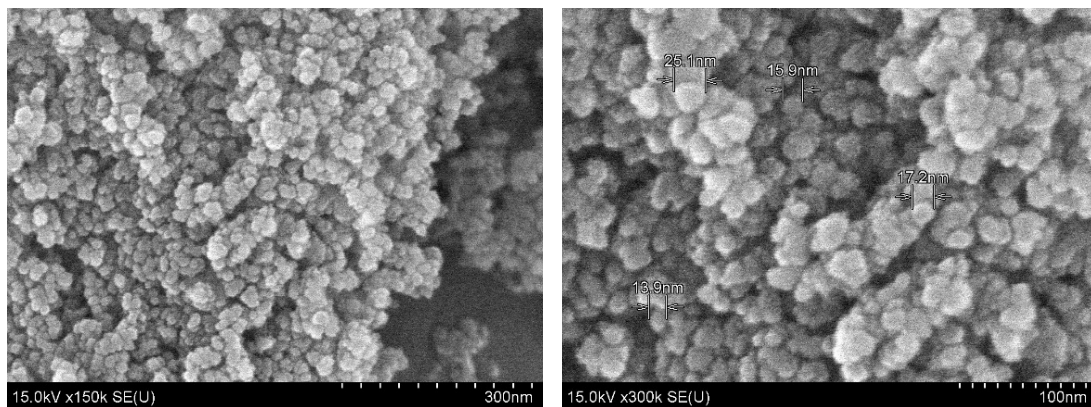
В общем случае как для оксида меди, так и для восстановленной меди до металлического состояния наблюдалась достаточно однородная картина распределения веществ-допантов по внутренней структуре  $\text{SiO}_2$ -каркаса ксерогеля. Необходимо отметить, что отдельного образования микро- и наночастиц при указанном разрешении исследования морфологии поверхности ксерогелей методом СЭМ не обнаружено, однако восстановленная медь формирует 2D-покрытие по всей внутренней поверхности ксерогеля. Так, авторами работы [93] продемонстрирована возможность управления химическими связями на поверхности наночастиц благородного металла (для  $\text{Ag}^\circ$ ). Нельзя исключить, что это покрытие может иметь структуру, сформировавшуюся из агломератов частиц металла нанометрового размера. Гипотезу о формировании системы «ядро – оболочка» подтверждают данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные для композиционных материалов состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  (рис. 2.10–2.12). Также интересны конечные функциональные (сенсорные) свойства подобных материалов, проявляемые, например, для пористых стекол, содержащих наночастицы серебра [94].



a)



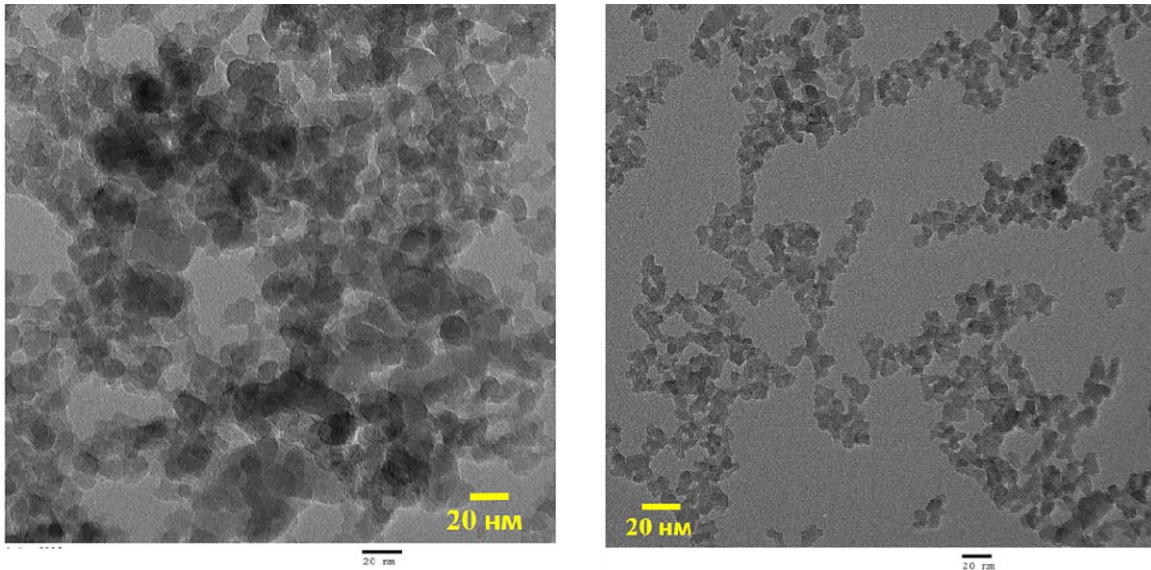
б)



в)

*Рис. 2.9.* СЭМ-изображения поверхности ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди (концентрация нитрата меди относительно содержания 1 моля  $\text{SiO}_2$  в 79 мл золя 0,40 мол. % нитрата меди):  
 а – сушка в течение семи дней при  $T = 80^\circ\text{C}$ . Фазовый состав ксерогеля –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; б – отжиг на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Фазовый состав ксерогеля –  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ ; в – отжиг в среде водорода при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Фазовый состав ксерогеля –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$





а)

б)

Рис. 2.10. ПЭМ-изображения глобул ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 (температура обработки  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч):  
 а – чистый  $\text{SiO}_2$ -ксерогель, обработанный на воздухе;  
 б – чистый  $\text{SiO}_2$ -ксерогель, обработанный в среде водорода

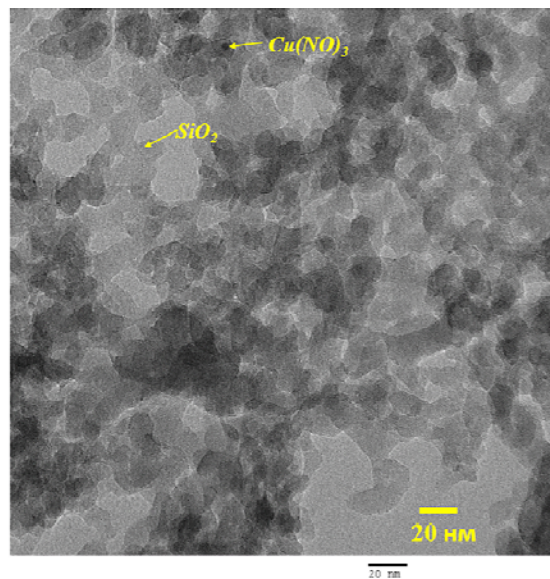
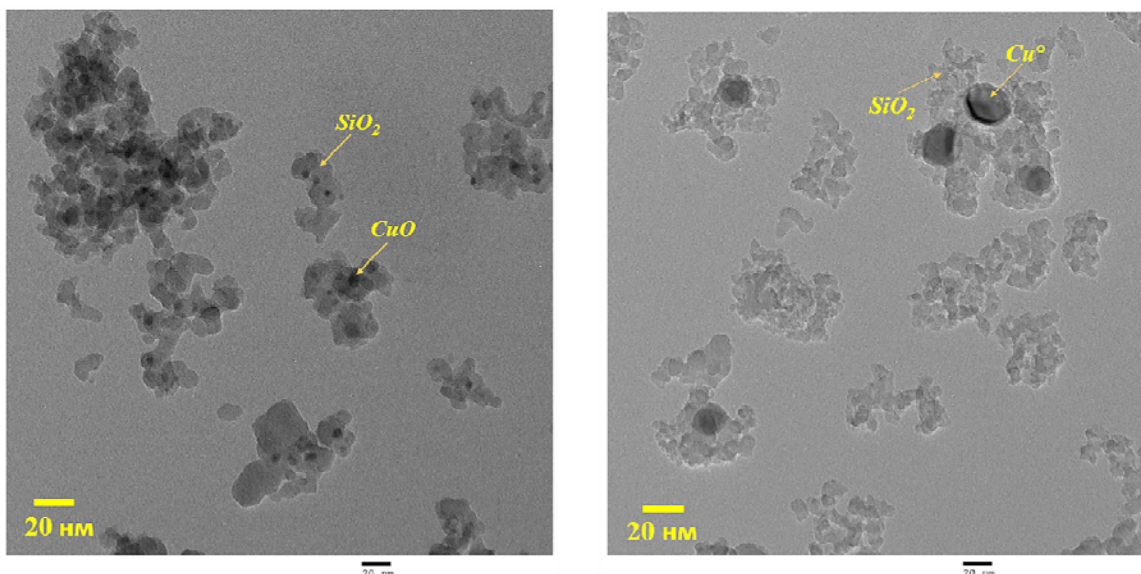


Рис. 2.11. ПЭМ-изображение поверхности ксерогелей, сформированных на основе водной дисперсии аэросила А-380 с нитратом меди золь-гель методом (концентрация нитрата меди 0,15 мол. %), сушка в течение семи суток при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$



a)

б)

Рис. 2.12. ПЭМ-изображения микропорошка ксерогеля тонкого помола, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 золь-гель методом (концентрация нитрата меди 0,15 мол. %, температура обработки  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) на воздухе (a) и в водороде (б)

Все исходные микропорошки были получены с достаточно хорошей гомогенностью по составу, но при обработке в водороде наблюдались так называемые «поверхностные» эффекты, связанные с разницей в процессах восстановления открытой поверхности и поверхности, находящейся в непосредственном контакте со стенкой фарфоровой лодочки, в которую были помещены образцы. Визуально это проявлялось в четко видимом цветовом градиенте – присутствовали контрастные зоны окрашивания в красный, ярко-красный, пурпурный цвета и т. д. Решением этой проблемы может стать формовка мишеней из микропорошков, уже прошедших восстановительную обработку в водороде и спеченных далее в нейтральной газовой среде (например, в аргоне) [85, 95].

Для статистической обработки изображений, полученных методами СЭМ, использовали открытый программно-аналитический комплекс для визуализации данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion, разработанный Фондом свободного программного обеспечения (Free Software Foundation, FSF), поскольку он является свободным программным обеспечением с открытым исходным кодом, выпущенным под лицензией GNU General Public License (GNU GPL).

Адаптация СЭМ-изображений и их последующая оценка осуществлялись с использованием модульной программы Gwyddion. Прежде всего использовали алгоритм, который включает в себя расчет общего числа помеченных агломератов, их общую площадь (площадь проекции) как в виде абсолютного значения, так и в виде доли общей площади в общем объеме агломератов, общей длины границ агломератов, среднюю площадь и сторону эквивалентного квадрата для отдельного агломерата [96, 97].

При обработке изображений, полученных методом СЭМ по программе Gwyddion, использовали маски, которые нужны для выделения областей агломератов (рис. 2.13).

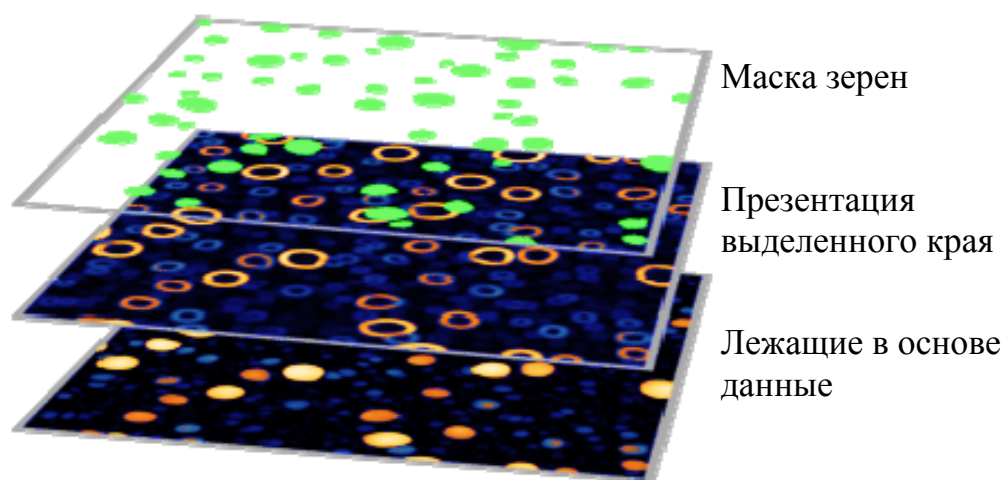


Рис. 2.13. Внешний вид слоев масок [96]

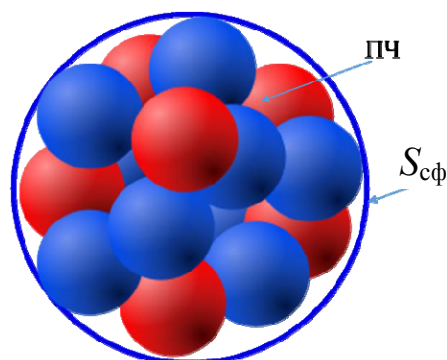
Основываясь на функциональных возможностях программы Gwyddion, осуществлялась корректировка и инвертирование маски для СЭМ-изображения [96–99], по полученным аналитическим данным, условной статистике «зерен» и дисперсии размеров глобулярных образований, составляющих двумерную поверхность исследуемых изображений, определялись следующие параметры: средняя площадь сферообразных агломератов  $S_{сф}$ , пористость поверхности  $P_{сф}$  и средний размер сферообразных агломератов частиц  $D_{сф}$ . Согласно [97], пористость поверхности определяется по формуле

$$P_{сф} = \frac{S_{сф}}{S_{скан}}, \quad (2.1)$$

где  $S_{сф}$  – площадь сферообразных агломератов;  $S_{скан}$  – размер сканируемого изображения.

$$D_{\text{сф}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{сф}}}{\pi}}, \quad (2.2)$$

где  $D_{\text{сф}}$  – средний размер сферообразных агломератов частиц (рис. 2.14);  $S_{\text{сф}}$  – средняя площадь изображения пор.

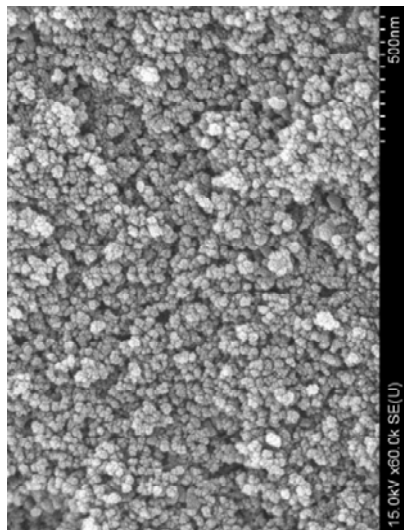


Агломерат

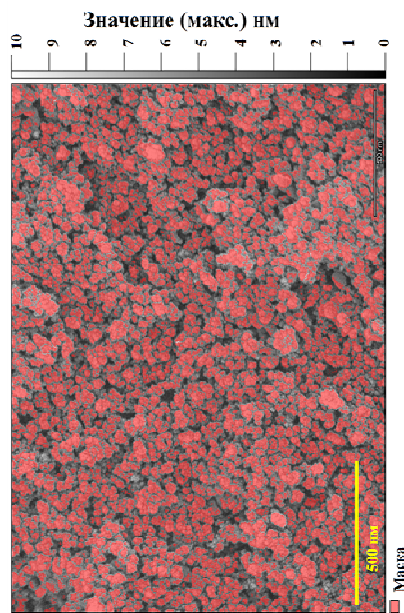
*Рис. 2.14.* Иллюстрация того, как рассчитать размер агломерации наночастиц, который получили после обработки в программе Gwyddion

На рис. 2.15 и 2.16 представлены изображения ксерогелей, содержащих ионы меди, обработанные на воздухе и в водороде (соответственно) при температуре 800 °С в течение 1 ч. Видно, что при обработке в водороде «размазанность» меди становится меньше, что говорит о консолидации ионов меди при ее восстановлении.

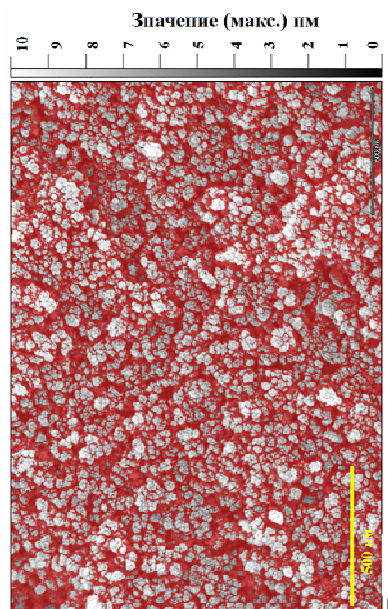
На основе полученных данных можно предположить, что происходит сорбция восстановленного металла в структуру  $\text{SiO}_2$ -глобул с проявлением так называемого 2D-наноэффекта – в виде образования оболочки металла на  $\text{SiO}_2$ -поверхности (с градиентом концентрации от внешнего к внутреннему слою). В этом случае модифицированные подобным образом ксерогели и микропорошки из этих ксерогелей будут обладать наиболее эффективным распределением веществ-допантов, высокой однородностью распределения концентрации восстановленного металла по всей глубине формируемых матриц. Подобные методы получения золь-гель коллоидных систем (с применением аэросилов) в настоящее время широко применяются для создания керамических или оптических материалов [85, 92], причем подчеркивается наличие в используемых твердых наполнителях собственной системы пор [100], что приводит к существенному повышению температуры спекания гелей и ксерогелей до монолитного стеклообразного состояния.



*a)*



*б)*

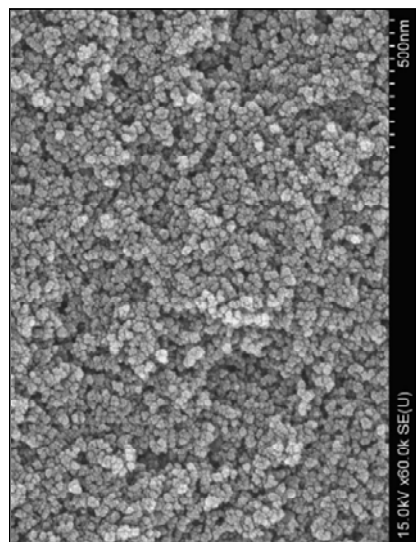


*в)*

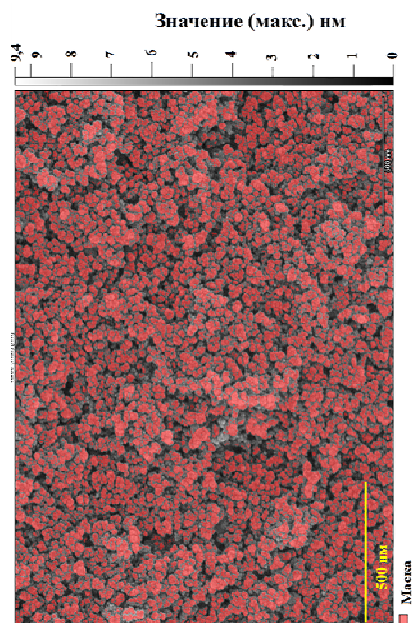
*Рис. 2.15.* Анализ СЭМ-изображения, обработанного программой Gwyddion, ксерогеля (термообработан на воздухе при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч,

концентрация меди 0,40 моля на 1 моль  $\text{SiO}_2$ ):

*a* – исходное СЭМ-изображение; *б* – изображение исследуемого образца с зернами, покрытыми «маской»; *в* – изображение инвертированной «маски» для поверхности исследуемого образца



*a)*



*б)*



*в)*

*Рис. 2.16.* Анализ СЭМ-изображения, обработанного программой Gwyddion, ксерогеля (термообработан в среде водорода при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч, концентрация меди 0,40 моля на 1 моль  $\text{SiO}_2$ ):

*a* – исходное СЭМ-изображение; *б* – изображение исследуемого образца с зернами, покрытыми «маской»; *в* – изображение инвертированной «маски» для поверхности исследуемого образца

Для определения фазового состава изучались рентгенограммы как исходных веществ, так и композиционных материалов, сформированных на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди (отожженного на воздухе, а затем в среде водорода при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч). На рис. 2.17 представлены дифрактограммы микропорошков  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, сформированных на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди (отожженного на воздухе, а также в среде водорода при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч). Видно, что в составе микропорошок  $\text{SiO}_2$  сохраняет аморфное состояние, а  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}^{\circ}$  – моноклинную кристаллическую сингонию [88]. Это было отмечено авторами [101].

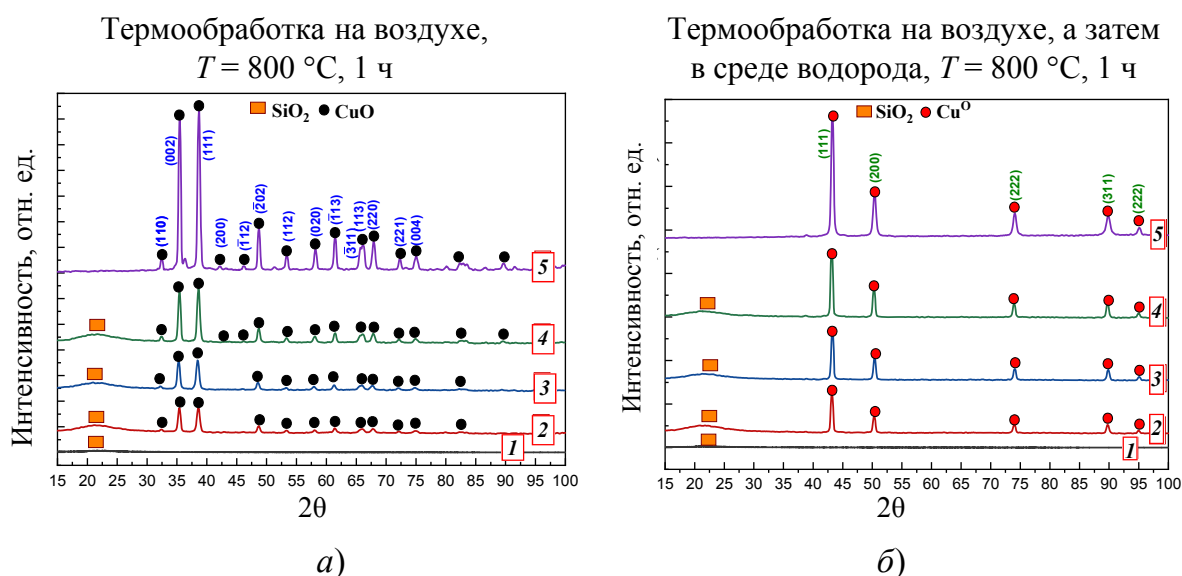


Рис. 2.17. Дифрактограммы ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-380 и нитрата меди. Концентрация ионов меди относительно содержания 1 моля  $\text{SiO}_2$ :  
 1 – чистый  $\text{SiO}_2$ -ксерогель, отожженный на воздухе;  
 2 – 0,20 мол. %; 3 – 0,30 мол. %; 4 – 0,40 мол. %;  
 5 – эталонный спектр оксида меди (а) и металлической меди (б) степени химической чистоты

Таким образом, высокое содержание вещества-допанта приводит к «размазыванию» его по поверхности скелета ксерогеля. При этом не позволяет установить механизм фазообразования в реакциях окисления или восстановления, протекающих для исходной соли меди, взятой в виде ее нитрата и введенной в структуру ксерогеля.

Подтверждением данного предположения служит тот факт, что 1 г аэросила марки А-380, который использовался для приготовления золя, по паспортным данным обладает удельной поверхностью

около 380 м<sup>2</sup>/г. Для всех видов SiO<sub>2</sub>-ксерогелей, полученных на основе таких наполнителей, сохраняется как глобулярная структура, так и наличие системы закрытых и открытых пор [15, 81, 102].

Расчет размеров кристаллитов CuO и Cu<sup>o</sup> с использованием методики Селякова–Шеррера [103] показал хорошую сходимость с данными, полученными методом БЭТ (табл. 2.3 и 2.4).

Таблица 2.3

**Рентгеновские дифракционные спектры порошка, из которого была изготовлена SiO<sub>2</sub>-мишень при температуре 800 °С, в дополнение к размеру кристаллов и плотности дислокаций**

2θ(°)	hkl	FWHM β(°)	Размер кристалла D, нм	Интенсивность дислокации δ · 10 <sup>-4</sup> нм <sup>-2</sup>	Соответствующая кристаллическая структура в архивной базе данных
32,30	1 0 0	0,39668	22	21,09	CuO
35,39	0 0 2	0,52946	16	36,96	CuO
38,58	1 1 1	0,60513	15	47,38	CuO
48,66	$\bar{2}$ 0 2	0,49487	18	29,53	CuO
53,34	1 1 2	0,51628	18	30,92	CuO
58,06	0 2 0	0,58602	16	38,13	CuO
61,44	$\bar{1}$ 1 3	0,49103	20	25,88	CuO
65,91	$\bar{3}$ 1 1, 1 1 3	0,86693	11	76,86	CuO
67,83	2 2 0	0,56992	18	32,49	CuO
72,16	2 2 1	0,60558	17	34,79	CuO
74,95	0 0 4	0,67447	16	41,61	CuO

Таблица 2.4

**Спектры рентгеновской дифракции порошка, приготовленного из мишени при температуре 800 °С, в дополнение к размеру кристаллов и плотности дислокаций SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>o</sup>**

2θ(°)	hkl	FWHM β(°)	Размер кристалла D, нм	Интенсивность дислокации δ · 10 <sup>-4</sup> нм <sup>-2</sup>	Соответствующая кристаллическая структура в архивной базе данных
43,16	1 1 1	0,39668	22	19,76	Cu <sup>o</sup>
50,29	2 0 0	0,52946	17	33,37	Cu <sup>o</sup>
73,95	2 2 2	0,51938	20	25,01	Cu <sup>o</sup>
89,75	3 1 1	0,60513	19	26,71	Cu <sup>o</sup>



По результатам проведенных исследований установлены особенности локализации в сформированной матрице-носителе агломератов соединений меди (оксида и восстановленной меди). Сделано предположение о получении 2D-наноэффекта для слоя соединений меди, сорбирующейся на поверхности SiO<sub>2</sub>-глобул, и ее трансформации в процессе термообработки на воздухе с последующей обработкой в среде водорода. Процесс трансформации представлен на рис. 2.18.

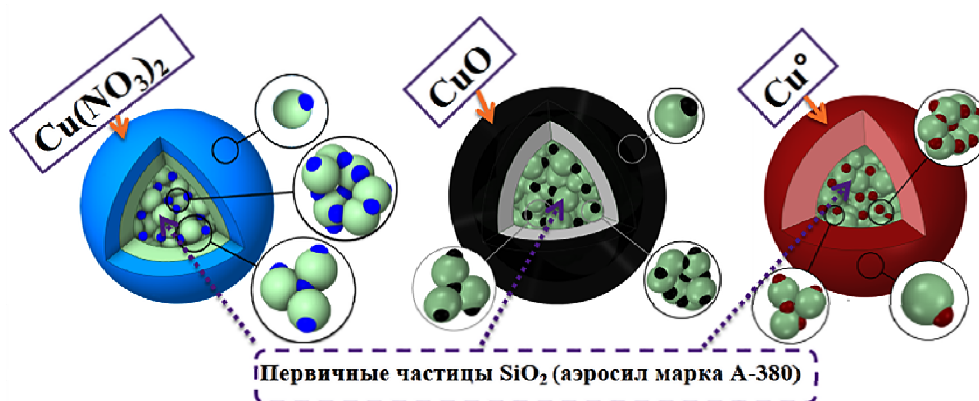
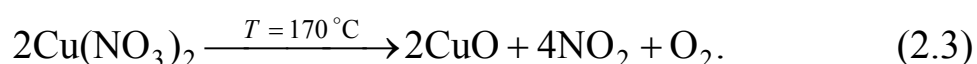


Рис. 2.18. Модифицирование поверхности SiO<sub>2</sub>-глобул

Процесс трансформации заключается в том, что оксид меди формируется в SiO<sub>2</sub>-матрице в виде отдельной микродисперсной фазы, «обволакивающей» поверхность SiO<sub>2</sub>-глобул, образуя фактически сплошную тонкую 2D-структуру по всему внутреннему объему ксерогеля. При термообработке трансформируется (170 °С) из нитрата в оксид по реакции:



При обработке в водороде происходит восстановление оксида до металлической меди, которая остается на поверхности SiO<sub>2</sub>-глобул. При высоких концентрациях медь «капсулирует» в отдельные сферические частицы диаметром ~ 30–70 нм, что хорошо видно на ПЭМ-изображениях (см. рис. 2.12, б).

### 2.3. Особенности получения мишеней состава SiO<sub>2</sub> : CuO

Для получения мишеней методом одноосного прессования использовали временную связку на основе водного раствора ПВС с концентрацией 1,5 мас. %. Были спроектированы и изготовлены

пресс-формы для получения дисковых заготовок требуемого диаметра (рис. 2.19). Давление в гидравлической системе пресса при получении образцов мишеней составляло 10–15 МПа.



Рис. 2.19. Пресс-формы для изготовления методом одноосного прессования прототипов таблетированных мишеней диаметром 12 мм (по центру), 20 мм (крайняя слева) и 30 мм (крайняя справа)

Для получения таблетированных мишеней методом одноосного прессования смешивали микропорошок с раствором ПВС для получения шихты с влажностью ~ 10 %. Заготовки, полученные прессованием шихты, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение одних суток, а затем высушенные заготовки подвергали термообработке при температуре 800 °С в течение 3 ч на воздухе. График подъема температуры приведен на рис. 2.20. Для получения мишеней состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  ( $\text{Ni}^\circ$ ,  $\text{Zn}^\circ$ ) полученные мишени состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  ( $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) дополнительно термообработывали при  $T = 800$  °С в течение 1 ч в среде водорода.

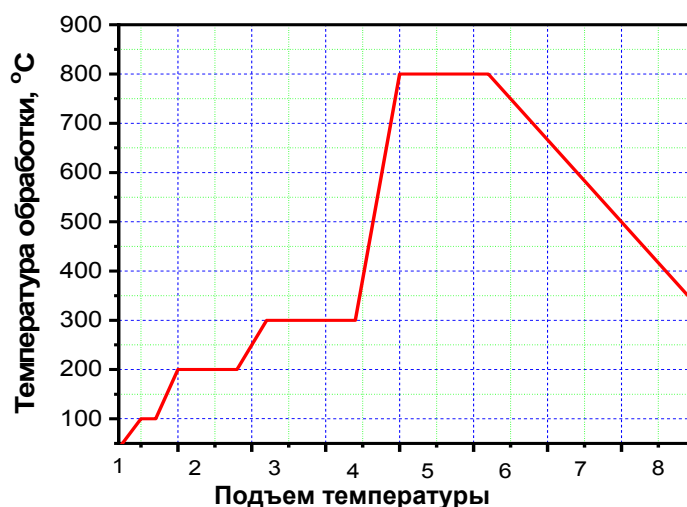


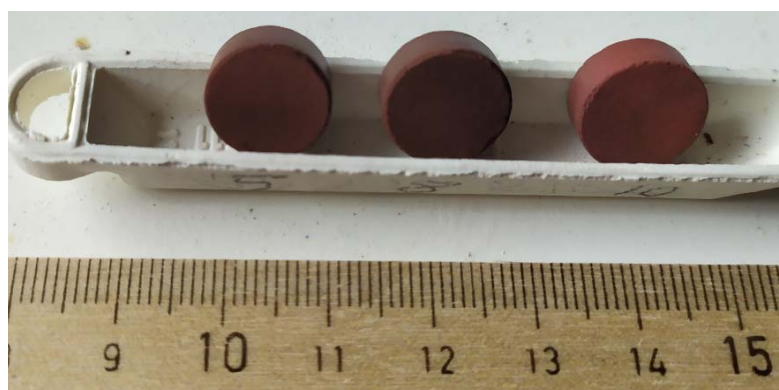
Рис. 2.20. График подъема температуры термообработки заготовок мишеней

На рис. 2.21 и 2.22 представлены фотографии образцов мишеней, полученных на воздухе и термообработанных в среде водорода. Видно, что оксид меди восстанавливается до коллоидной меди, образцы приобретают характерный красный цвет.



а)                      б)                      в)

Рис. 2.21. Мишени, отожженные на воздухе при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч:  
а, б, в – 0,20, 0,30 и 0,40 моля нитрата меди в перерасчете на 1 условный моль  $\text{SiO}_2$



а)                      б)                      в)

Рис. 2.22. Мишени, отожженные в потоке водорода при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч:  
а, б, в – 0,20, 0,30 и 0,40 моля нитрата меди в перерасчете на 1 условный моль  $\text{SiO}_2$

Благодаря хорошей сорбционной способности  $\text{SiO}_2$ -ксерогельных заготовок, как было показано авторами работы [104], оказалось достаточно использовать водные растворы ПВС относительно низкой концентрации (около 3 мас. %), что позволяло синтезировать плотные композиционные материалы, не содержащие в собственной структуре высоких концентраций привнесенного углерода (соединений на основе углерода). Благодаря тому, что используемые микропо-

рошки уже прошли термообработку при 800 °С на воздухе, существенных изменений линейных размеров образцов до 800 °С не наблюдается (рис. 2.23–2.25). Существующая для таких материалов десорбция физически связанной воды происходит при температурах около 200 °С (исследования проводились авторами работы [15]). По этой причине взвешивание образцов осуществлялось при их выемке из электропечи, нагретой до 150–200 °С. Наблюдаемые потери массы при температурах 200–400 °С, скорее всего, связаны с термодеструкцией ПВС. Имеющее место изменение линейных размеров для температур обработки, превышающих 800 °С, характерно для ксерогельных материалов, сформированных с применением аэросила, и связано преобразованием ксерогельных матриц в монолитное состояние по механизму вязкого течения [15].

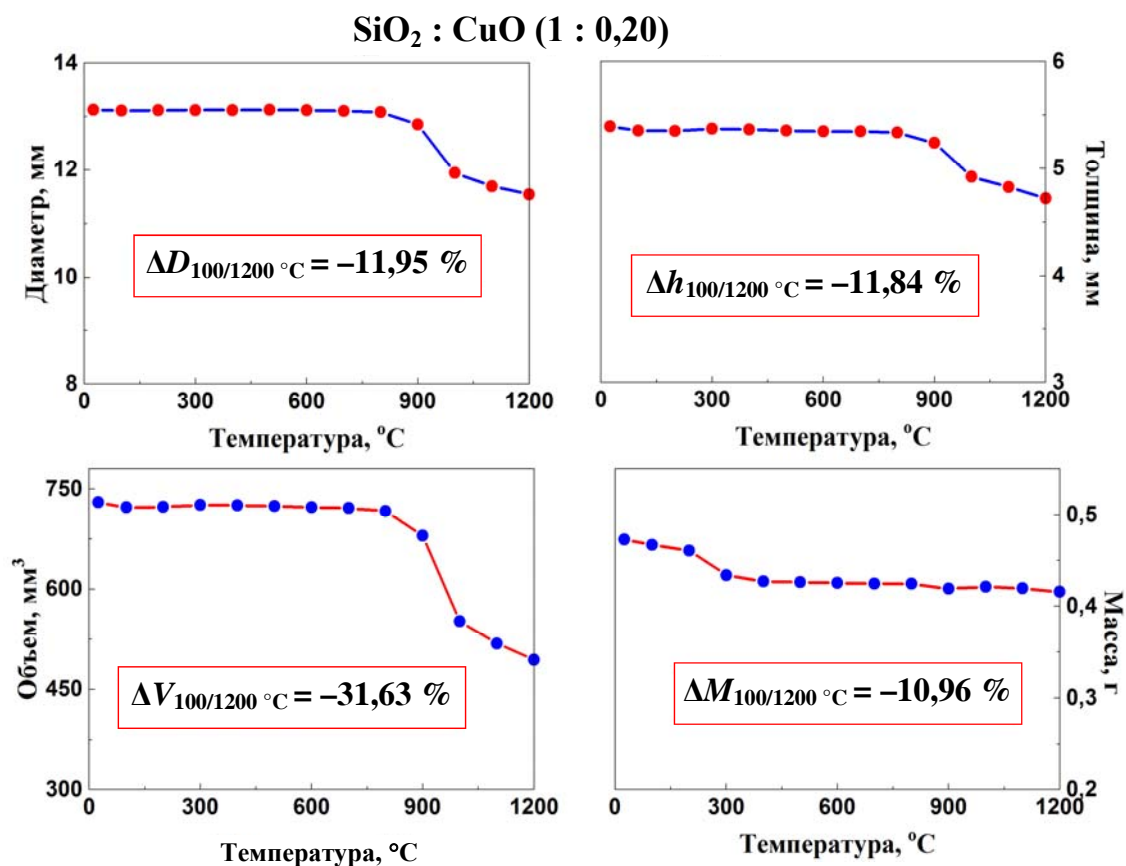


Рис. 2.23. Усредненные значения изменения линейных размеров и массы таблеток состава SiO<sub>2</sub> : CuO в интервале температур 25–1200 °С (данные приводятся для серии из пяти однотипных образцов)

### SiO<sub>2</sub> : CuO (1 : 0,30)

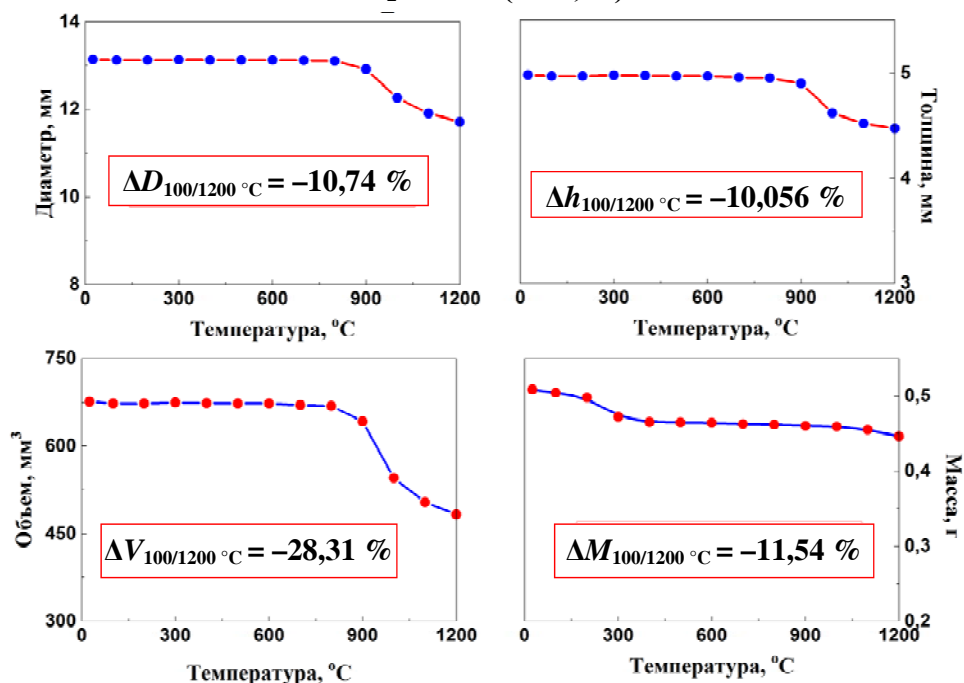


Рис. 2.24. Усредненные значения изменения линейных размеров и массы таблеток состава SiO<sub>2</sub> : CuO в интервале температур 25–1200 °С (данные приводятся для серии из пяти однотипных образцов)

### SiO<sub>2</sub> : CuO (1 : 0,40)

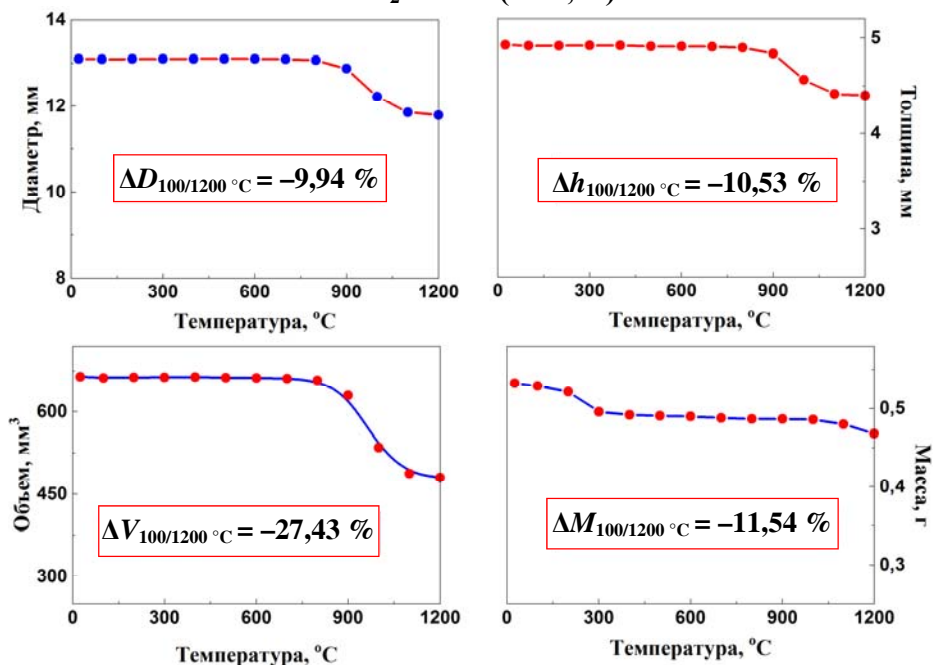


Рис. 2.25. Усредненные значения изменения линейных размеров и массы таблеток состава SiO<sub>2</sub> : CuO в интервале температур 25–1200 °С (данные приводятся для серии из пяти однотипных образцов)

Необходимо отметить, что высокие температуры обработки (не менее 1200 °С) начинают приводить к разрушению образцов (растрескивание, рассыпание – за исключением матриц, изготовленных из чистого SiO<sub>2</sub>). Наблюдаемые процессы обусловлены, вероятно, высоким содержанием оксида меди Cu(II) относительно SiO<sub>2</sub>, а также трансформацией CuO в Cu<sub>2</sub>O (при температурах выше 1100 °С) [105].

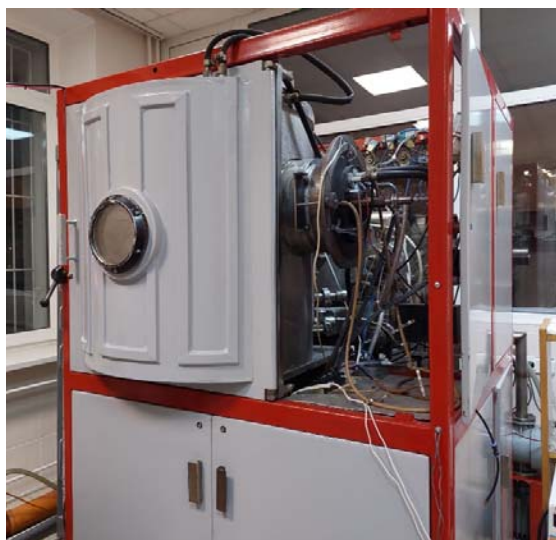
Таким образом, полученные ксерогели составов SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> : CuO и SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> имеют широкий интервал диаметров пор в диапазоне от 5 до 55 нм.

Изучение поверхности микропорошков, прошедших структурирующую термообработку методом СЭМ, позволило установить, что оксид меди формируется в SiO<sub>2</sub>-матрице в виде отдельной микродисперсной фазы, «обволакивает» поверхность SiO<sub>2</sub>-глобул, образуя сплошную тонкую 2D-структуру по всему внутреннему объему ксерогеля. При высоких концентрациях восстановленная медь «капсулирует» в отдельные сферические частицы диаметром ~ 30–70 нм. Предложена феноменологическая модель распределения ионов меди в SiO<sub>2</sub>-матрице. Показано, что оксид меди распределяется в виде отдельной микродисперсной фазы, «обволакивающей» поверхность SiO<sub>2</sub>-глобул, образуя фактически сплошную тонкую 2D-структуру по всему внутреннему объему ксерогеля.

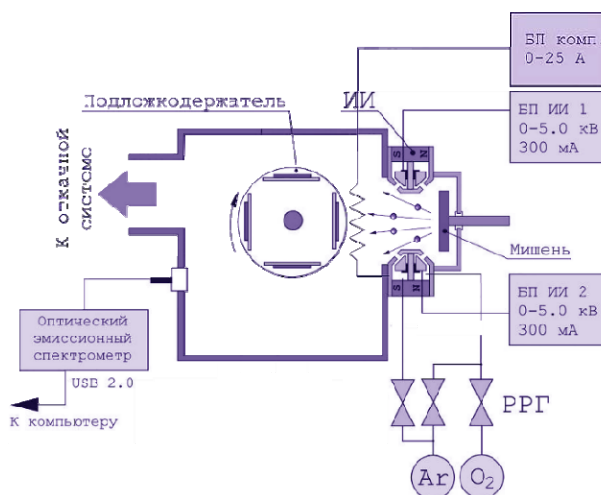
## **2.4. Применение мишеней для получения пленок**

### **2.4.1. Пленки, полученные ионно-лучевым распылением мишеней**

Схема экспериментальной установки для нанесения пленок представлена на рис. 2.26. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2. Камера установки была оборудована двухлучевым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем DBIS-001, который использовался для предварительной ионной очистки поверхности подложек и распыления материала мишени. Для нейтрализации ионных пучков и компенсации поверхностного заряда, возникающего при распылении диэлектрических мишеней, применен накальный компенсатор.



а)



б)

Рис. 2.26. Экспериментальная установка для нанесения слоев методом ионно-лучевого распыления:  
а – внешний вид экспериментальной установки;  
б – схема установки

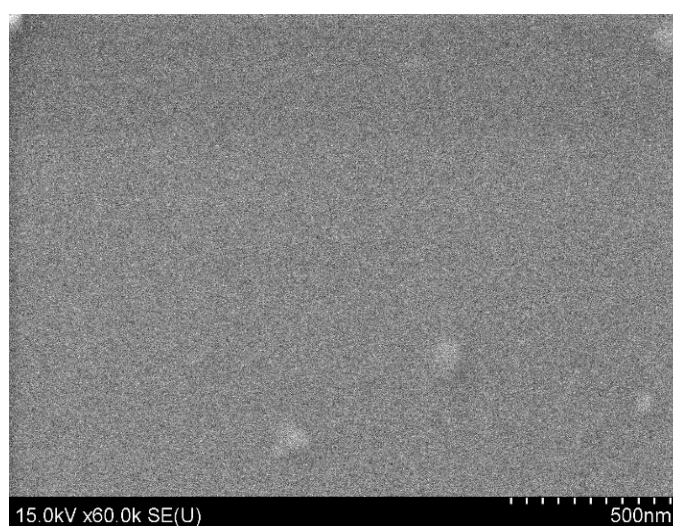
Распыление мишени  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  осуществлялось ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 1300 эВ, генерируемыми распыляющей ступенью двухлучевого ионного источника DBIS-001. Ток разряда во всех экспериментах был постоянным и составлял 200 мА (ток мишени – 110 мА). Время очистки мишени – 10 мин. После очистки мишени производилось нанесение слоев  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ . Подложки подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему распыляющей ступени ионного источника подавались рабочие газы. Содержание кислорода в  $\text{Ar}/\text{O}_2$  смеси газов изменялось в три режима (0, 50 и 100 %) при общем расходе газов 20–24 мл/мин (давление в камере примерно 0,02 Па). Расход рабочих газов  $\text{Ar}/\text{O}_2$  в распыляющий ионный источник контролировался регуляторами расхода газа РРГ-1. Применение автоматических регуляторов расхода газа позволило точно поддерживать в течение процесса соотношение парциальных давлений рабочих газов. При нанесении слоев  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  использовались следующие режимы распыления: напряжение разряда  $U_d = 5$  кВ, ток разряда  $I_d = 200$  мА; ток соленоида  $I_c = 3,4$  А; расстояние мишень–подложка – 23,5 см, время нанесения показано в табл. 2.5.

Исследования синтезированных образцов наноструктурированных пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  методом EDX (EDS) показали сохранение концентрации ионов меди в количествах, полностью соответствующих концентрации в матрице.

**Расход газов и режим нанесения пленок в вакууме  
для формирования покрытий типа  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$**

Состав мишени, моль	Тип и концентрация распыленного газа	Количество газа, мл/мин	Время распыления, мин
$\text{SiO}_2$	100 % Ar	Ar = 25	6
	50 % Ar, 50 % $\text{O}_2$	Ar = 13, $\text{O}_2$ = 14	22
	100 % $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ = 32	39
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,20)	100 % Ar	Ar = 20	5
	50 % Ar, 50 % $\text{O}_2$	Ar = 11, $\text{O}_2$ = 12	18
	100 % $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ = 24	32
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,30)	100 % Ar	Ar = 23	5
	50 % Ar, 50 % $\text{O}_2$	Ar = 10, $\text{O}_2$ = 12,5	18
	100 % $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ = 28,75	32
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,40)	100 % Ar	Ar = 21	5
	50% Ar , 50 % $\text{O}_2$	Ar = 11, $\text{O}_2$ = 14	18
	100 % $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ = 32	32

На рис. 2.27 приводится СЭМ-изображение поверхности пленки  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  на Si-подложке. Морфология поверхности пленки в целом показывает интегральную однородность и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия, что характерно для распыления пористых мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур.



*Рис. 2.27. СЭМ-изображение поверхности тонкой пленки  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  на подложке из полированного кремния, нанесенной ионно-лучевым распылением (100 % Ar)*



СЭМ-изображение скола сформированного покрытия  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  показано на рис. 2.28. Видно, что пленка формируется плотная и однородная. При этом режимы нанесения пленок выбраны таким образом, что толщина пленки составляет около 100 нм. Данные, полученные с помощью СЭМ, не согласуются с результатами определения толщины с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08 и эллипсометра, хотя при формировании пленок в среде кислорода сходимость данных выше (табл. 2.6), это может быть связано с появлением в пленке оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

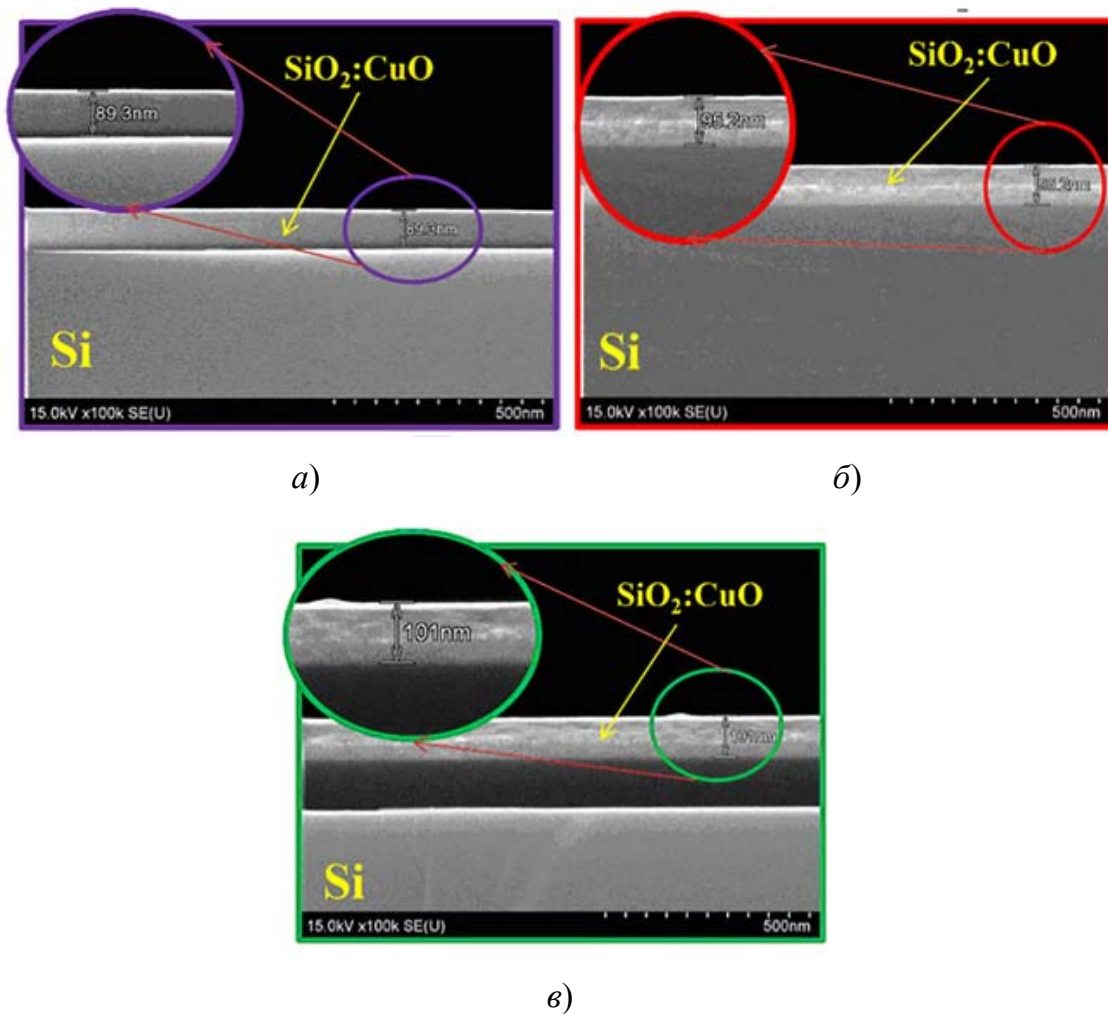


Рис. 2.28. СЭМ-изображения поверхности скола тонкой пленки, нанесенной методом ионно-лучевого распыления мишени состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  на подложку из полированного кремния при различном составе рабочего газа:  
 а – 100 % Ar; б – 50 % Ar и 50 %  $\text{O}_2$ ; в – 100 %  $\text{O}_2$

Геометрическая толщина пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ 

Состав мишени (соотношение молей)	Расход газа	Время распыления	Показатель преломления, $n$	Толщина, нм		
				ПОИ-8	Эллипсометр	СЭМ
$\text{SiO}_2$	100 % Ar	6	1,426	49	57	83
	50 % Ar и 50 % $\text{O}_2$	22	1,479	78	85	89
	100 % $\text{O}_2$	39	1,528	57	89	96
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,20)	100 % Ar	5	1,491	56	44	103
	50 % Ar и 50 % $\text{O}_2$	18	1,519	72	77	106
	100 % $\text{O}_2$	32	1,583	57	112	109
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,30)	100 % Ar	5	1,714	72	36	112
	50 % Ar и 50 % $\text{O}_2$	18	1,584	63	84	116
	100 % $\text{O}_2$	32	1,618	48	108	119
$\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,40)	100 % Ar	5	1,657	61	45	89
	50 % Ar и 50 % $\text{O}_2$	18	1,618	55	72	95
	100 % $\text{O}_2$	32	1,620	50	99	101

Рентгенофазовый анализ сформированных пленок приведен на рис. 2.29.

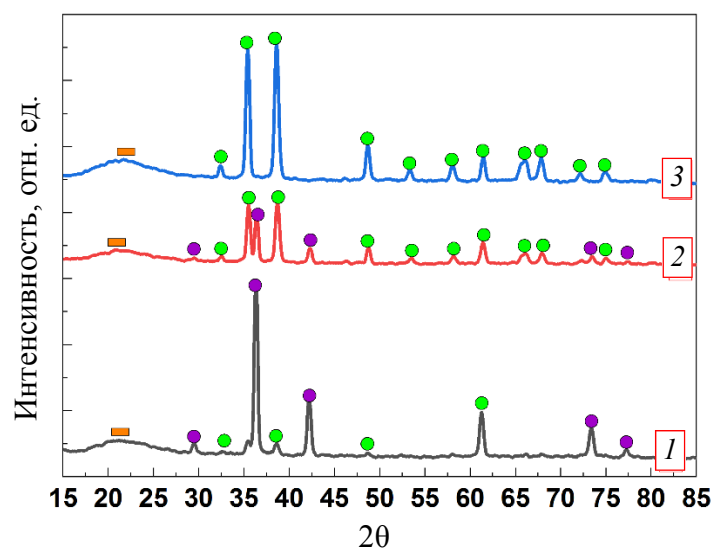


Рис. 2.29. РФА-спектры пленок состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  (мольное отношение  $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,40$ ), сформированные:  
 1 – в атмосфере 100%-го аргона; 2 – в атмосфере 50%-го аргона и 50%-го кислорода; 3 – в атмосфере 100%-го кислорода:  
 ■ –  $\text{SiO}_2$ ; ● –  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; ● –  $\text{CuO}$

Видно, что при формировании пленок в атмосфере аргона происходит восстановление двухвалентной меди. При нанесении пленок в среде, содержащей кислород, процесс восстановления замедляется и медь в большей степени сохраняет двухвалентное состояние. Можно предположить, что при формировании пленки в инертной среде ионно-плазменным методом происходит захват электрона ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и их переход в состояние  $\text{Cu}^+$  (рис. 2.29, кривая 2), а при увеличении кислорода процесс восстановления ионов меди компенсируется ее окислением (рис. 2.29, кривая 3). Похожий механизм восстановления ионов титана описан авторами работы [100].

Анализ рентгенограмм с помощью открытой базы PDF RRUFF Database [106, 107] и расчет значений средних размеров кристаллитов [103] приведены в табл. 2.7. При этом видно, что  $\text{SiO}_2$  в составе мишени имеет аморфное состояние, а  $\text{CuO}$ , вне зависимости от состава газовой среды, сохраняет моноклинную кристаллическую сингонию (карточка PDF № 48-1548 по каталогу JCPDS-1996) [89]. Средний размер формируемых кристаллитов оксида меди находится в пределах 20 нм.

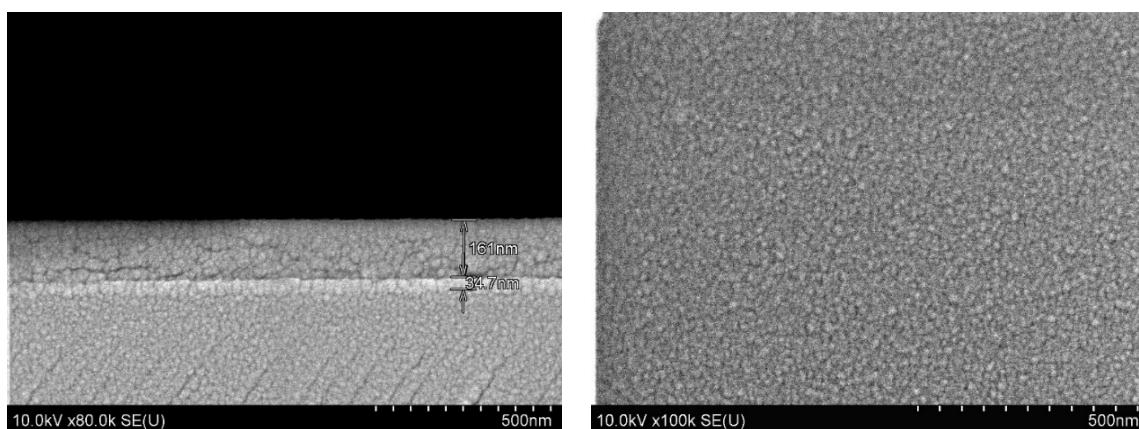
Таблица 2.7

**Результаты анализа рентгенограмм пленок состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$   
(мольное отношение  $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,40$ )**

$2\theta(^{\circ})$	hkl	FWHM $\beta(^{\circ})$	Размер кристалла $D$ , нм	Интенсивность дислокации $\delta \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$	Соответствующая кристаллическая структура в архивной базе данных
<b>Пленки, сформированные в газовой среде 100%-го аргона</b>					
29,49	1 1 0	0,45048	19	27,57	$\text{Cu}_2\text{O}$
36,33	1 1 1	0,448	19	26,32	$\text{Cu}_2\text{O}$
38,60	1 1 1	0,53557	16	37,11	$\text{CuO}$
42,21	2 0 0	0,49273	18	30,69	$\text{Cu}_2\text{O}$
61,27	2 2 0	0,52196	18	29,30	$\text{Cu}_2\text{O}$
73,39	3 1 1	0,5696	18	30,30	$\text{Cu}_2\text{O}$
77,27	2 2 2	0,49636	21	21,83	$\text{Cu}_2\text{O}$
<b>Пленки, сформированные в газовой среде 50%-го аргона и 50%-го кислорода</b>					
32,51	1 0 0	0,4508	19	27,21	$\text{CuO}$
35,51	0 0 2	0,4743	18	29,64	$\text{CuO}$
36,41	1 1 1	0,44414	19	25,86	$\text{Cu}_2\text{O}$

$2\theta(^{\circ})$	hkl	FWHM $\beta(^{\circ})$	Размер кристалла $D$ , нм	Интенсивность дислокации $\delta \cdot 10^{-4} \text{ нм}^{-2}$	Соответствующая кристаллическая структура в архивной базе данных
38,71	1 1 1	0,51937	16	34,88	CuO
42,30	2 0 0	0,48781	18	30,06	Cu <sub>2</sub> O
46,30	2 0 0, $\bar{2}$ 0 2	0,40215	22	19,86	Cu <sub>2</sub> O/CuO
48,77	$\bar{2}$ 0 2	0,47557	19	27,25	CuO
53,48	1 1 2	0,60834	15	42,87	CuO
58,18	0 2 0	0,61926	15	42,54	CuO
61,42	$\bar{1}$ 1 3	0,56726	17	34,55	Cu <sub>2</sub> O/CuO
66,00	$\bar{3}$ 1 1, 1 1 3	0,9409	10	90,45	CuO
67,95	2 2 0	0,64041	15	40,97	CuO
73,49	3 1 1	0,599	17	33,46	Cu <sub>2</sub> O
75,04	0 0 4	0,59092	18	31,91	CuO

СЭМ скола пленки подтверждает предположение о наличии двух видов ионов меди (рис. 2.30). На снимке четко просматривается два слоя пленки. Поскольку пленка наносилась в атмосфере аргона, то основной слой соответствует  $\text{Cu}^{2+}$ .



а)

б)

Рис. 2.30. СЭМ-пленки  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  (1 : 0,40),  
сформированной в атмосфере 100%-го кислорода:  
а – скол; б – поверхность

Таким образом, морфология поверхности пленок, сформированных ионно-лучевым распылением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, в целом показывает интегральную однородность и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия (рис. 2.30, б). Основываясь на анализе оптических параметров полученных пленок, в зависимости от среды распыления, высказано предположение, что в инертной среде в пленке формируется большая концентрация глобулярного  $\text{SiO}_2$  сфероидальной формы. При этом оксид меди  $\text{Cu}^{+2}$  восстанавливается до  $\text{Cu}^+$ .

#### 2.4.2. Пленки, полученные методом импульсного лазерного испарения

Экспериментальная установка для нанесения тонких пленок методом лазерного ассистирующего воздействия в процессе электронно-лучевого диспергирования мишени приведена на схеме, представленной на рис. 2.31 [108].

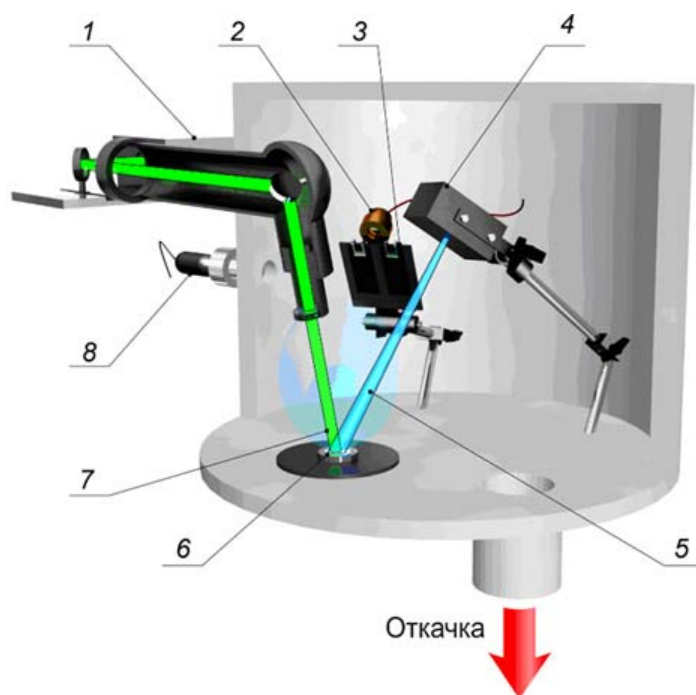


Рис. 2.31. Схема электронно-лучевого формирования покрытий в условиях лазерного ассистирующего воздействия:  
 1 – лазер; 2 – кварцевый измеритель толщины; 3 – подложки;  
 4 – электронно-лучевой источник; 5 – электронный луч;  
 6 – мишень; 7 – расфокусированный лазерный луч;  
 8 – ионизационный манометр

Режимы нанесения пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , показатель преломления и геометрическая толщина полученных пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , определенные с помощью лазерного эллипсометра и СЭМ, приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

**Режимы нанесения, показатель преломления и геометрическая толщина пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , определенных с помощью лазерного эллипсометра и СЭМ**

Состав мишени, моль	Время распыления	Показатель преломления, $n$	Толщина, нм	
			Эллипсометр	СЭМ
$\text{SiO}_2$	40	1,702	27	35
$\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ (1 : 0,20)$	40	1,76	51	52
$\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ (1 : 0,30)$	40	1,884	125	143
$\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ (1 : 0,40)$	38	2,287	65	75

На рис. 2.32 приведено СЭМ-изображение скола пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , нанесенной на кремниевую подложку. Видно, что в объеме покрытия отсутствуют сколы, поры и разрушения. Пленка формируется плотной и однородной. Режимы нанесения выбирались с условием, чтобы толщина была  $\sim 100$  нм.

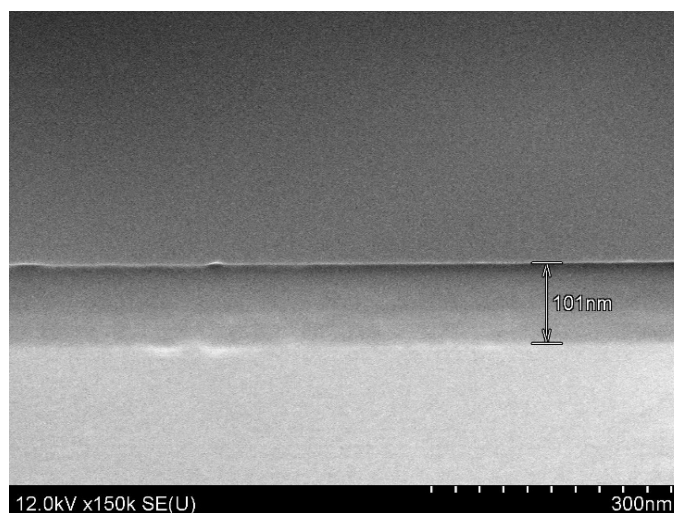


Рис. 2.32. СЭМ-изображение поверхности скола пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , нанесенной методом импульсного лазерного испарения (мольное соотношение 1 : 0,40)

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ)  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  покрытий (с различной концентрацией  $\text{Cu}^\circ$  в пленке) показали, что для осажденных пленок наблюдается различие в поведении ВАХ

на прямой и обратной ветвях (рис. 2.33). Данное поведение ВАХ характерно для всех полученных покрытий, при этом установлено, что величина обратных напряжений пробоя выше, чем для прямых.

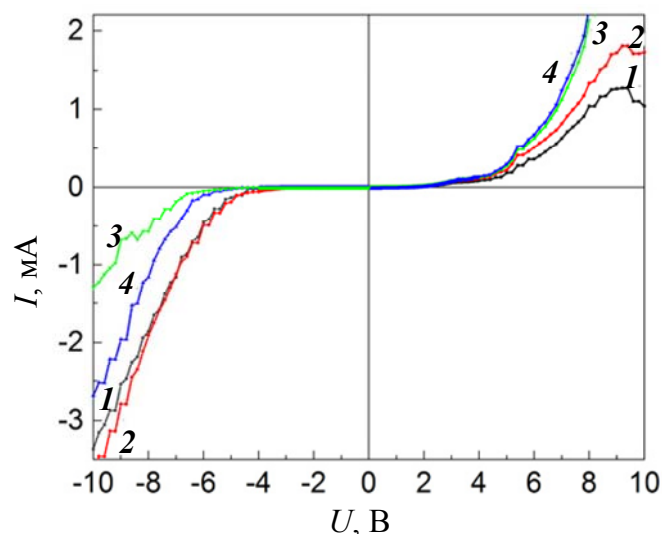


Рис. 2.33. Вольт-амперные характеристики для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  пленок:  
 1 –  $\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,20);  
 3 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,30); 4 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,40)

Такой характер зависимости проводимости, возможно, связан с ростом расстояния между наночастицами меди, которые находятся в диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$ . Нами высказано предположение, что при малых концентрациях медь распределяется по поверхности глобул кремнезема [89], а при увеличении концентрации ионы меди кластеризуются, формируя отдельные частицы [109, 110].

Из анализа ВАХ сделано заключение о том, что полученные пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  обладают свойствами ограничения по напряжению и могут быть использованы как элементы защиты от перенапряжений в микросхемах. Также исследуемые пленки можно применить для наружных слоев затворов полевых транзисторов (типа MOSFET) с целью улучшения отдачи заряда затвора на его электрод [109].

Результаты исследований электрофизических свойств пленок при разных частотах приведены на рис. 2.34. На частотах 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 кГц получены значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$ , а также вычислены значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Из рис. 2.34 видно, что с ростом частоты емкость сформированных пленок уменьшается с ростом concentra-

ции  $\text{Cu}^\circ$ , что может быть связано с небольшой долей диэлектрической прослойки между кластерными зонами  $\text{Cu}^\circ$  и ростом числа носителей заряда, а также при увеличении концентрации меди рост наночастиц до более крупного размера приводит к уменьшению площади поверхности «раздела» проводник–диэлектрик.

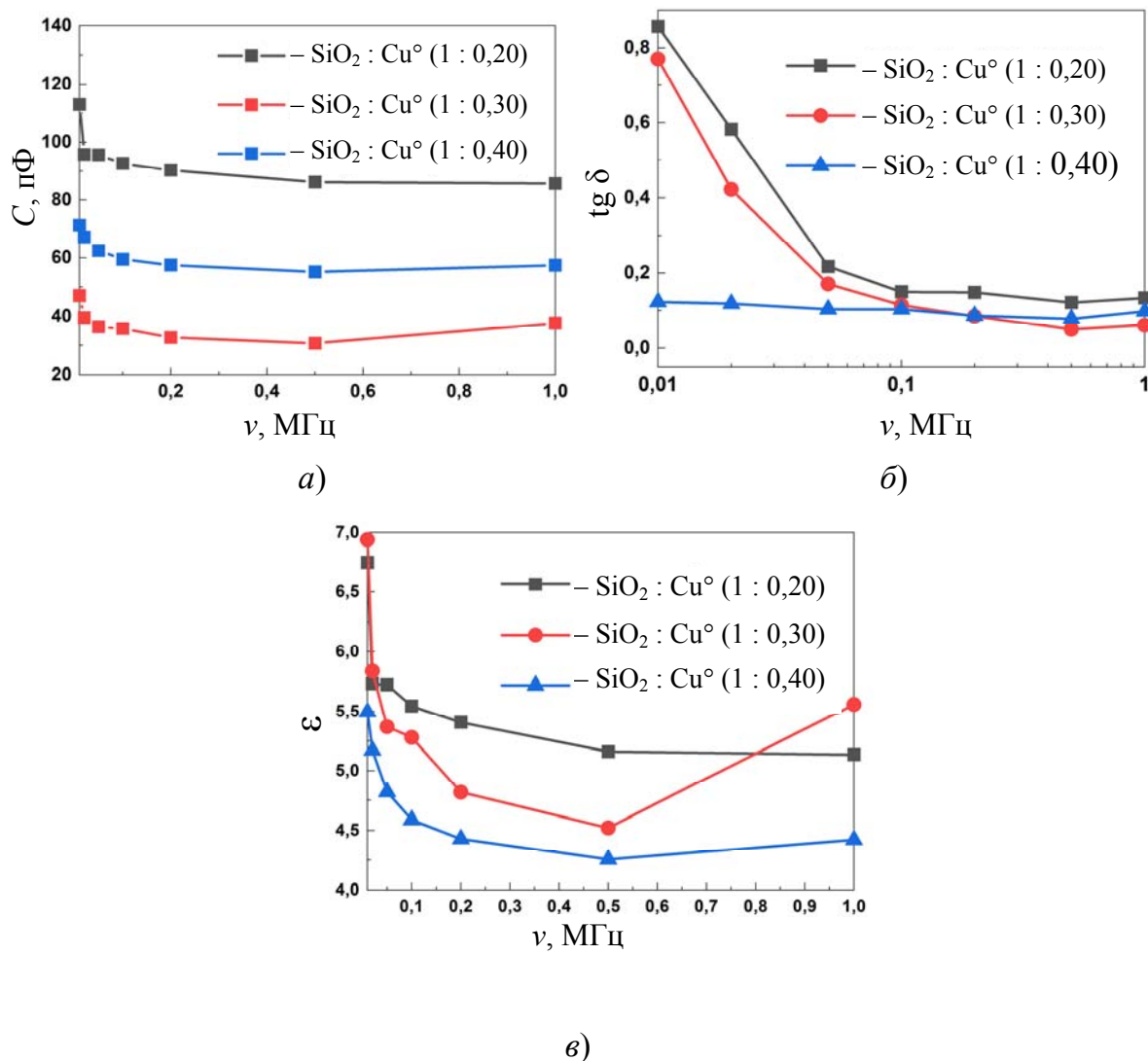


Рис. 2.34. Зависимость емкости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б) и диэлектрической проницаемости (в) для пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  при разных частотах

Спектральное поведение коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  и поглощения  $A(\lambda)$  в зависимости от концентрации содержания  $\text{Cu}^\circ$  в пленке, нанесенной на подложку из кварцевого стекла марки К-1, приведено на рис. 2.35.



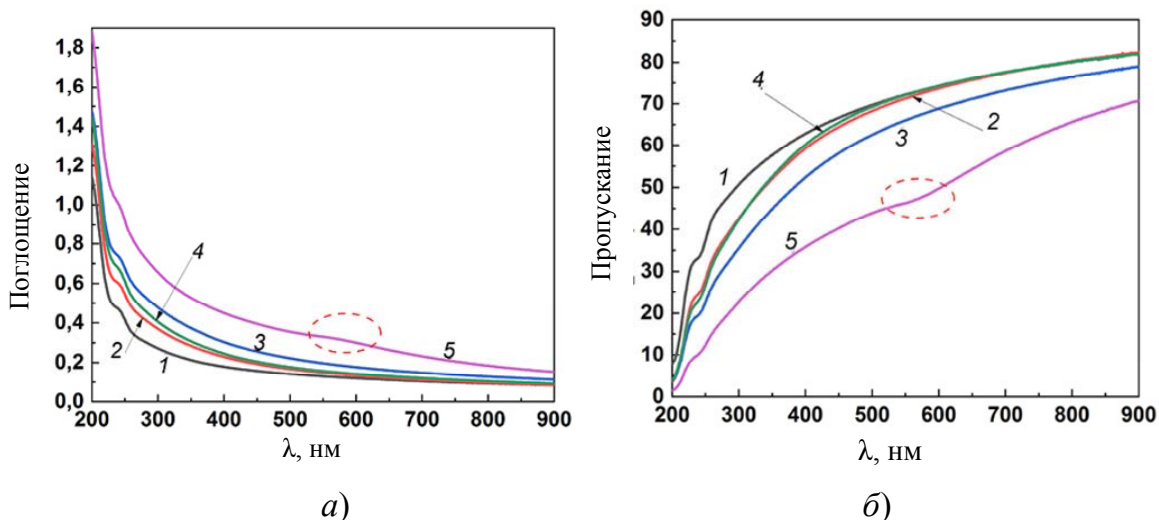


Рис. 2.35. Спектры пропускания и поглощения пленок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  в зависимости от концентрации меди:  
 а – поглощение; б – пропускание: 1 – подложка; 2 –  $\text{SiO}_2$ ;  
 3 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,20); 4 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,30);  
 5 –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,40)

Установлено, что оптическое поглощение зависит от условий формирования покрытий и концентрации меди в объеме получаемой пленки. При высоких концентрациях меди наблюдается незначительное увеличение поглощения в УФ диапазоне спектра. Установлено, что в спектральном диапазоне от 590–650 нм для пленок, полученных при распылении мишеней с высокой концентрацией меди ( $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  – 1 : 0,40), наблюдается увеличение поглощения, свидетельствующее о появлении эффекта плазмонного поглощения (рис. 2.35) [111]. Отсутствие поглощения в этой области спектра, при более низкой концентрации меди, возможно, связано с недостаточностью количества меди для формирования частиц и нахождением меди в атомарном состоянии, это подтверждается и данными по зависимости емкости от концентрации меди.

На рис. 2.36 приведены результаты определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  по краю собственного поглощения.

Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  изменяется от 3,3 до 2,5 эВ в зависимости от концентрации меди. Уменьшение запрещенной зоны с ростом концентрации меди связано с увеличением концентрации носителей заряда и сдвигом Бурштейна–Мосса [112, 113]. Мы предполагаем, что увеличение концентрации ионов меди в матрице может способствовать формированию в пленке наночастиц меди, приводящих к росту по-

глощения в диапазоне 590–650 нм, а также уменьшению между частицами диэлектрических промежутков за счет обволакивания диэлектрической матрицей  $\text{SiO}_2$  полученных наночастиц и уменьшения расстояния между ними. В пользу такого предположения говорит тот факт, что на спектрах пропускания пленок с высокой концентрацией (рис. 2.35, б) появляется область поглощения в интервале 590–650 нм, свидетельствующая о плазмонном эффекте, связанном с появлением наночастиц  $\text{Cu}^\circ$  сферической формы [111].

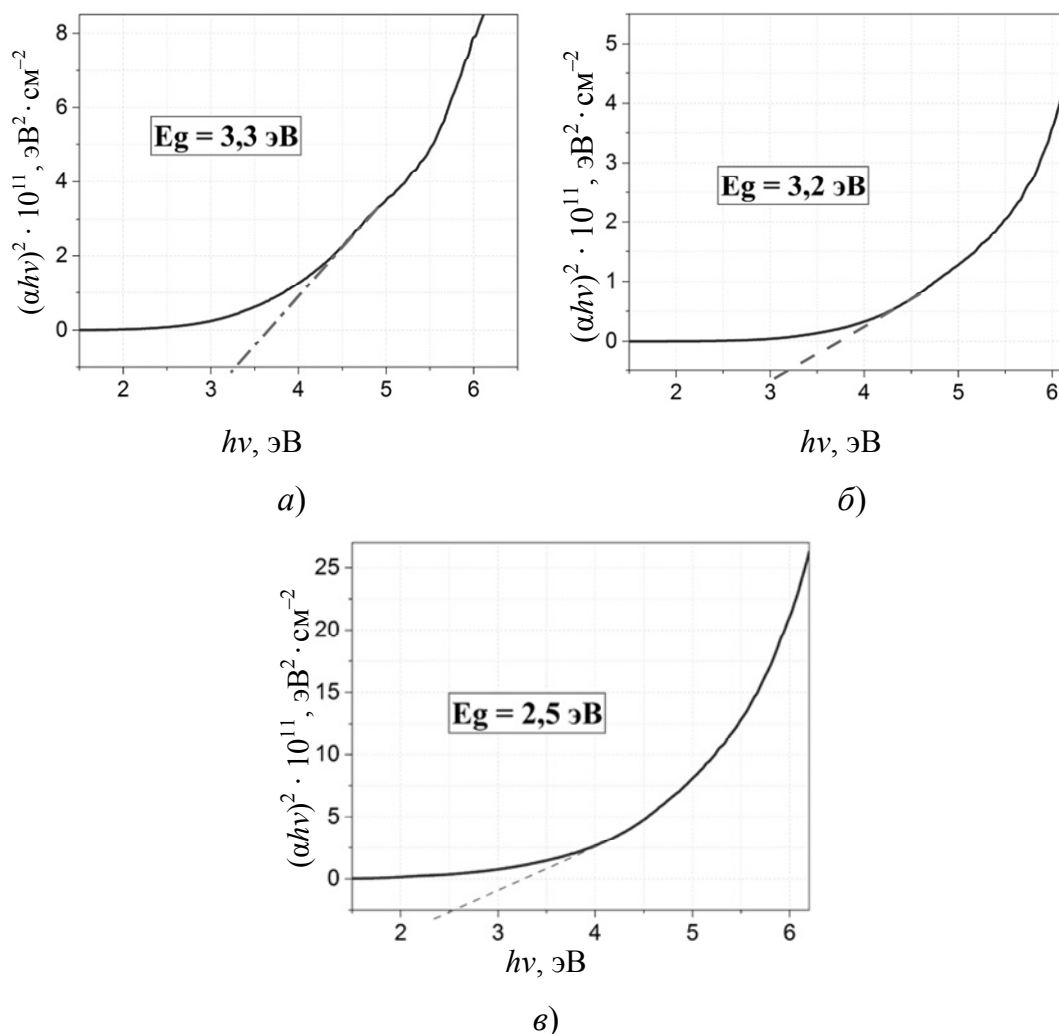


Рис. 2.36. Соотношение между  $(\alpha h\nu)^2$  и энергией фотона ( $h\nu$ ) для пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ :  
 а –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,20); б –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,30);  
 в –  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (1 : 0,40)

Таким образом, анализ частотной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) пленок  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  показал снижение  $\epsilon$  в интервале 10 кГц–1 МГц. На основании анализа оптических параметров полу-

ченных пленок видно, что при высокой концентрации  $\text{Cu}^\circ$  в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы, о чем говорит увеличение оптической ширины запрещенной зоны с 2,5 до 3,3 эВ и появление в спектре пропускания полосы поглощения 590–650 нм, свидетельствующей о плазмонном эффекте. Полученные пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  с соотношением 1 : 0,4 имеют широкие перспективы применения в солнечных элементах, поскольку характеризуются оптическим поглощением в диапазоне от 590 до 650 нм.

Для анализа характера распределения ионов меди в объеме пленки вначале были сформированы пленки толщиной  $\sim 300$  нм. СЭМ-изображения поверхности и скола полученной пленки приведены на рис. 2.37 и 2.38.

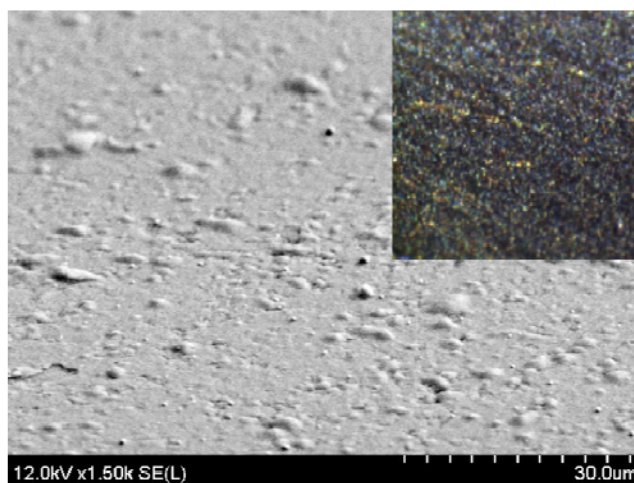


Рис. 2.37. СЭМ-изображение поверхности пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  (вставка – изображение, полученное ПЭМ)

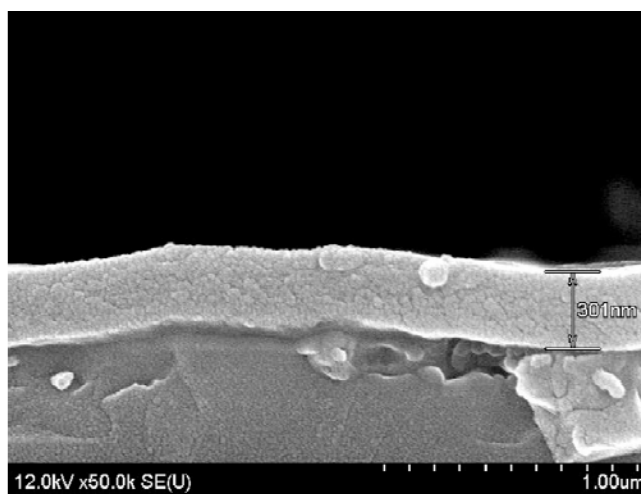


Рис. 2.38. СЭМ-изображение скола пленки  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$

Анализ проводили методом масс-спектрометрии твердотельных образцов. Для этого был использован времяпролетный масс-спектрометр вторичных ионов TOF.SIVS.5-200. Это позволило получить химический профиль по глубине пленки (рис. 2.39) и построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре SiO<sub>2</sub> пленки (рис. 2.40).

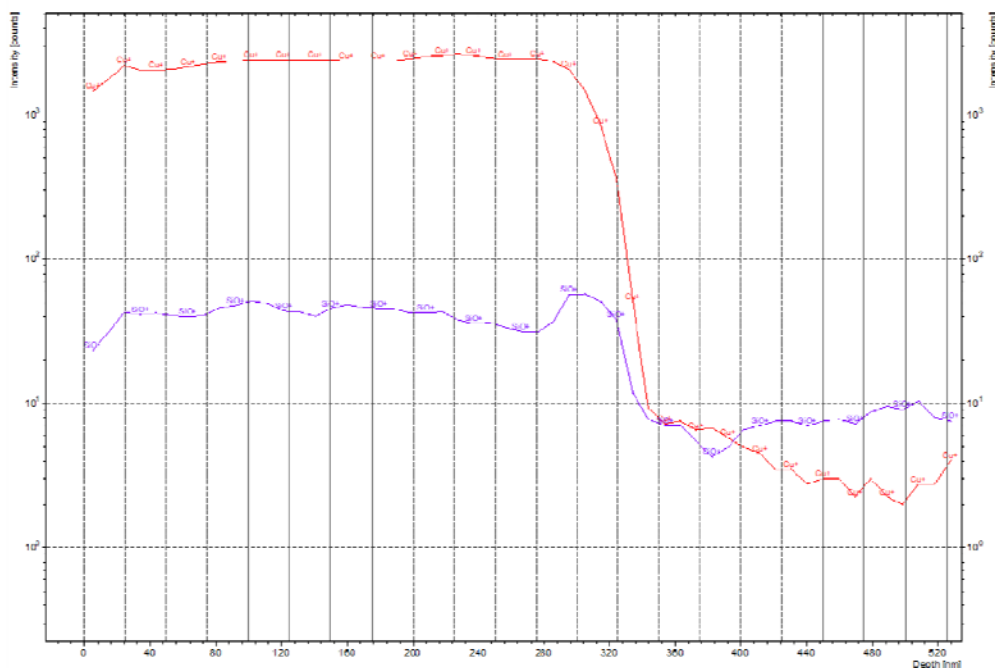


Рис. 2.39. Профиль распределения Cu в объеме пленки

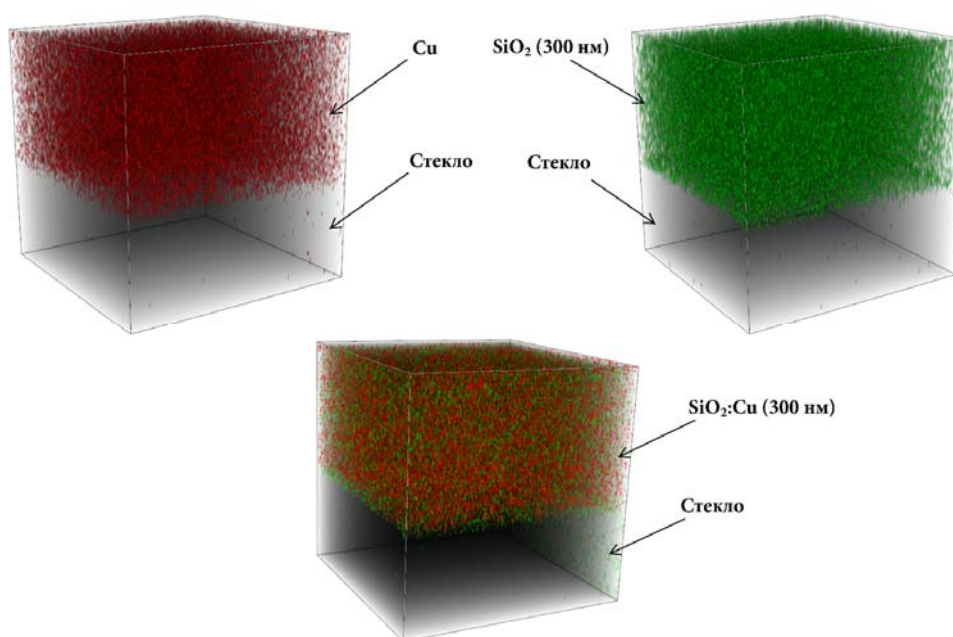


Рис. 2.40. 3D-модель распределения Cu<sup>0</sup> в объеме пленки

Из рис. 2.40 видно, что при формировании пленки из мишени  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , медь сохраняется в виде наночастиц, распределенных в диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$ , повторяя структуру мишени.

В результате предложена модель распределения ионов меди в структуре высококремнеземистой матрицы и сформированной пленке по результатам оптических, структурных и данных масс-спектрометрии твердотельных образцов, позволившая построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки и показывающая, что при формировании пленки из мишени  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  медь сохраняется в виде наночастиц, распределенных в диэлектрической матрице  $\text{SiO}_2$ , повторяя структуру мишени.

# ГЛАВА 3

## ПОРОШКООБРАЗНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ИОНЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ

### 3.1. Способы получения функциональных кристаллических структур с использованием золь-гель процессов

Стеклокристаллические материалы, содержащие наночастицы  $\text{MgSiO}_4 : \text{Cr}^{4+}$  (форстерит), перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи в качестве оптических усилителей и лазеров [114].

Наиболее подходящей кристаллической средой для введения оптически активных ионов переходного металла, в частности ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , является форстерит. Было показано [21], что ионы хрома могут входить в структуру  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  как  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрически координированных позициях (положениях), а  $\text{Cr}^{4+}$  – тетраэдрически координированных. Ион  $\text{Cr}^{4+}$  ранее был идентифицирован как лазерный ион в монокристаллах, ответственный за основную долю люминесценции в широкой полосе от 900 до 1400 нм с центром около 1175 нм (плечо полосы около 1000 нм относится к излучению ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ) [22].

Золь-гель процесс был использован для получения многокомпонентных гелей и порошков группы оливина, легированных  $\text{Cr}^{4+}$  [115]. Золь-гель технология открывает новые возможности для создания оптической керамики. Одно из главных преимуществ золь-гель методов заключается в получении порошков и стекол при низких температурах. Это позволяет лучше контролировать процесс синтеза оптической керамики, создавать внутри стекломатрицы наноразмерные кристаллические частицы.

Самые популярные методы золь-гель синтеза базируются на модификации алкоксидного процесса [116]. Трехвалентный хром в форме  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  был введен в монолитные силикагели, сформированные золь-гель методом с использованием системы ТЭОС/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{HNO}_3$  при молярном соотношении компонентов 1 : 14 : 0,01. Гели были термообработаны при 900 °С. В полученных образцах гелей по результатам спектрального анализа обнаружено присутствие только ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

В последние годы появился новый класс оптической керамики (на основе муллита), так называемая поликристаллическая керамика, которая в недалеком будущем составит серьезную конкуренцию кристаллическим и стекломатериалам, активированным ионами РЗЭ и переходных металлов, как лазерным средам, в особенности для лазеров с высокой мощностью выходного излучения. В настоящее время материалы такого типа получают путем спекания в вакууме заготовок требуемого размера, полученных из наноразмерного порошка, активированного примесными центрами [23, 117].

В качестве матрицы для введения люминесцирующих ионов переходных металлов, в частности для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , была исследована прозрачная стеклокерамика на основе муллита, полученная методом плавления многокомпонентной шихты с последующим отжигом [118]. Считается, что  $\text{Cr}^{3+}$  ион является источником люминесценции для потенциального применения в перестраиваемых лазерах и солнечных концентраторах, поскольку в определенном поле лигандов ион дает широкую полосу поглощения в видимом диапазоне длин волн и люминесцирует в ближней инфракрасной области [119, 120]. Многочисленные исследования, изучающие поглощение и устойчивое состояние люминесценции [118], показали, что  $\text{Cr}^{3+}$  в стеклокерамике показывает исключительно высокий квантовый выход люминесценции в сравнении со стеклами того же состава, квантовый выход которых обычно менее 15 %. Эти результаты обусловлены тем, что кристаллическая структура муллита обеспечивает подходящее кристаллическое поле для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , которые замещают ионы  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрических позициях.

Поликристаллическая керамика имеет значительные преимущества перед монокристаллическими материалами. При теплопроводности керамических материалов, сравнимой с теплопроводностью исходных монокристаллов, здесь существуют широкие возможности варьировать как концентрацию примесных центров, так и их распре-

деление по активному элементу. Также в одном технологическом процессе можно создавать комбинированные лазерные элементы, которые включают в себя несколько функционально различных слоев. Все это снижает стоимость конечной продукции при достаточной гибкости технологии и высоком качестве лазерных материалов.

Несмотря на достигнутые успехи, для полной реализации богатых потенциальных возможностей оптических керамик как лазерных материалов необходимо решить ряд проблем. Известные технологии получения ультрадисперсных (наноразмерных) порошков диэлектрических кристаллов не обеспечивают в достаточной мере однородно-дисперсионный состав получаемых материалов. Трудно контролируемые процессы агломерации приводят к образованию полидисперсной системы, в результате чего при термической обработке образуются твердые образования, приводящие в конечном итоге к образованию пор в керамике и кластеров легирующих элементов переменного состава [23]. Поэтому актуальной представляется задача разработки методов синтеза ультрадисперсных порошков форстерита и муллита, легированных оптически активными ионами, с использованием прогрессивного золь-гель процесса.

### **3.2. Золь-гель синтез ультрадисперсных порошков форстерита и муллита, легированных ионами хрома, и формирование керамики на их основе**

Керамика на основе силиката магния (форстерита), легированного оптически активными ионами, перспективна в качестве лазерной среды, однако получение ее традиционными методами (прямым спеканием оксидов) затруднено, требует высоких температур и особых условий формирования. В связи с этим нами [24, 121, 122] была исследована возможность низкотемпературного синтеза ультрадисперсного порошка форстерита, изучено влияние технологических параметров на процесс синтеза порошкообразных образцов и определена возможность их применения для формования высокоплотной керамики. С этой целью изучено влияние природы исходных реагентов на условия синтеза и свойства порошка силиката магния, легированного хромом (табл. 3.1). В качестве легирующих компонентов использовали аэросилы, модифицированные оксидом хрома (III) и оксидом хрома (VI).



## Исходные реагенты и условия синтеза порошков форстерита

Номер серии	Исходные соединения Mg	Исходные соединения Si	Легирующий реагент	Содержание легирующего реагента (мас. %)	Время обжига, ч	Температура обжига, °С
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Золь $\text{SiO}_2$	$\text{CrO}_3$	1,0	2	400; 600; 800; 1000; 1100
2	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Аэросил А-380	$\text{CrO}_3$	0,27; 0,55; 1,09; 1,35; 5,46	2, 4	600; 800; 1000
3	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Аэросил А-380	Аэросил $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	1,37; 2,73; 4,92	2	600; 800; 1000
4	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Золь $\text{SiO}_2$	$\text{CrO}_3$	2,18	2; 4	600; 800; 1000

Исходными реагентами для получения порошка  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  в качестве магнийсодержащих веществ были взяты хлорид магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ацетат магния  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Гидроксид магния получали из 10%-го раствора  $\text{MgCl}_2$  осаждением 2М раствором  $\text{NaOH}$  при  $\text{pH} = 12,5$ . Осадок тщательно отмывали от ионов хлора, натрия, высушивали при температуре 120 °С, подвергали размолу с этиловым спиртом.

В качестве кремнеземсодержащих компонентов использовали аэросил А-380 и монодисперсный золь  $\text{SiO}_2$  со средним размером частиц 12,3 нм.

Для легирования силиката магния использовали оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  и аэросил, модифицированный оксидом хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) с концентрацией хрома 1,1 мас. % [123].

Насыщенные водные растворы солей магния (или навеску гидроксида магния) смешивали с аэросилом А-380 (монодисперсным золем  $\text{SiO}_2$ ) из расчета получения форстерита стехиометрического состава. Для однородного распределения исходных компонентов в композиционной коллоидной системе в качестве среды использовали 5%-й раствор ПВС, а для диспергирования применяли УЗ-активацию ( $W = 400$  Вт,  $F = 22$  кГц) совместно с механическим перемешиванием (30 об/мин) в течение 0,5 ч.

Ультрадисперсные порошки силиката магния получены по первому варианту (серия 1) путем формирования композиционной коллоидной системы на основе насыщенного водного раствора хлорида магния, 5%-го раствора ПВС и монодисперсного золя  $\text{SiO}_2$ , стабилизированного алюминатом натрия (концентрация  $\text{SiO}_2$  в золе – 30 мас. %, концентрация  $\text{NaAlO}_2$  – 3,0 мас. %) с последующим пирохимическим синтезом в температурном интервале 600–1100 °С.

Легирующие реагенты – оксид хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  и хромсодержащий аэросил  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  вводили в композиционный коллоид на стадии смешивания исходных реагентов.

Образцы серии 2 получали аналогичным образом, используя в качестве источника магния магний уксуснокислый, а в качестве кремнеземсодержащего реагента – аэросил А-380. Для сравнения была приготовлена серия порошков без применения раствора ПВС.

При синтезе образцов серии 3 одновременно с введением в коллоидную систему аэросила А-380 вносили в качестве легирующего реагента навеску аэросила, модифицированного оксидом хрома (III).

Образцы серии 4 получены путем формирования коллоидной системы из гидроксида магния, монодисперсного золя и оксида хрома (VI)  $\text{CrO}_3$ , а также 5%-го раствора ПВС. Для сравнительного анализа приготовлена серия образцов без использования раствора ПВС.

Термическое гелеобразование зелей проводили в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 10$  °С до полного перевода в пористые ксерогели. Обжиг ксерогелей проводили по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью 300 °С/ч и выдержкой 1 ч, затем нагревание до соответствующей температуры синтеза форстерита с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Образцы порошков для исследований физико-химических и структурных характеристик получали при прокаливании в муфельной печи на воздухе. Продукты обжига ксерогелей растирали в фарфоровой ступке в среде этилового спирта до состояния однородного мелкодисперсного порошка.

При изучении процессов форстеритообразования в ксерогелях различных серий использовали методы рентгенофазового, спектрального анализа (ИК-спектроскопия, микрорентгеноспектральный анализ), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Удельную поверхность порошков определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Установлено [122], что при использовании в качестве исходных реагентов хлорида магния  $MgCl_2$  и монодисперсного золя  $SiO_2$  с размером коллоидных частиц 12,3 нм (серия 1), кристаллическая фаза форстерита начинает формироваться при температуре 600 °С, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, ДТА и ТГА (рис. 3.1 и 3.2).

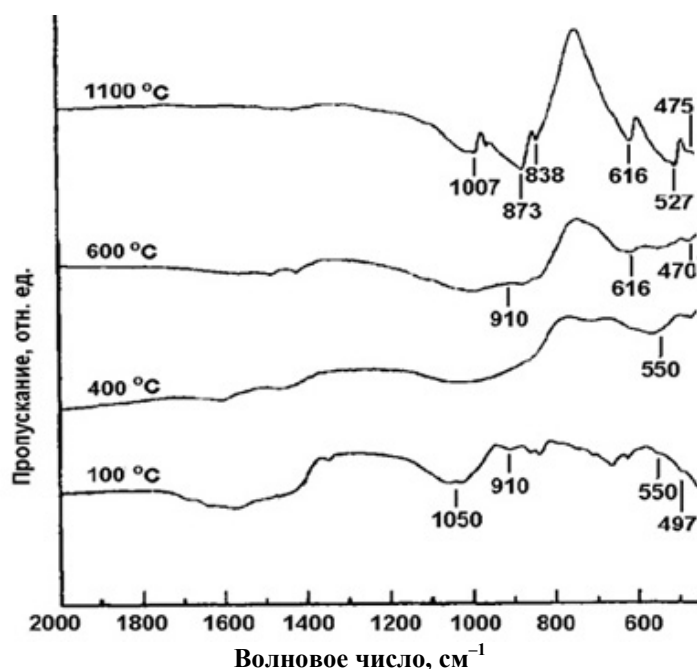


Рис. 3.1. ИК-спектры ксерогелей на основе хлорида магния и монодисперсного золя

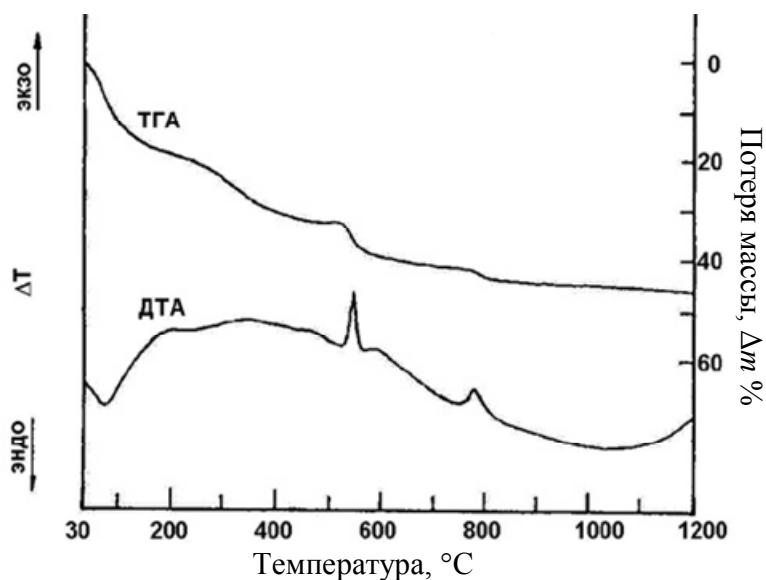


Рис. 3.2. Кривые ДТА и ТГА для образцов на основе хлорида магния и монодисперсного золя

Из рис. 3.1, на котором приведены ИК-спектры ксерогелей и кристаллических фаз, снятые для образцов, формируемых из  $\text{MgCl}_2$ , монодисперсного золя  $\text{SiO}_2$  и обожженных при температурах 100, 400, 600 и 1100 °С в течение 2 ч, можно сделать заключение, что в ксерогелях, высушенных при 100 °С, имеются полосы поглощения 497, 550, 910 и 1050  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 497  $\text{см}^{-1}$  связана, скорее всего, с наличием в системе тетраэдрически координированных фрагментов  $\text{SiO}_4$ , находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии [108], слабое плечо при 550  $\text{см}^{-1}$  характерно для колебательных мод тетраэдров  $\text{MgO}_4$  в системе Si–O–Mg, связи в которой начинают формироваться на этой стадии термообработки. В то же время полоса, обусловленная колебаниями тетраэдров  $\text{SiO}_2$ , при дальнейшем нагреве исчезает, но появляется новый пик поглощения в области 470  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий модам  $\text{MgO}_6$ . Это говорит о начале формирования кристаллической структуры, перестройке положения связей Si–O–Mg и изменении координационного состояния иона  $\text{Mg}^{2+}$ . При дальнейшем нагреве интенсивность полосы 568  $\text{см}^{-1}$  падает и появляются характерные пики для кристаллической фазы форстерита около 470 и 616  $\text{см}^{-1}$ . При 1100 °С появляются полосы, характерные для хорошо кристаллизованного форстерита: 1007, 986, 960, 873 и 838  $\text{см}^{-1}$  и тетраэдров  $\text{SiO}_2$  (616, 527, 507  $\text{см}^{-1}$ ). Здесь же появляется пик 475  $\text{см}^{-1}$ , связанный с октаэдрической фазой  $\text{MgO}_6$ .

На кривых ДТА и ТГА системы  $\text{MgCl}_2\text{--SiO}_2$  имеется несколько участков, обусловленных протеканием неравновесных физико-химических процессов в коллоидной системе (рис. 3.2). Так, на участке 30–180 °С наблюдается эндотермический пик, обусловленный испарением свободной воды, в интервале 200–450 °С идет перестройка каркаса связей Si–O и Mg–O в направлении формирования цепочки Si–O–Mg–O. Это приводит к уплотнению структуры и дальнейшей потере массы. При повышении температуры выше 600 °С масса практически не меняется, однако на кривой ДТА появляется эндотермический эффект при 1000 °С, по-видимому, обусловленный формированием кристаллической структуры  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и полным удалением кристаллизационной воды [24].

В связи с малой концентрацией легирующего реагента оксида хрома (VI)  $\text{CrO}_3$  на кривых ИК-спектров невозможно идентифицировать пики поглощения, связанные с эволюцией соединений хрома при

обжиге. Можно предположить, что протекает реакция разложения оксида хрома (VI), которая термодинамически вероятна при температуре около 600 °С [106]:

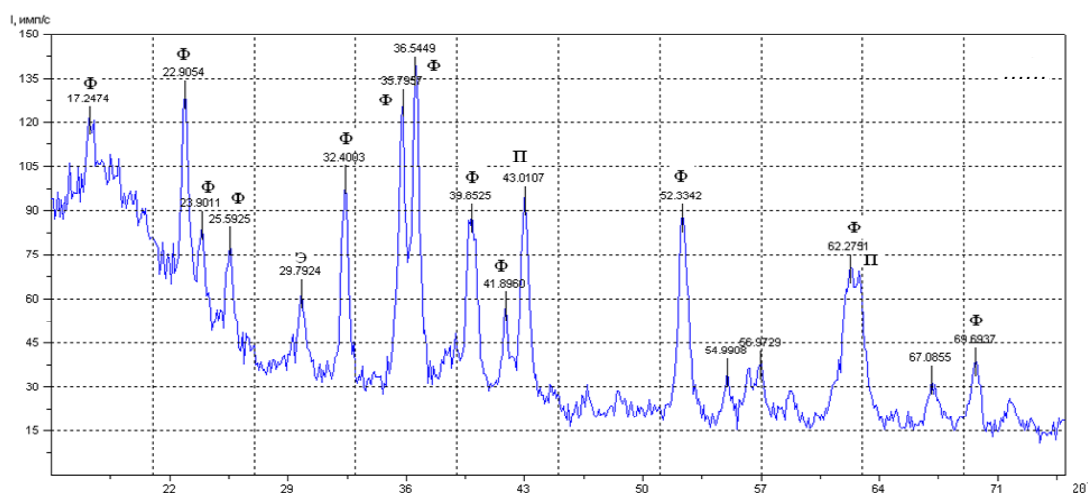


а далее возможна стабилизация ионов хрома в состоянии  $\text{Cr}^{4+}$  за счет вхождения в структуру форстерита при замещении ионов магния и кремния либо за счет нахождения во внедренном состоянии [124].

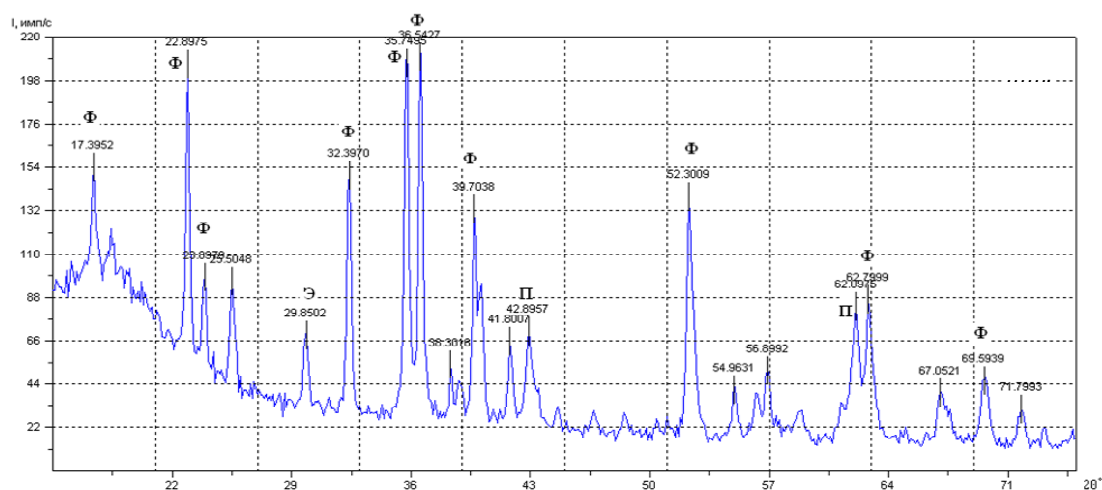
Данные ИК-спектров и ДТА коррелируют с данными РФА. На дифрактограммах образцов ксерогелей, полученных при температурах 100 и 400 °С, нет пиков, соответствующих формированию кристаллических фаз. Только при 600 °С появляются слабо оформленные максимумы, соответствующие начальной стадии формирования форстерита. При обжиге в интервале 1000–1100 °С формирование кристаллической структуры  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  завершается, о чем свидетельствуют максимумы на дифракционных кривых, соответствующие фазе форстерита.

По результатам РФА [125] порошкообразных образцов форстерита, синтезированных из ацетата магния  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и аэросила А-380 (серии 2, 3) в интервале температур 600–1100 °С, установлено, что при температуре 600 °С формирование кристаллической структуры форстерита протекает более интенсивно, чем в образцах серии 1 из хлорида магния и монодисперсного золя. В образцах 2 и 3 серий присутствуют сопутствующие фазы периклаза  $\text{MgO}$  и энстатита  $\text{MgSiO}_3$ , причем содержание фазы периклаза с повышением температуры синтеза уменьшается (рис. 3.3).

Кроме того, в интервале углов 26–32° присутствует размытый максимум, показывающий наличие аморфной фазы, обогащенной кремнеземом. При температуре синтеза 800 °С линии форстерита имеют широкий вид, что указывает на незавершенность процесса и наличие большого количества дефектов, по сравнению с РФА порошка, синтезированного при 1000 °С (рис. 3.3, б). Однако по данным РЭМ установлено, что наиболее однородный по размерам частиц порошок получается при температуре 800 °С при использовании раствора ПВС. Таким образом, процесс форстеритообразования в порошках серий 2 и 3 при температуре 800 °С протекает достаточно интенсивно (рис. 3.3, а).



a)



б)

Рис. 3.3. Дифрактограммы порошков форстерита, синтезированного из ацетата магния и А-380:  
а – при 800 °С, 2 ч; б – при 1000 °С

Дифрактограммы порошкообразных образцов форстерита, синтезированных из гидроксида магния и монодисперсного золя, также показали, что интенсивное формирование кристаллической структуры форстерита протекает в интервале температур 600–900 °С, однако для порошков данной серии наблюдается значительное присутствие фазы периклаза.

Методом РЭМ исследована структура и морфологические характеристики синтезированных порошков.

Данные РЭМ [122], полученные при съемке образцов порошка форстерита, синтезированного из хлорида магния (серия 1), свидетельствуют о формировании при температуре 1000 °С смеси дезагломери-

рованных агрегатов, состоящих из частиц с размерами 300–500 нм и крупных плотных кристаллоподобных частиц с гладкой поверхностью и с поперечными размерами 3–10 мкм (рис. 3.4, *а*), в то время как образцы серий 2 и 3, синтезированные из ацетата магния и А-380 при температуре 800 °С, демонстрируют наличие слабоагрегированных, рыхлых образований, состоящих из первичных частиц нанометрового размера (около 50–100 нм) (рис. 3.4, *б*), легко превращающихся в ультрадисперсный порошок при незначительных механических нагрузках. Удельная поверхность порошков данной серии составляет около 60,2 м<sup>2</sup>/г. Образцы 4 серии, синтезированные из гидроксида магния и монодисперсного золя, демонстрируют наличие агрегированных, кристаллоподобных образований, состоящих из первичных частиц размера около 100–400 нм (рис. 3.4, *в*). Образцы порошков 2 и 4 серий, синтезированные из золь, приготовленных аналогичным образом, но без добавления раствора ПВС, состояли из крупных и плотных агрегатов, имеющих неоднородный гранулометрический состав. Таким образом, добавка ПВС влияет на морфологию порошка.

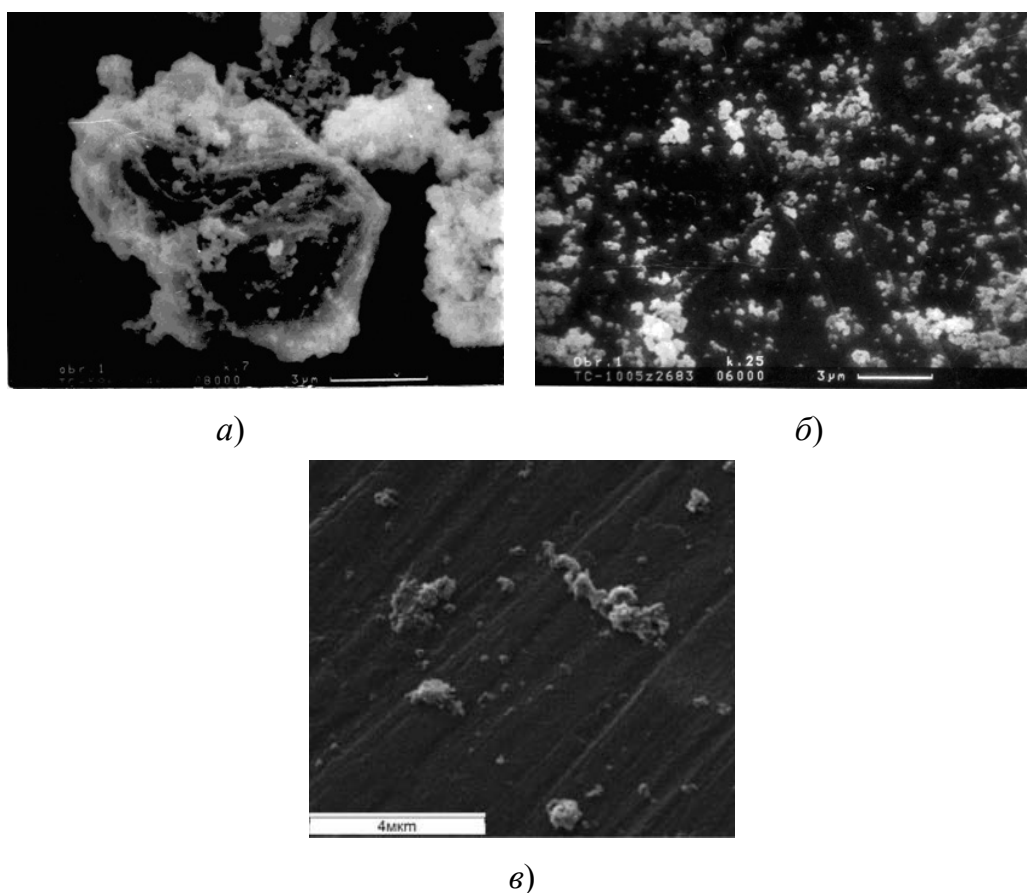


Рис. 3.4. РЭМ-изображения порошков форстерита, получаемых:  
*а* – из MgCl<sub>2</sub> (серия 1, 1000 °С); *б* – из Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (серия 2, 800 °С);  
*в* – из Mg(OH)<sub>2</sub> (серия 3, 800 °С)

Размер частиц и удельная поверхность (БЭТ) [126] для порошков форстерита различных серий, синтезированных при 800 °С и времени обжига 2 ч, приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Исходные реагенты и характеристики золь-гель порошков форстерита**

Исходные соединения	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г (БЭТ)
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O, золь SiO <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub> (1 мас. %)	300–500	30,0
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O, аэросил А-380, CrO <sub>3</sub> (1,35 мас. %) (или аэросил Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )	50–100	60,2
Mg(OH) <sub>2</sub> , золь SiO <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub> (2,18 мас. %)	100–400	25,2

Для изучения спекания синтезированных порошков с целью получения плотной форстеритовой керамики и исследования спектров ее люминесценции были использованы порошки, синтезированные из ацетата магния и гидроксида магния с применением ПВС при температуре 800 °С, а порошки серии 1 и образцы порошков 2 и 4 серий, синтезированные без применения ПВС, были признаны непригодными в связи с неоднородным гранулометрическим составом.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа [66] установлен элементный состав порошков форстерита серий 2 и 4, синтезированных соответственно из ацетата магния и гидроксида магния при температуре 800 °С (2 ч) и легированных оксидом хрома. Результаты измерений представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Результаты микрорентгеноспектрального анализа порошков форстерита (все результаты в весовых процентах)**

Исходные соединения	Спектр	Mg	Si	O, Cr и легкие элементы
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O А-380 CrO <sub>3</sub> (серия 2)	Спектр 1	35,52	17,22	Остальное
	Спектр 2	35,47	17,21	Остальное
	Спектр 3	35,18	17,45	Остальное
	Спектр 4	35,54	17,75	Остальное
	Спектр 5	36,12	17,15	Остальное
	Среднее	35,57	17,36	Остальное



Исходные соединения	Спектр	Mg	Si	O, Cr и легкие элементы
Mg(OH) <sub>2</sub> Золь SiO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> (серия 4)	Спектр 1	38,97	13,99	Остальное
	Спектр 2	38,18	14,40	Остальное
	Спектр 3	38,36	13,61	Остальное
	Спектр 4	39,02	14,72	Остальное
	Спектр 5	39,22	13,83	Остальное
	Среднее	38,75	14,11	Остальное

Анализ полученных результатов показывает, что стехиометрическое соотношение элементов, соответствующее фазе форстерита, соблюдается в образцах серии 2, а в образцах серии 4 избыточное содержание магния по отношению к кремнию составляет около 4 %, что связано с погрешностью определения содержания SiO<sub>2</sub> в монодисперсном золе. Для образцов серии 2 по сравнению с образцами серии 4 характерно также и более однородное распределение элементов магния и кремния в объеме порошка.

Возможно, для синтеза форстерита из гидроксида магния более предпочтительным представляется золь-гель метод с осаждением гидроксида магния на частицах аморфного кремнезема, что позволит значительно повысить однородность исходной коллоидной системы. Однако, как показали исследования авторов [127] подобной системы, состоящей из силиказоля – коллоидного раствора аморфного оксида кремния и осажденного на его частицах гидроксида магния, отделение осадка фильтрованием или центрифугированием также приводит к нарушению стехиометрии вследствие частичного растворения гидроксида магния в соли аммония. Кроме того, отмечен значительный разброс размеров частиц и агрегатов полученных порошков, связанный с неравновесностью процесса осаждения. При обжиге таких порошков спекание происходит преимущественно в объеме агрегатов, поэтому образцы, полученные этим методом, характеризуются меньшей усадкой.

Таким образом, разработанный вариант золь-гель метода с использованием ацетата магния, пирогенного кремнезема (аэросила А-380), а также оксида хрома CrO<sub>3</sub> и хромсодержащего модифицированного аэросила Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в качестве легирующих компонентов, позволяет снизить температуру форстеритообразования с 1525 до 800 °С, получить порошки с высокой однородностью по размерам и форме агрегатов.

Монокристаллический форстерит применяется в качестве активной среды для ИК-лазеров. Для выращивания монокристалла форстерита необходима разработка способа получения плотной и прочной керамики. Для этого следует решить две задачи: исследовать спекание порошков, синтезированных золь-гель методом, и установить зависимость люминесцентных свойств от типа порошка и условий его спекания.

На первом этапе был изучен процесс спекания синтезированных порошков с применением следующих технологических связок: 5%-го раствора ПВС, раствора хлористого кобальта, монодисперсного золя  $\text{SiO}_2$ . Также была приготовлена серия образцов без связующего с добавлением этилового спирта для улучшения прессования образцов.

Серии образцов для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 6,0 ГПа на гидравлическом прессе П-6. Для каждой серии было изготовлено по пять образцов. Отпрессованные заготовки спекали в муфельной печи на воздухе в диапазоне температур 1000–1400 °С с интервалом 100 °С и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Температуру контролировали платино-платинородиевой термопарой.

Степень спекания образцов оценивали по кажущейся плотности. Образцы взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Размеры образцов до и после спекания измеряли с помощью штангенциркуля типа ШЦ-1. Все измерения проводили параллельно на пяти образцах, рассчитывая среднее значение для каждой серии.

Проведено исследование зависимости кажущейся плотности образцов от типа связующего и температуры спекания [128]. Анализ результатов, представленных в табл. 3.4, показывает, что с повышением температуры спекания усадка образцов всех серий увеличивается. Использование в качестве связующего монодисперсного золя диоксида кремния, а также раствора хлористого кобальта позволяет улучшить спекаемость керамических образцов, и их применение предпочтительнее по сравнению с 5%-м раствором ПВС. Однако полученные значения кажущейся плотности образцов ни в одном варианте спекания не удовлетворяют требуемым. Кроме того, последующее исследование люминесцентных характеристик керамических образцов, пропитанных раствором хлористого кобальта, показало значительное снижение люминесценции, обусловленное присутствием ионов кобальта.

**Состав, условия спекания и плотность образцов  
форстеритовой керамики, синтезированной  
из ацетата магния и аэросила А-380**

Легирующий компонент	Содержание легирующего компонента, мас. %	Тип связующего	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	Кажущаяся плотность образца, г/см <sup>3</sup>
CrO <sub>3</sub>	0,07	5 % ПВС	1300	2	2,04
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1000	2	1,40
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1100	2	1,60
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1200	2	1,78
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1200	2	1,79
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1300	2	2,12
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1400	2	2,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,34	5 % ПВС	1200	2	2,19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,34	5 % ПВС	1400	2	2,31
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	5 % ПВС	1000	2	1,17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	5 % ПВС	1100	2	1,58
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	5 % ПВС	1200	2	1,94
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,23	Спирт этиловый	1200	2	2,33
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,23	Спирт этиловый	1300	2	2,48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,23	Спирт этиловый	1400	2	2,67
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	10 % CoCl <sub>2</sub>	1300	2	1,51
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	10 % CoCl <sub>2</sub>	1400	2	2,71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	Золь SiO <sub>2</sub>	1300	2	1,59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0,68	Золь SiO <sub>2</sub>	1400	2	2,52

С целью улучшения спекания форстеритовой керамики при температуре не выше 1450 °С исследовано спекание синтезированных золь-гель порошков в присутствии добавки для жидкофазного спекания.

Согласно теории Кингери [129], присутствие жидкой фазы способствует процессу спекания многих систем, а возможно, и большинства. Необходимым условием спекания в присутствии жидкой фазы по Кингери является полная смачиваемость твердой фазы жидкостью. В этом случае две соседние твердые частицы соединяются между собой в контактных точках и спекание, необходимое для дальнейшего

уплотнения, происходит из-за переноса материала через твердую фазу или вязким течением, или диффузией в твердой фазе. В итоге объемное содержание кристаллических фаз в материале может составлять 80–90 % вместо 60–65 % максимально возможных, когда расплав не растворяет твердые частицы.

Кингери показал, что усадка в процессе спекания пропорциональна времени в степени 1/3 и обратно пропорциональна первоначальному размеру частиц в степени 4/3:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left( \frac{6k_2 \delta D C_0 \gamma V_0}{k_1 R T} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot r^{-\frac{4}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}}, \quad (3.2)$$

где  $\Delta l/l_0$  и  $\Delta V/V_0$  – относительное уменьшение длины и объема образца соответственно;  $k_1$  и  $k_2$  – геометрические константы;  $\delta$  – толщина жидкой пленки между твердыми частицами;  $D$  – коэффициент диффузии;  $C_0$  – растворимость твердой фазы в жидкости;  $\gamma$  – поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ»;  $V_0$  – молярный объем растворяемой твердой фазы;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $r$  – первоначальный радиус частиц;  $t$  – время спекания.

Однако некоторые константы уравнения (3.2), обычно  $k_2$ ,  $\delta$  и  $D$ , неизвестны для условий эксперимента, поэтому возможен подсчет только порядка величины скорости спекания.

Авторы [130] полагают, что наиболее важными факторами, определяющими скорость жидкофазного спекания, являются поверхностное натяжение и вязкость жидкой фазы, а также размер частиц твердой фазы. Величина усадки в начальный период жидкостного спекания, определяемая по сближению центров зерен, описывается выражением

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \approx \frac{9\gamma l}{4\eta r} t, \quad (3.3)$$

где  $\Delta l/l_0$  и  $\Delta V/V_0$  – относительное уменьшение длины и объема образца соответственно;  $\eta$  – вязкость жидкой фазы;  $r$  – первоначальный радиус частиц;  $t$  – время спекания.

Из этого выражения следует, что скорость жидкофазного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе «жидкость – твердая фаза» и обратно пропорциональна вязкости жид-

кой фазы и размеру частиц твердой фазы. Поскольку поверхностное натяжение жидкой фазы во многих силикатных системах не очень сильно меняется при изменении их состава и температуры, то решающее значение для жидкофазного спекания имеют сильно зависящая от температуры вязкость жидкой фазы и размер частиц твердой фазы. Увеличению интенсивности жидкостного спекания способствуют понижение вязкости расплава и уменьшение размеров частиц спекающейся твердой фазы. Так, при уменьшении размера частиц от 10 до 1 мкм скорость жидкофазного спекания при прочих равных условиях увеличивается в 10 раз [130].

В качестве легкоплавких компонентов были выбраны эвтектические составы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с температурой эвтектики 1118 °С (молярное содержание 62 %  $\text{CaO}$ , 14 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 24 %  $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с температурой эвтектики 950 °С (молярное содержание 31 %  $\text{BaO}$ , 28 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 41 %  $\text{SiO}_2$ ) [131]. Добавки для жидкофазного спекания синтезировали в виде однородных порошков золь-гель методом. Для однородного распределения исходных компонентов в коллоидной системе в качестве среды использовали 10%-й раствор модифицированной целлюлозы. В качестве исходных реагентов использовали нитрат кальция, хлорид бария, аэросил А-380 и борную кислоту. Для этого в насыщенный раствор борной кислоты добавляли необходимое количество модифицированной целлюлозы, после растворения которой вводили нитрат кальция (хлорид бария) и аэросил А-380. Для диспергирования применяли УЗ-активацию ( $W = 400$  Вт,  $F = 22$  кГц) одновременно с механическим перемешиванием (30 об/мин) в течение 0,5 ч. Гелеобразование проводили при комнатной температуре, а сушку гелей – при температуре  $100 \pm 10$  °С. Ксерогели обжигали, нагревая до 600 °С со скоростью 200 °С/ч, и выдерживали при конечной температуре 2 ч. Полученный порошок растирали до состояния однородного мелкодисперсного порошка и вводили в качестве добавок в спекаемые порошки по 5, 10 и 20 % по массе.

Для улучшения формования керамических заготовок в качестве технологической связки применяли смесь 70 % (по объему) 10%-го раствора ПВС и 30 % глицерина. Образцы для спекания изготавливали методом одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 6,0 ГПа. Отпрессованные заготовки спекали в печи на воздухе.

Все измерения проводили параллельно на пяти образцах. Образцы взвешивали, измеряли их геометрические размеры до и после от-

жиги при заданных температурах, затем рассчитывали усадку, кажущуюся плотность для каждого образца и среднее значение для серии образцов. Результаты измерений, а также состав и условия спекания образцов приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

**Состав, условия спекания образцов форстеритовой керамики  
с применением добавки для жидкофазного спекания  
состава  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

Тип порошка форстерита	Массовое содержание добавки, %	Температура, °С		Время спекания, ч	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Усадка, 1/3 ΔV/V, %
		синтеза порошка	спекания керамики			
Порошок 2-й серии – на основе ацетата магния и А-380, CrO <sub>3</sub>	5	800	1300	2	2,93	20,7
	10	800	1300	2	2,74	15,2
	20	800	1300	2	2,58	14,9
	5	800	1450	3	2,95	20,9
	10	800	1450	3	2,71	15,4
	20	800	1450	3	2,80	19,8
	5	800	1450	6	2,96	21,0
	10	800	1450	6	2,78	15,4
	20	800	1450	6	2,77	15,3
	5	800	1450	2	2,83	20,1
Порошок 4-й серии – на основе гидроксида магния и монодисперсного золя, CrO <sub>3</sub>	10	800	1450	2	2,54	14,6
	20	800	1450	2	2,47	13,9
	10	800	1450	3	2,81	20,0
	5	800	1450	6	2,59	14,7
	5	800	1300	2	2,77	15,3
	5	800	1600	2	2,82	19,9
	10	800	1600	2	2,54	14,8

Отрицательный результат получен для серии образцов с использованием в качестве легкоплавкой добавки порошок  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Плохая смачиваемость частиц форстерита расплавом добавки способствовала ее вытеканию из образцов при спекании.

Лучшие результаты спекания форстеритовых золь-гель порошков получены с добавкой системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (см. табл. 3.4 и 3.5). Установлено, что наиболее интенсивно спекаются порошки при тем-

пературе 1300 °С, полученные из ацетата магния и аэросила А-380 при температуре 800 °С. Так, при введении 5 и 10 % по массе этой добавки усадка образцов при спекании в течение 2 ч достигает 20,7–15,2 % соответственно, а кажущаяся плотность образцов составляет около 2,93–2,74 г/см<sup>3</sup>. Увеличение температуры и времени спекания практически не влияет на усадку образцов. Порошки, синтезированные из магния гидроксида и монодисперсного золя, спекаются хуже. По-видимому, это связано с размером и формой частиц порошков. Меньшие по размеру и более однородные наноразмерные порошки, синтезированные из ацетата магния, спекаются более плотно.

Согласно данным РФА процесс форстеритообразования в керамических образцах при спекании продолжается, поскольку интенсивность линий форстерита на дифрактограммах увеличивается, а количество аморфной фазы уменьшается. На рис. 3.5 приведена дифрактограмма форстеритовой керамики, полученной на основе порошка, синтезированного из ацетата магния и аэросила А-380 при 800 °С, содержащей 5 % по массе добавки CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> и спеченной при 1300 °С (выдержка – 2 ч). В образцах присутствует небольшое количество периклаза и энстатита.

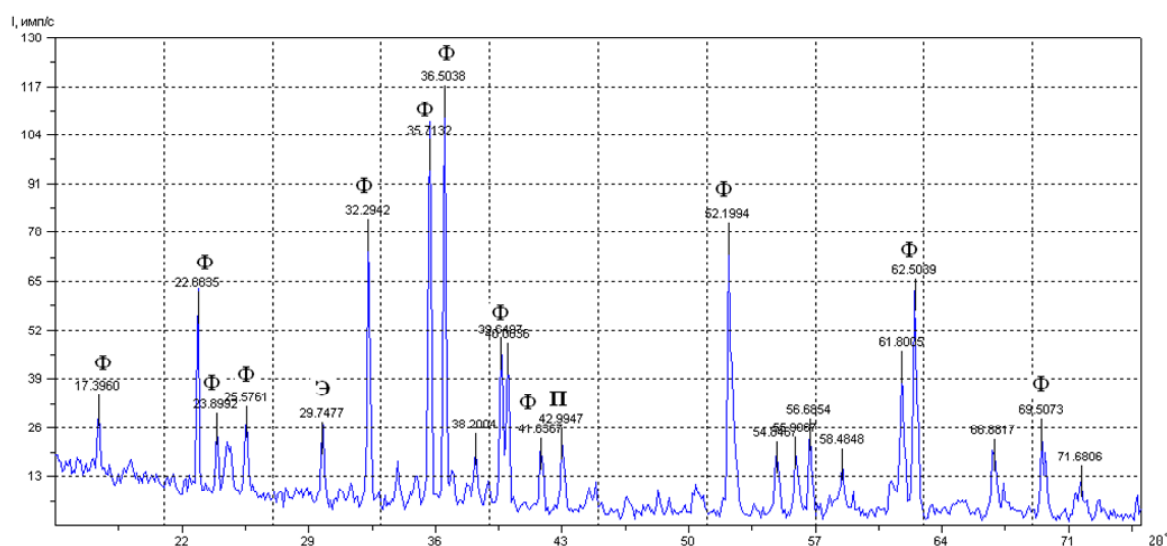


Рис. 3.5. Дифрактограмма форстеритовой керамики на основе порошка из ацетата магния и А-380 (5 % связки, спекание при 1300 °С, 2 ч)

На дифрактограммах всех образцов отсутствуют линии, соответствующие легирующему компоненту – оксиду хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ввиду его незначительного содержания (менее 1 % по массе), а также компонен-

тов добавки для спекания, дифрактограммы которой приведены на рис. 3.6. На дифрактограмме образца добавки для спекания, термообработанного при 1000 °С, присутствуют довольно интенсивные и узкие линии, соответствующие фазам силиката кальция  $\text{CaSiO}_3$  со структурой волластонита и бората кальция  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ .

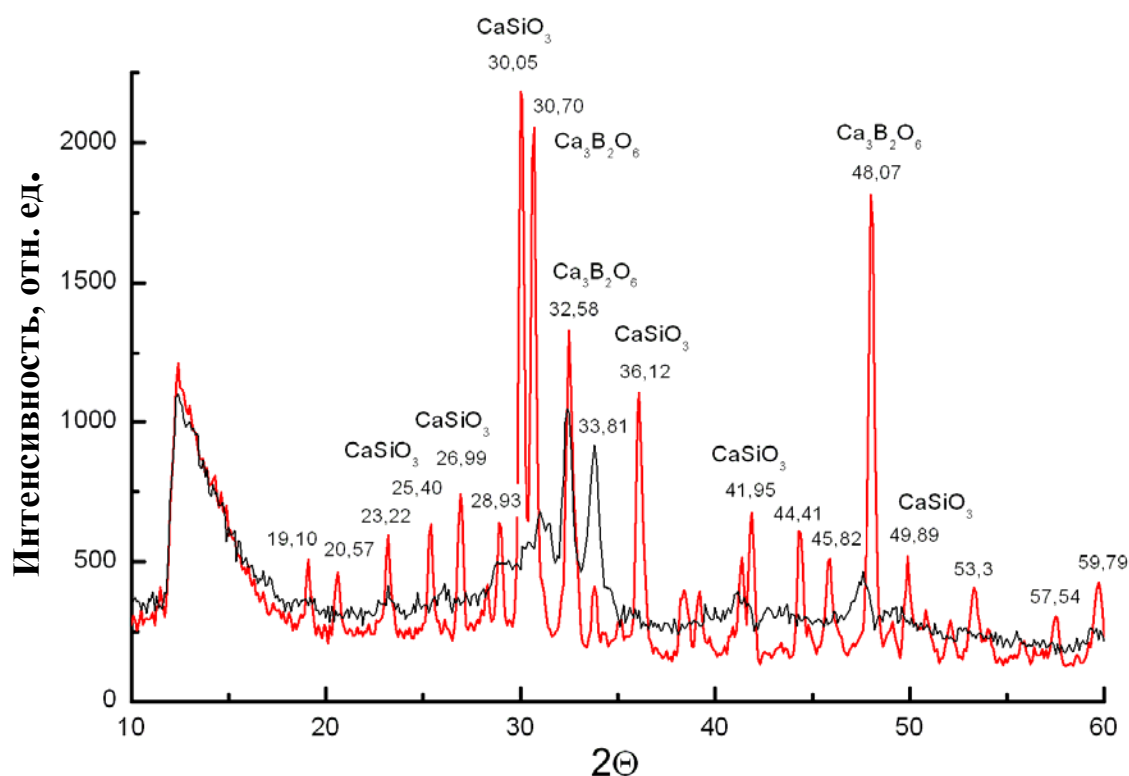


Рис. 3.6. Дифрактограмма добавки для жидкофазного спекания состава  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (отжиг при 600 и 1000 °С):  
— — 600 °С; — — 1000 °С

На рис. 3.7 приведена дифрактограмма форстеритовой керамики, полученной на основе порошка, синтезированного из гидроксида магния и монодисперсного золя при 800 °С, содержащей 5 % по массе добавки  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и спеченной при 1600 °С (выдержка – 2 ч).



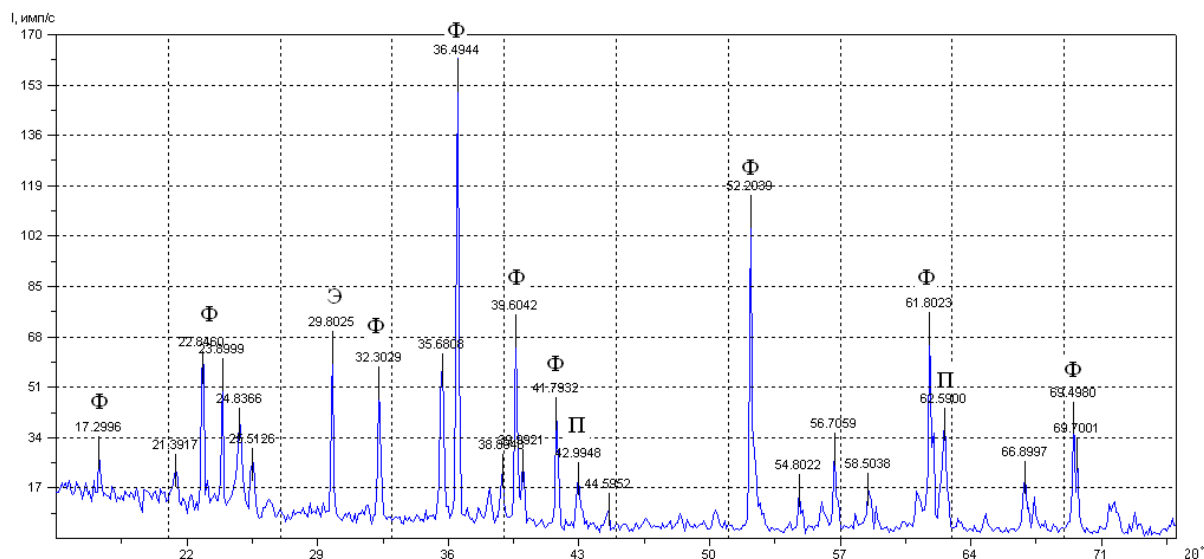
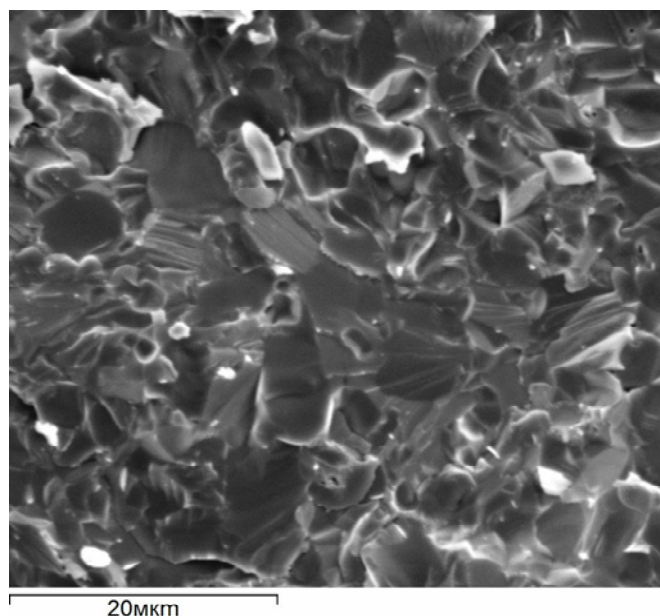


Рис. 3.7. Дифрактограмма форстеритовой керамики на основе порошка из гидроксида магния и монодисперсного золя (спекание при 1600 °С, 2 ч)

На дифрактограмме керамического образца на основе порошка из гидроксида магния интенсивность линий энстатита и периклаза выше, чем для образцов керамики на основе порошков из ацетата магния, несмотря на более высокую температуру спекания образцов. Наличие непрореагировавшего периклаза может быть обусловлено замедлением диффузионных процессов за счет аморфного углерода, образующегося при разложении ПВС и ацетата магния [127], а в случае образцов, получаемых на основе гидроксида магния, по причине нарушения стехиометрии за счет погрешности в определении концентрации монодисперсного золя, подтверждаемого результатами микрорентгеноспектрального анализа.

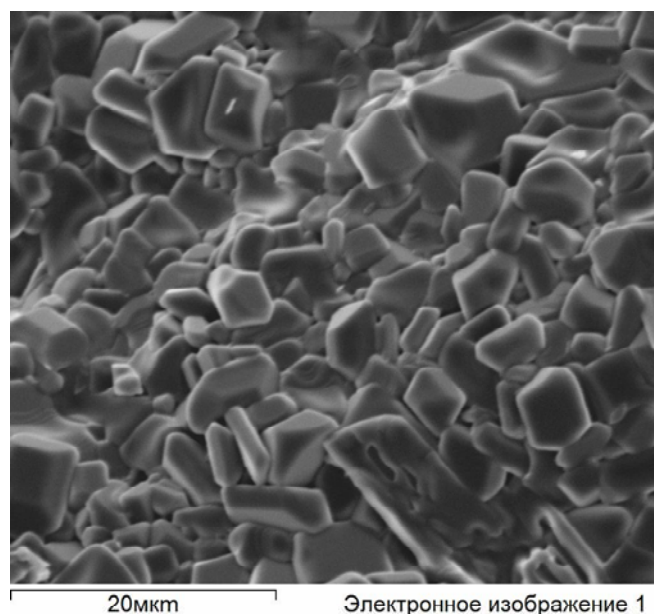
Методом РЭМ исследована структура образцов форстеритовой керамики, полученных из порошков на основе ацетата магния, аэросила А-380, оксида хрома  $\text{CrO}_3$ , а также из порошков на основе гидроксида магния, монодисперсного золя, оксида хрома  $\text{CrO}_3$ .

На рис. 3.8 представлен снимок образца керамики, полученной из порошка на основе ацетата магния и аэросила А-380 с 10%-м содержанием добавки для спекания состава  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Кажущаяся плотность образца равна  $2,74 \text{ г/см}^3$ , а удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составляет  $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изучение РЭМ-изображения скола керамики подтвердило наличие хорошо спеченных агломератов с размерами 3–5 мкм. Однако в объеме образца присутствуют отдельные поры с размерами до 30 мкм.



*Рис. 3.8.* РЭМ-изображение образца форстеритовой керамики из порошка на основе ацетата магния и А-380

На рис. 3.9 представлен снимок образца керамики, полученной на основе порошка из гидроксида магния и монодисперсного золя, с 10%-м содержанием добавки для спекания состава  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Кажущаяся плотность образца равна  $2,54 \text{ г/см}^3$ . Изучение РЭМ-изображения скола керамики выявило наличие спеченных микрокристаллов с размерами от 2 до 10 мкм.



*Рис. 3.9.* РЭМ-изображение образца форстеритовой керамики из порошка на основе гидроксида магния и монодисперсного золя

**Синтез и свойства хромсодержащей муллитовой керамики.** В качестве исходных реагентов для синтеза использовали бёмит ( $\text{AlOOH}$ ), пирогенный кремнезем (аэросил А-380) и аэросил, модифицированный оксидом хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в качестве легирующего компонента. Аэросилы диспергировали в воде при механическом перемешивании и УЗ-активации ( $W = 400 \text{ Вт}$ ,  $F = 22 \text{ кГц}$ ). В полученный золь после нейтрализации  $1 \text{ н NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} = 9$  порциями при перемешивании вводили бёмит ( $\sim 1 \text{ г/мин}$ ) в количестве, рассчитанном исходя из стехиометрической формулы  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . После длительного перемешивания в течение  $1,5 \text{ ч}$  золь нейтрализовали до  $\text{pH} = 3$  концентрированной азотной кислотой. В результате был получен однородный гель, в процессе высушивания которого при температуре  $100 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  сформировался белый ксерогель. Ксерогель растирали в агатовой ступке в среде этилового спирта до состояния однородного мелкодисперсного порошка. Было приготовлено три серии порошков с массовым содержанием модифицированного аэросила  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   $0,01$ ,  $0,04$  и  $0,06 \text{ мас. \%}$  соответственно [126, 132].

Порошки обжигали при температурах  $800$ ,  $900$ ,  $1000$ ,  $1200$  и  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $2$ -х ч. Установлено, что термическая обработка порошков приводит к значительному уменьшению их удельной поверхности. Так, удельная поверхность порошков, термообработанных при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , составляет  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $18 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для исследования процессов образования фаз индивидуальных оксидов и муллита при обжиге золь-гель порошков и спекании керамических образцов проведен РФА.

Анализ рентгенограмм порошков, термообработанных в интервале температур  $800$ – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , показал присутствие исходных компонентов золь-гель порошков (рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Для интервала температур  $1200$ – $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  характерно наличие линий, принадлежащих фазам оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ). Линии, соответствующие фазе муллита, отсутствуют.

Для интенсификации спекания синтезированных золь-гель порошков применяли легкоплавкую добавку для жидкофазного спекания состава  $\text{CaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  с температурой эвтектики  $1118 \text{ }^\circ\text{C}$  (мольное соотношение  $62 \text{ \% CaO} : 14 \text{ \% B}_2\text{O}_3 : 24 \text{ \% SiO}_2$ ), золь-гель методика приготовления подробно изложена выше. Формование керамических заготовок проводили согласно методике получения для форстеритовой керамики, полученной методом жидкофазного спека-

ния. В работе [131] показано, что при введении 5 и 10 мас. % этой добавки в глинозем в виде стекол, сваренных при температуре 1450 °С, можно изготовить керамику с нулевым водопоглощением при температурах 1550 и 1450 °С соответственно.

Все измерения проводили параллельно на пяти образцах. Образцы взвешивали, измеряли их геометрические размеры до и после обжига при заданных температурах, затем рассчитывали усадку, кажущуюся плотность для каждого образца и среднее значение для серии образцов. Результаты измерений, а также состав и условия спекания образцов приведены в табл. 3.6.

Анализ представленных в табл. 3.6 результатов показывает, что наиболее интенсивно спекаются образцы при введении 5 % по массе добавки для спекания состава  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Кажущаяся плотность керамических образцов, полученных при 1450 °С на основе порошков, термообработанных при 800 °С в течение 2-х ч, с 5%-м содержанием добавки для спекания, составляет 1,96 г/см<sup>3</sup>, а удельная поверхность равна 1,2 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 3.6

**Состав и условия спекания керамических образцов муллита**

Номер серии	Температура обжига порошка, °С	Массовое содержание плавня, %	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Усадка, 1/3 ΔV/V, %
1	800	5	1450	2	1,96	10,8
		10	1450	2	1,85	9,4
		20	1450	2	1,63	7,8
2	900	5	1450	2	1,92	10,7
		10	1450	2	1,81	8,9
		20	1450	2	1,69	7,7
3	1000	5	1450	2	1,93	10,7
		10	1450	2	1,72	9,5
		20	1450	2	1,67	9,0
		10	1450	6	1,89	10,6

Методом РФА установлено, что в керамических образцах, полученных при температуре 1450 °С, основной кристаллической фазой является муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), а также присутствуют фазы оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{SiO}_2$  (рис. 3.10).

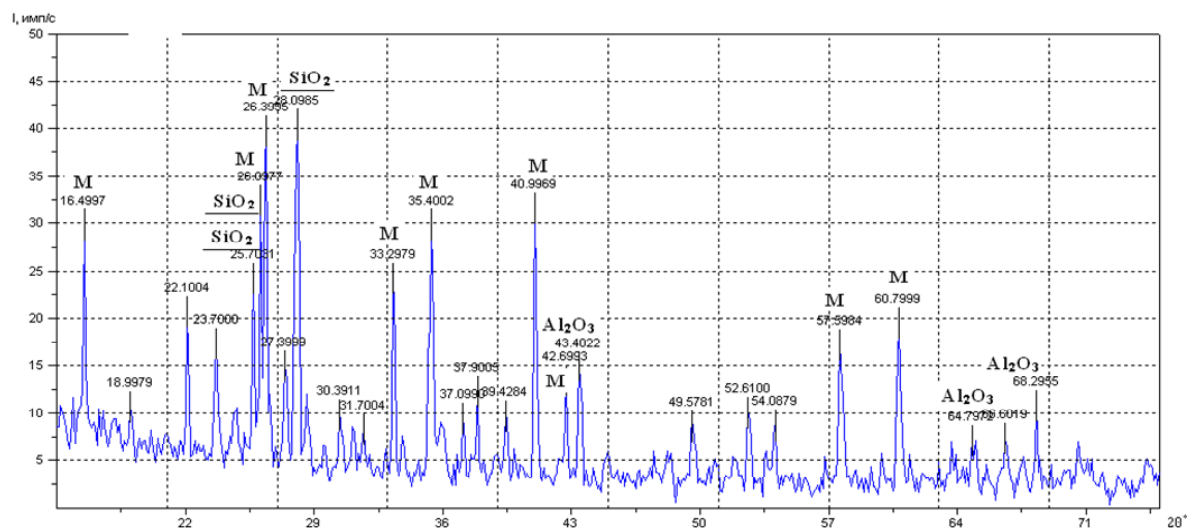


Рис. 3.10. Рентгенограмма муллитовой керамики, 1450 °С

Присутствие фаз оксида алюминия и  $\text{SiO}_2$  свидетельствует о том, что, возможно, процесс образования муллита в данных условиях не завершен. Таким образом, добавка для спекания, вводимая в керамические образцы, находясь при температуре 1450 °С в расплавленном состоянии и обеспечивая максимальный контакт между частицами оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , способствует не только спеканию порошков, но и интенсификации процесса муллитобразования.

На рентгенограммах порошкообразных и керамических образцов отсутствуют линии, соответствующие фазам легирующего компонента – оксида хрома и компонентам добавки для спекания, ввиду их незначительной концентрации.

Таким образом, процесс синтеза ультрадисперсного порошка муллита с применением золь-гель метода из бёмита, пирогенного кремнезема и аэросила, модифицированного оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в интервале температур 1200–1300 °С затруднен. Введение добавки для жидкофазного спекания состава  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в виде золь-гель порошка позволяет не только улучшить спекаемость золь-гель порошков, но и снизить температуру процесса муллитобразования от 1625 до 1450 °С.

### 3.3. Технологические схемы производства форстеритовой и муллитовой керамики

Разработаны технологии и схемы производства хромсодержащей форстеритовой керамики на основе золь-гель порошков силиката магния (рис. 3.11) и хромсодержащей муллитовой керамики с использованием золь-гель порошков силиката алюминия (рис. 3.12) [123, 132].

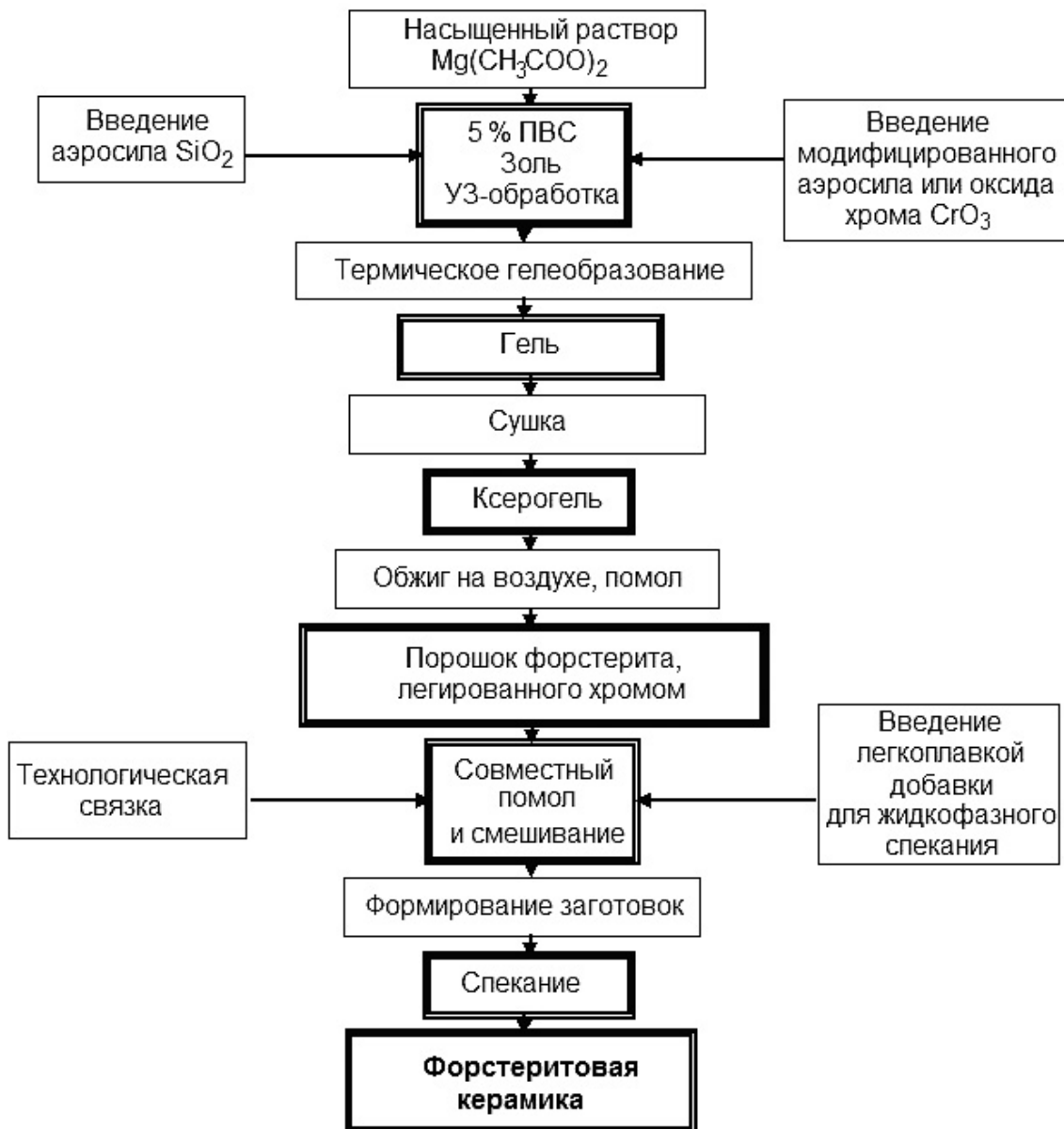


Рис. 3.11. Схема получения хромсодержащей форстеритовой керамики на основе золь-гель порошков  $Mg_2SiO_4 : Cr^{4+}$

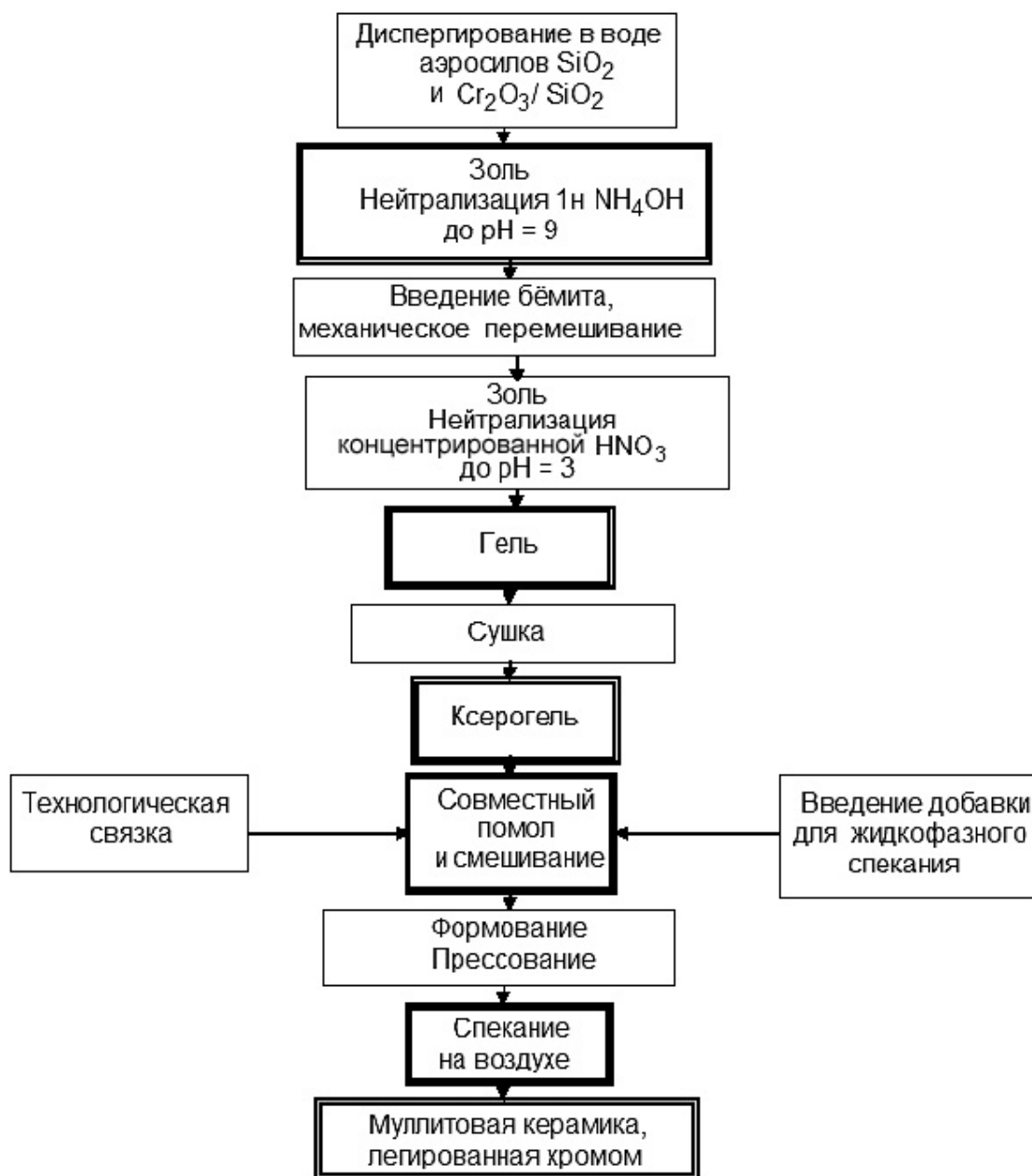


Рис. 3.12. Схема получения хромсодержащей муллитовой керамики с использованием добавки для жидкофазного спекания

В результате исследования спектров люминесценции хромсодержащих образцов форстеритовой керамики ( $\lambda_{\text{возб}} = 280 \text{ нм}$ ), приведенных на рис. 3.13, в сравнении со спектром люминесценции монокристалла  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}^{4+}$ , установлено, что образцы, сформированные с аэросилом, модифицированным наночастицами оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , демонстрируют интенсивную люминесценцию с максимумом в области 900–950 нм (рис. 3.13, *a*). Это свидетельствует о нахождении в составе керамики ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Спектр люминесценции форстерито-

вой керамики, легированной оксидом хрома  $\text{CrO}_3$ , полученной из порошков на основе ацетата магния и аэросила А-380 и спеченной при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, показывает наличие двух максимумов – при 900 и 1150 нм (рис. 3.13, б), что характеризует нахождение в структуре  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ионов  $\text{Cr}^{4+}$ .

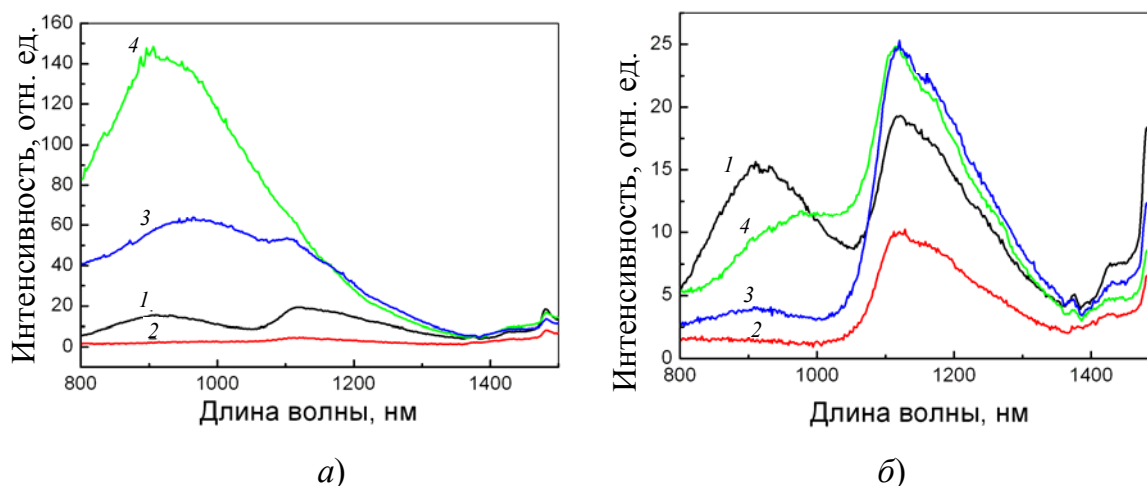


Рис. 3.13. Спектры люминесценции керамики  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}^{3+}$  (а) и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}^{4+}$  (б): 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание при 1000 °С; 3 – спекание при 1300 °С; 4 – спекание при 1400 °С

Установлено, что интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики: наиболее сильное свечение наблюдается для керамических образцов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  обоих типов, обработанных при температурах 1300 и 1400 °С. Однако плечо на 800–1000 нм кривой люминесценции  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}^{4+}$ , отвечающее люминесценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , наименее выражено при температуре 1300 °С, которая является оптимальной для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами  $\text{Cr}^{4+}$  с максимумом излучения в области 1150 нм.

### 3.4. Золь-гель синтез наноструктурированных порошков иттрий алюминиевого граната, легированного ионами редкоземельного элемента

Иттрий-алюминиевые гранаты (ИАГ), допированные ионами РЗЭ, обладающие стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной стойкостью, высокой теплопроводностью в сочетании с низкой электропроводностью, стойкостью к деформации и окисле-



нию, находят самое широкое применение (прежде всего в оптике и лазерной технологии) благодаря их интенсивным люминесцентным свойствам [131].

По спектральным данным желтые люминофоры, применяемые большинством производителей, являются модифицированными вариантами ИАГ, легированного трехвалентным церием. Спектр люминесценции этого люминофора характеризуется максимумом длины волны в диапазоне 530–560 нм и доминантной длиной волны в диапазоне 540–575 нм. Длинноволновое плечо спектра имеет большую протяженность, чем коротковолновое (рис. 3.14) [133–137].

Модифицирование спектра люминесценции ИАГ, показанное на рис. 3.14, осуществляется легированием гадолинием и галлием. При этом добавка гадолиния увеличивает длину волны максимума и доминантную длину волны, а добавка галлия – уменьшает.

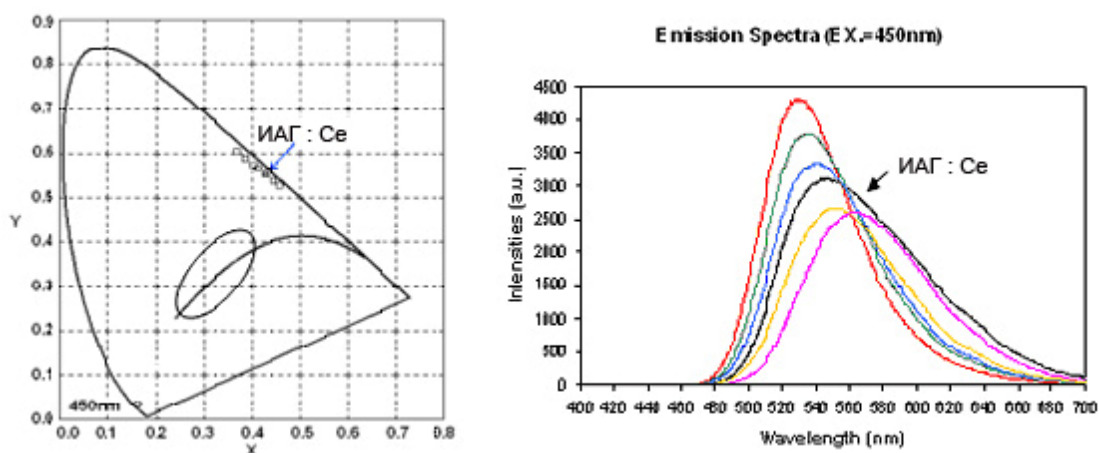


Рис. 3.14. Диаграмма цветности МКО1931 с цветовыми координатами излучения иттрий-алюминиевого граната, а также спектры излучения модифицированного и классического иттрий-алюминиевого граната [133]

Интересны спектральные данные люминофора, применяемого в Cree, Inc. Судя по форме спектра и относительно большой доминантной длине волны (более 575 нм), кроме ИАГ в состав покрытия белого светодиода входит люминофор с красным спектром излучения.

Бласс и Брилл [137] впервые получили и описали люминофор ИАГ : Се (ИАГ : Се) и его спектрально-люминесцентные характеристики.

Методы получения порошкообразного ИАГ : Се включают твердотельную реакцию между оксидами иттрия, алюминия и церия [138–140]; различные варианты соосаждения [141–145], через формирование поли-

мерных сеток [146], а также использование золь-гель процесса [147, 148]. Метод прямой реакции синтеза обычно используют для промышленного производства ИАГ, активированного церием в связи с тем, что с его помощью получают порошок с более высокой интенсивностью люминесценции и эффективностью преобразования синего излучения в желтый свет. Однако для осуществления реакции синтеза ИАГ : Се требуются высокие температуры (выше 1600 °С) и длительное время проведения реакции синтеза (несколько часов). К тому же размеры зерен получаемого порошка превышают несколько десятков микрон и имеют большой разброс по размерам, поэтому для получения коммерческого люминофора требовалось дважды применять механический размол и рассев. Для синтеза высоколюминесцирующего порошка необходимо использовать восстановительную среду либо в виде углеродсодержащих наполнителей (уголь, графит), либо с последующей обработкой в восстановительных или нейтральных средах (формир-газ, аргон).

Методы соосаждения плохо поддаются тиражированию в промышленных масштабах, требуют много последовательных технологических операций, плохо воспроизводимы и экологически небезопасны.

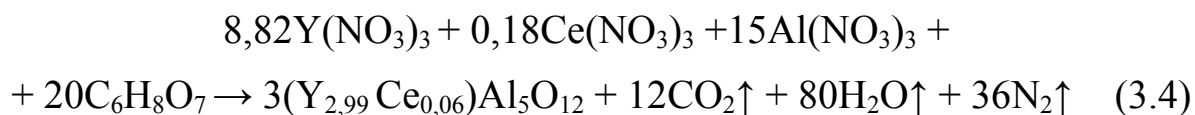
При получении ИАГ : Се методом формирования полимерных сеток, наряду с большой экологической нагрузкой на технологический процесс (при сгорании образуется большое количество продуктов горения), остаточный углерод в структуре граната вызывает ухудшение люминесцентных характеристик.

Одним из интересных, быстро развивающихся и перспективных методов получения ультрадисперсных порошков люминесцирующего ИАГ, легированного ионами церия, является низкотемпературный золь-гель процесс с последующим горением и термообработкой получаемого прекурсора в воздушной среде при температурах, не превышающих 1300 °С [148].

В статьях [149, 150] описан метод синтеза ИАГ : Се с удовлетворительными люминесцентными характеристиками, в котором в качестве исходных материалов были использованы оксид иттрия, азотно-кислые соли алюминия и церия, а в качестве комплексообразователя и горючего – лимонная кислота. Этот метод заключается в том, что оксид иттрия вначале растворяется в концентрированной азотной кислоте (при нагреве до 65 °С) до получения  $Y(NO_3)_3$ . Далее готовится раствор из трех солей: нитрата иттрия, нитрата алюминия и нитрата церия в пропорции, соответствующей формуле  $Y_{3-x}Al_5O_{12} : Ce_x$ . Затем

лимонная кислота ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) растворяется в смеси нитратов в количестве, составляющем 0,5 молей от общего количества ионов металлов. После этого доводится рН до значения 2,0, помещается в емкость с раствором на водяную баню и, при перемешивании, выдерживается в течение 2-х ч. По истечении этого времени в емкости образуется прозрачный гель, который высушивается при температуре 120 °С в течение 12 ч до состояния ярко-желтого ксерогеля.

После этого ксерогель помещается в муфельную печь, где при температуре 240 °С происходит реакция горения в течение 15 мин с образованием рыхлого порошка. При этом соблюдении стехиометрии в результате экзотермической реакции горения между нитратами и лимонной кислотой образуются газообразные продукты:  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ , активированный церием:



После завершения процесса горения порошок подвергается обжигу при температуре 700 °С со скоростью 120 °С и выдерживается при этой температуре около трех с половиной часов. Далее температуру повышают со скоростью около 600 °С/ч и выдерживают при максимальной температуре 1200–1300 °С в течение 5 ч в воздушной атмосфере. По данным РФА, на рентгенограмме линии, соответствующие фазе  $Y_3Al_5O_{12}$ , появляются уже при температуре обжига 800 °С, однако хорошо кристаллизованные частицы формируются при 1200 °С. Размер частиц, по данным РЭМ, при 700 °С составляет 20–30 нм и растет с увеличением температуры, при 1300 °С достигает 200–300 нм.

Частицы плотные, округлой формы, эффективность люминесценции при возбуждении на длине волны 460 нм в значительной степени зависит от температуры прокаливания и достигает максимальных значений при 1200–1300 °С, отличаясь от интенсивности люминесценции порошка, отожженного при 800 °С примерно в 7 раз.

Одним из наиболее перспективных способов получения высококристаллических ультрадисперсных частиц ИАГ является гомогенное осаждение прекурсоров ИАГ в растворе мочевины [ $CO(NH_2)_2$ ] при нагревании [151].

В одной из первых работ [152], в которой ИАГ был синтезирован в растворе мочевины, не удалось получить монодисперсный порошок. В данном случае исходными реагентами служили азотнокислые соли

иттрия и алюминия. Однако продукт получался в виде желеобразного осадка, состоящего из гранул с размерами менее 100 нм. Известно, что существование различных анионов в водном растворе мочевины при гидролизе в значительной степени влияет на структуру и морфологию осадков [153]. Так, прекурсор ИАГ был получен в водном растворе мочевины с добавлением сульфат-ионов, и средний диаметр сферических частиц прекурсора граната составлял около 300 нм [154].

В работе японских ученых [149] подробно исследовано влияние концентрации мочевины, сульфат-ионов и температурных режимов прокаливания осадков на структуру, морфологию и фазовый состав полученных частиц. Предложены также механизмы протекания химических реакций при гидролизе мочевины, осаждении составляющих оксидных фаз граната и термохимические реакции синтеза кубической фазы граната с термической обработкой осадка при температурах до 1200 °С.

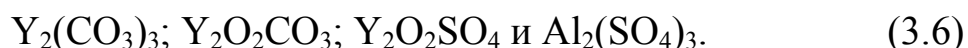
В качестве исходных реагентов в данном исследовании были использованы хлорид иттрия, полученный методом растворения  $Y_2O_3$  (99,9 %) в соляной кислоте, хлорид алюминия  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  и сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$  в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ). Все ингредиенты были смешаны в стехиометрическом соотношении  $[YCl_3] [AlCl_3] [(NH_4)_2SO_4] = 3 : 5 : 5$ . Затем добавляли в раствор мочевины, молярное содержание которой составляло 150 : 1 относительно содержания ионов металлов, т. е. мочевины брали в большом избытке. Общий объем раствора составлял около 300 мл. Далее смесь мочевины и солей выдерживали на водяной бане при температуре 95 °С в течение нескольких часов в условиях насыщенных паров (точка, близкая к точке кипения раствора). При нагреве, примерно через 20 мин, в растворе появлялось мутное образование, значение рН от 4 ед. вначале опускалось до 3 ед., а затем возрастало со временем до 6,5–7 ед. При этом в растворе мочевины происходит химическая реакция гидролиза с образованием углекислого газа и аммиака, являющихся реакцией 1-го порядка:



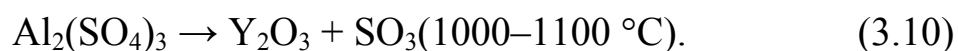
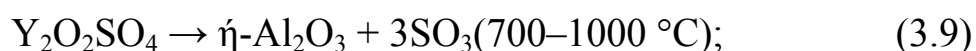
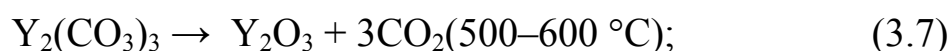
После нескольких часов термообработки раствора на дно сосуда выпадает творожистый осадок, который при охлаждении раствора до комнатной температуры промывают три раза дистиллированной водой с использованием операции центрифугирования. Затем сушат на воздухе при температуре 110 °С в течение 10 ч. После сушки осадок

прокаливают в воздушной среде при температурах 550, 600, 700, 800, 1000, 1100 и 1200 °С со скоростью подъема 10 °С/мин и выдержкой при каждой температуре не менее 3-х ч.

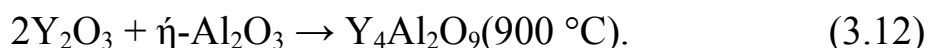
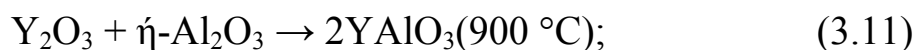
По данным РФА, РЭМ и ДТА/ТГА, на образцах при различных температурах были построены модели формирования прекурсоров ИАГ на последовательных стадиях протекания термохимического процесса и определены химические реакции, приводящие в результате к синтезу частиц ИАГ без дополнительных примесей – промежуточных соединений иттрия и алюминия – гексагонального  $YAlO_3$  (перовскита) и моноклинной фазы  $Y_4Al_2O_9$ . Установлено, что при температурах 110, 550, 600 °С осадки являются рентгеноаморфными, при температурах 700 и 800 °С появляется кристаллическая фаза  $Y_2O_3$  с умеренными рефлексами, при 1000 °С формируются промежуточные фазы перовскита  $YAlO_3$  и гексагональный алюминат иттрия  $Y_4Al_2O_9$ , а после 1100 °С и при 1200 °С в порошкообразном осадке идентифицируется только одна фаза ИАГ  $Y_3Al_5O_{12}$ . Химические реакции, проходящие в растворе мочевины и солей иттрия, аммония и сульфата аммония, весьма сложны. Так, установлено, что после процесса дегидратации при температуре 110 °С в осадке присутствуют следующие фазы:



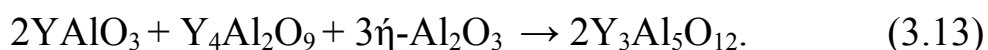
При дальнейшем нагревании эти осадки разлагаются с выделением следующих газообразных продуктов:



При температуре около 900 °С начинается реакция взаимодействия оксидов иттрия и алюминия:



И наконец, монофаза граната  $Y_3Al_5O_{12}$  кристаллизуется при температурах около 1100 °С:



В результате термообработки порошков прекурсора при температуре 1100 °С в течение 3-х ч формируются сферические частицы ИАГ с гладкой поверхностью и средним диаметром около 0,2 мкм.

Известны модификации коллоидно-химических методов соосаждения применительно к получению высокоэффективных люминесцентных порошков ИАГ, активированного ионами церия [155].

Для получения порошков ИАГ : Се были использованы следующие реактивы:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99,9 %) был растворен в азотной кислоте для формирования азотнокислого иттрия. Азотнокислый церий был получен путем растворения  $\text{CeO}_2$  (99,9 %) в азотной кислоте концентрации 1,5 моль/л при перемешивании и нагреве. В раствор было добавлено 5–10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 75 °С. Далее смесь выдерживали при этой температуре до состояния прозрачного раствора.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  был получен путем растворения наногидрата азотнокислого алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в деионизованной воде. Содержание железа и тяжелых металлов (Pb) в растворе соли алюминия было соответственно 0,002 и 0,0005 %. Растворы азотнокислых солей были смешаны между собой в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле  $\text{Y}_{2,9}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0,1}$ , и в эту смесь был добавлен в качестве осадителя бикарбонат аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Смесь постоянно перемешивали до получения объемного осадка. Затем осадок был высушен в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение нескольких часов и подвергнут термообработке при температуре 900 °С на воздухе до получения прекурсора белого цвета. Окончательную операцию прокаливания проводили в муфельной печи при температуре 1400 °С в течение 3-х ч в восстановительной атмосфере до получения порошка ИАГ : Се желтого цвета. Выход продукта после осаждения достигал 99,15 % (в расчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а размер частиц осадка (средний диаметр  $D_{50}$ ) составлял: для осадка – 375,2 нм (100 °С); прекурсора – 289,0 нм (900 °С);  $\text{Y}_{2,9}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  – 2,0 мкм (1400 °С).

Морфология составляющих фазу граната частиц представлена сферическими и слабоагломерированными структурами микронного размера, высокой плотности, с закругленными гладкими поверхностями. Спектрально-люминесцентные характеристики полученных порошков ИАГ : Се микронного размера при возбуждении их излучением с максимумом на 450 нм демонстрируют интенсивную полосу люминесценции с центром на 540 нм (желтая люминесценция) и ин-

тенсивностью, превышающей интенсивность контрольного образца коммерческого люминофора  $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ , полученного методом твердофазной реакции. Яркая желтая люминесценция обусловлена  $5d-4f$  переходом электронов в ионе  $Ce^{3+}$ , замещающем в решетке ИАГ ионы иттрия.

Недостатками процесса синтеза микропорошков ИАГ : Ce в данном случае являются высокая температура финишной обработки ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ), длительность процесса обжига (3 ч) и наличие восстановительной среды при термообработке.

Известны способы синтеза порошков в системе оксидов  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , основанные на принципах формирования микроэмульсий, аэрозолей, метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, гидротермальных процессах [156]. Наибольшее распространение получил метод химического соосаждения смеси гидроксидов алюминия и иттрия с последующей термообработкой [157]. В качестве осадителя применяются следующие реагенты: щавелевая кислота, лимонная кислота, карбонат аммония, мочевины [158], гексаметилен-тетрамин (ГМТА), триэтиламин [159].

Для получения наночастиц с хорошо сформированной кристаллической структурой в условиях снижения температуры обжига до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  необходимо использовать методы осаждения в среде органических аминов. Для дезагломерирования высокоактивных тонких порошков применяли спирты (этанол, изопропанол) [160], а также гексаметилдисилазан (ГМДС) [159]. Введение в состав формируемого оксидного порошка расчетного количества ГМДС позволяет получить слабоагломерированные порошки ИАГ с размерами частиц 30–40 нм.

Таким образом, из рассмотрения обзора можно сделать заключение, что наиболее технологичными и пригодными к коммерческому использованию способами получения наноструктурированных порошков легированного ИАГ являются термохимические методы разложения гелеобразных, аморфных продуктов, с последующим прокаливанием формируемых прекурсоров в окислительных, восстановительных средах [156].

Так, в патенте США [158] представлен процесс получения порошка ИАГ с использованием гидролизованного раствора ПВС. Гидролизированный раствор ПВС был получен путем длительного перемешивания твердого ПВС в дистиллированной воде при температуре  $68\text{ }^\circ\text{C}$ . Количество ПВС в смеси с нитратами алюминия и иттрия было рассчитано таким образом, что мольное отношение катионов

металлов было в четыре раза больше, чем отрицательно заряженных функциональных групп гидратированного ПВС. Смесь азотнокислых солей и ПВА в растворе затем была нагрета до испарения растворителей на горячей плите, после чего в сосуде сформировался аэрогель светло-коричневого цвета. Во время перехода раствора в гель не было замечено образования осадка. Этот твердый гель был размолот в ступке и прокален на воздухе при температуре от 900 до 1100 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. В результате получен агломерированный порошок ИАГ с размерами агломератов 10–20 мкм, состоящих из первичных частиц размером 50–100 нм.

Недостатками этого способа являются сложность получения гидролизованного раствора ПВС и необходимость точного дозирования отношения количества катионов, составляющих смесь азотнокислых солей, и отрицательно заряженных функциональных групп ПВС, а также длительность процесса получения порошкообразного продукта.

В статье [161] описан процесс синтеза порошка иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) через формирование полимеризованного органико-неорганического комплекса полимера с длинной цепью – поливинилового спирта ( $-[CH_2-CHON]-n$ , или ПВС) или полиэтиленгликоля ( $H[O-CH_2-CH_2]nOH$ , или ПЭГ) с азотнокислыми солями иттрия и алюминия. Прокаливание этого комплекса при температурах 900–1000 °С привело к получению смеси очень пористых и негомогенных порошков.

В статье [162] приводится схема синтеза порошка ИАГ по типу «золь-гель-горение-прокаливание» с использованием смеси нитратов иттрия и алюминия, а также лимонной кислоты. При их смешивании образуется гель, который разлагается, начиная с температуры 600 °С, и кристаллизуется, начиная с 800 °С с образованием гексагональной фазы перовскита  $YAlO_3$ , которая полностью трансформируется в кубическую фазу граната  $Y_3Al_5O_{12}$  при температуре 1000 °С и выше (900 °С – 6 ч, 1000 °С – 2 ч или более). Размол полученного порошка в атриторе в течение 2-х ч приводит к получению продукта с размером частиц 0,55 мкм. Недостатками процесса являются необходимость длительного размола получаемого спека в атриторе и невозможность получения порошка ИАГ нанометрового размера.

В патенте США [163] описан способ получения порошка ИАГ, нелегированного и легированного примесями – ионами РЗЭ, методом термохимической реакции горения, с размерами частиц от 30 до 60 нм.



В качестве исходных компонентов используются азотнокислые соли алюминия и иттрия в смеси с окисляющим и восстанавливающим реагентами. Процесс приготовления порошка заключается в следующем. Азотнокислые соли алюминия и иттрия растворяют в дистиллированной воде, в мольном отношении алюминия и иттрия, равном 3 : 5, добавляют к этой смеси окисляющий агент (нитрат аммония) и восстанавливающий агент (аланин), в соотношении 1,4–1,5 к соли иттрия, затем нагревают смесь до температуры 200–220 °С, при которой смесь загорается. Полученный порошок размалывают в планетарной мельнице и прокаливают при температуре 800–1000 °С на воздухе в течение времени, необходимого для формирования кубической фазы ИАГ.

Этот процесс имеет ряд недостатков: точное дозирование компонентов (окислителя и восстановителя) для поддержания реакции горения; применение достаточно высокой температуры для запуска реакции горения на первой стадии (200–220 °С); значительная длительность всего процесса получения наноразмерного порошка ИАГ, связанного с процессом испарения воды до начала протекания реакции горения и размолотом продукта реакции горения. Еще одним неблагоприятным фактором является опасность возникновения экзотермической реакции взрывного типа в связи с применением нитрата аммония (селитры).

Классический способ синтеза монокристаллов – метод Чохральского – требует очень высоких температур и сложного аппаратного оформления [164, 165], поэтому в современном оптическом материаловедении предпочитают в качестве рабочего материала использовать поликристаллическую керамику, в том числе и на основе ИАГ. Вместе с тем лучшие образцы такой керамики превосходят монокристаллы как по прочности, так и по оптическим свойствам [166]. В качестве исходных материалов применяют нано(ультра)дисперсные порошки ИАГ, активированные РЗЭ. Твердофазный синтез порошков ИАГ из оксидов требует высоких температур (> 1600 °С) [155, 157]. Широко применяются растворные методы, такие как гидротермальный [167], метод горения [168, 169], соосаждение [141, 170], золь-гель метод [171, 172], в процессе синтеза используются сонохимия и микроволновое излучение [173].

В большинстве современных технологий создания белых светодиодов компаунд, состоящий из желтого люминофора, органической основы и стабилизирующих добавок, наносят на поверхность чипа InGaN – полупроводниковой структуры, обеспечивающей синее излучение. Име-

ются также технологии создания удаленных фотопреобразователей, изготавливаемых в виде люминофорного покрытия на прозрачной полимерной или стеклянной подложке, а также в виде полупрозрачной керамической пластины. Основой всех этих вариантов являются микроразмерные и наноструктурированные порошкообразные люминофоры на основе ИАГ, легированного ионами РЗЭ (Ce, La, Gd).

Для выбора методики синтеза кристаллической матрицы люминофора было апробировано три варианта получения ультрадисперсных порошков ИАГ (нелегированного): осаждение в среде аммиака, золь-гель процесс, термохимический синтез (горение) (табл. 3.7).

Таблица 3.7

**Варианты синтеза порошков иттрий-алюминиевого граната**

Способ синтеза порошка	Исходные реагенты	Температура термообработки, °С	Параметры порошка $D_{cp}, S_{уд}$	Примечание
Прямой синтез из оксидов	$Y_2O_3, Al_2O_3$	1500–1600 °С	10–30 мкм, 0,2–0,5 м <sup>2</sup> /г	Литературные данные [169, 171]. (Приводится для сравнения)
Осаждение в среде аммиака	$Y(NO_3)_3, Al(NO_3)_3, NH_4OH$	1300 °С	0,5–2,0 мкм, 0,05–0,1 м <sup>2</sup> /г	Пластинчатые частицы микроразмеров, наличие других фаз, высокие температуры синтеза
Золь-гель процесс	$Y(NO_3)_3, Al(NO_3)_3, NH_4OH, (CH_3)_6N_4$	1200 °С	Агломераты 5–10 мкм, наночастицы 20–50 нм, 2,0–8,3 м <sup>2</sup> /г	Сильная агломерация наночастиц, требуется размол порошка
Термохимический синтез (горение)	$Y(NO_3)_3, Al(NO_3)_3, (CH_3)_6N_4$	1100 °С	Агломераты 10–50 мкм, наночастицы 40–120 нм, 5,5–43,8 м <sup>2</sup> /г	Слабая агломерация наночастиц, легко диспергируются в гидрофобных и гидрофильных средах

Апробированная нами схема получения порошков ИАГ с использованием коллоидно-химического метода соосаждения гидроксидов аммиаком с последующими операциями отмывки, сушки и прокаливания прекурсора (рис. 3.15) включает в себя операции приготовления

смеси нитратов иттрия, алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле ИАГ  $Y_3Al_5O_{12}$ , и добавление горячего раствора солей в 20%-й раствор аммиака ( $NH_4OH$ ). Полученный творожистый осадок многократно промывается дистиллированной водой (не менее 7 раз) для удаления ионов аммония, азотнокислых остатков, затем помещается в сушильный шкаф на 4 ч ( $T = 80^\circ C$ ), где он превращается в сухой твердый порошок. После этого порошок растирается в ступке и подвергается заключительной термообработке при температурах  $1100\text{--}1300^\circ C$  на воздухе в муфельной печи в течение 3–4-х ч. Размеры частиц полученного порошка, по данным РЭМ, составляют от 0,5 до 2,0 мкм, порошки состоят из частично сросшихся пластинчатых кристаллов толщиной 0,1–0,5 мкм (рис. 3.16).

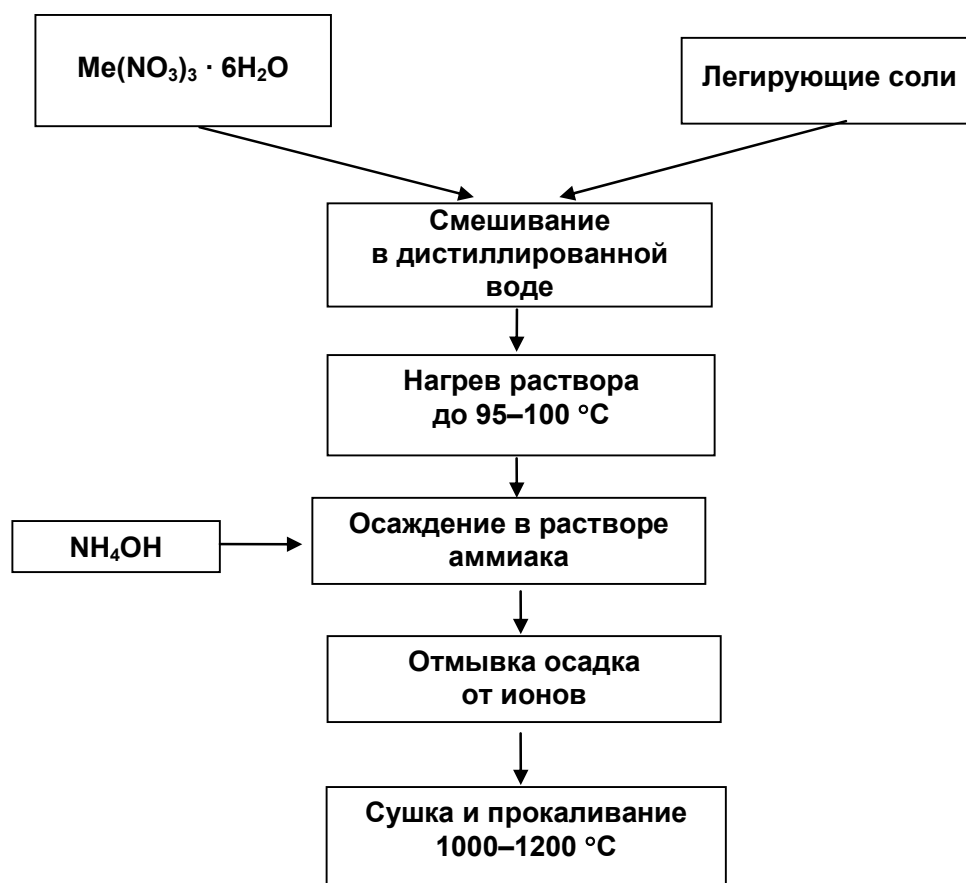


Рис. 3.15. Общая схема синтеза оксидных порошков методом соосаждения из горячих растворов

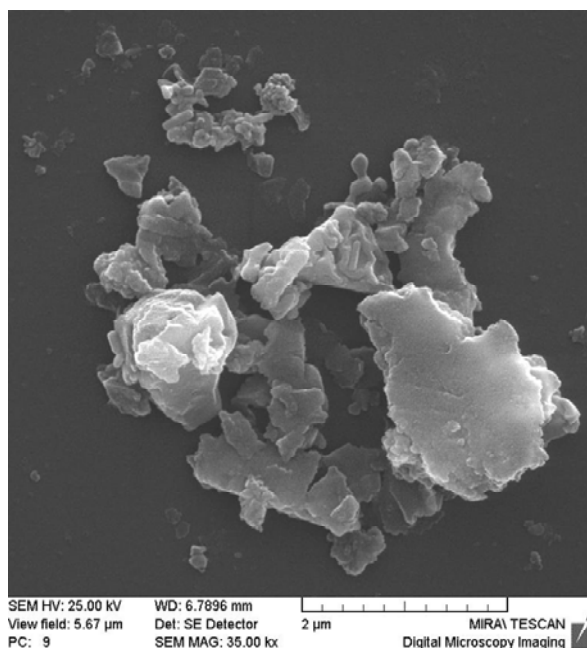


Рис. 3.16. РЭМ-изображение частиц граната, полученных методом соосаждения из горячих растворов

В связи с тем, что в результате соосаждения гидроксидов соответствующих солей формируются друзы сросшихся пластинчатых микрочастиц с поперечными размерами от 0,5 до 2,0 мкм и толщиной 0,1–0,5 мкм, а также высоких температур обжига (до 1300 °С), данный вариант получения ультрадисперсного порошка на основе граната требует дополнительных технологических операций по их разделению, поэтому в настоящей монографии не рассматривается.

Предложенная нами [25, 174, 175] новая схема (рис. 3.17) получения легированных порошков граната путем соосаждения гидроксидов соответствующих ионов с последующим золь-гель процессом (далее – золь-гель метод) включает в себя операции приготовления смеси нитратов иттрия, алюминия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) стехиометрической формуле ИАГ, и добавление смеси 20%-го раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и гексаметилентетрамина  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Для интенсификации перемешивания и получения устойчивого однородного золя использовали одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое перемешивание (44 кГц, 2 ч). Полученный золь помещали в сушильный шкаф на 4 ч ( $T = 80^\circ\text{C}$ ), где он медленно превращался в гель и далее – в твердый порошок. После этого порошок растирался в агатовой ступке. Затем следовали вторая термообработка в сушильном шкафу с принудительным обду-

вом при температуре 100 °С (2 ч), прокаливание при 450 °С для полного удаления азотнокислых остатков и ионов аммония и заключительная термообработка при температурах 1000–1300 °С на воздухе в муфельной печи в течение 3–4-х ч. Размеры агломератов полученного порошка, по данным РЭМ, составляют от 20 до 200 нм, прокаленные порошки состоят из сросшихся сферолитных кристаллов со средними размерами 30–80 нм.

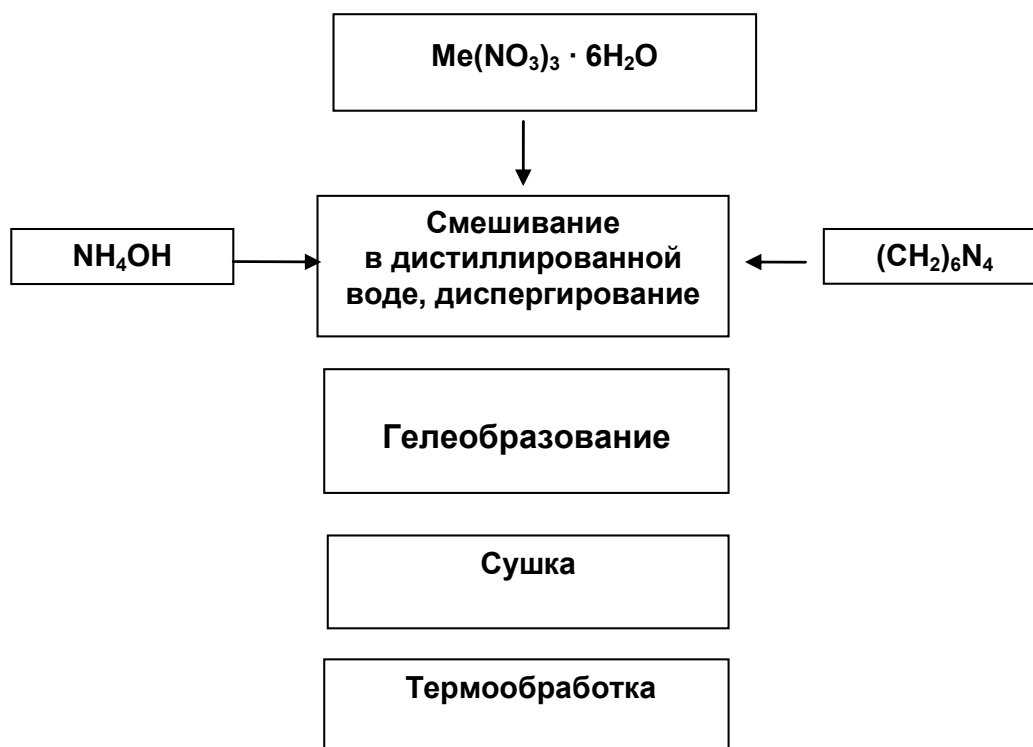


Рис. 3.17. Общая схема синтеза оксидных порошков методом соосаждения с последующим золь-гель процессом

Для получения легированного ионами церия люминесцентного порошка ИАГ в коллоидную систему вводится расчетное количество твердой соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Особенность процесса синтеза порошка ИАГ : Се, легированного дополнительно ионами кремния, состоит во введении в систему ТЭОС. В условиях ограниченного количества воды, присутствующей в прекурсор порошка ИАГ, его гидролитическая поликонденсация под действием аммиака приводит к образованию линейных (циклических) олигосилоксанов [63], равномерно распределенных по массе образца. При этом удаление воды, очевидно, препятствует агломерации частиц граната. Как показали эксперименты, 30 мл ТЭОС является оптималь-

ным количеством для обработки 35 г порошка ИАГ. Меньшего количества не хватает для полного смачивания частиц, а большее количество испаряется (разлагается) при термообработке. При последующем нагревании порошка прекурсора ИАГ до 1000 °С после испарения образовавшегося спирта при 100 °С и избытка ТЭОС при 200 °С происходит термическое разложение олигосилоксанов с выделением углеводородных производных, создающих слабовосстановительную среду, способствующую улучшению люминесцентных характеристик ИАГ : Се.

Рентгенограмма порошка ИАГ приведена на рис. 3.18. По данным РФА, установлено [176], что основной фазой продукта, полученного осаждением в аммиаке и ГМТА с последующей термообработкой при 1000–1300 °С, является гранат состава  $Y_3Al_5O_{12}$ , в то время как для осадка, полученного путем взаимодействия с этилендиамином (ЭД), характерно наличие свободных оксидов алюминия и иттрия. Такое различие в составе порошков можно, вероятно, объяснить тем, что ГМТА представляет собой более «мягкий» осадитель, чем ЭД.

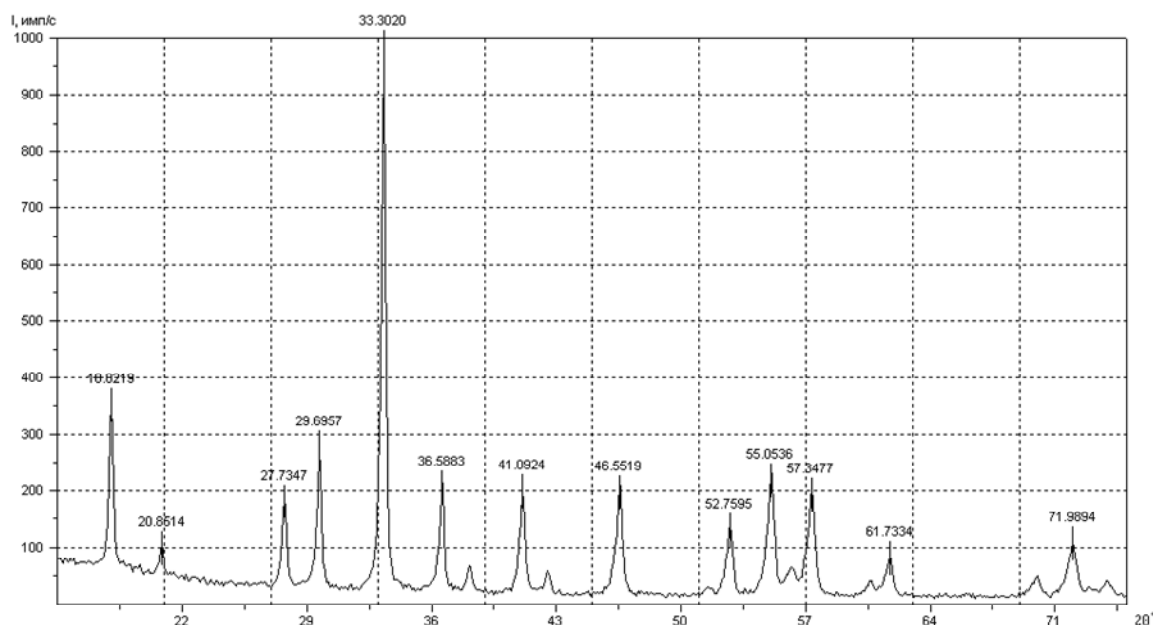


Рис. 3.18. Дифрактограмма иттрий-алюминиевого граната, полученного методом соосаждения в растворе аммиака и ГМТА

Электронная микрофотография, представленная на рис. 3.19, демонстрирует образование плотных ассоциатов наноразмерных частиц, имеющих форму, близкую к сферической.

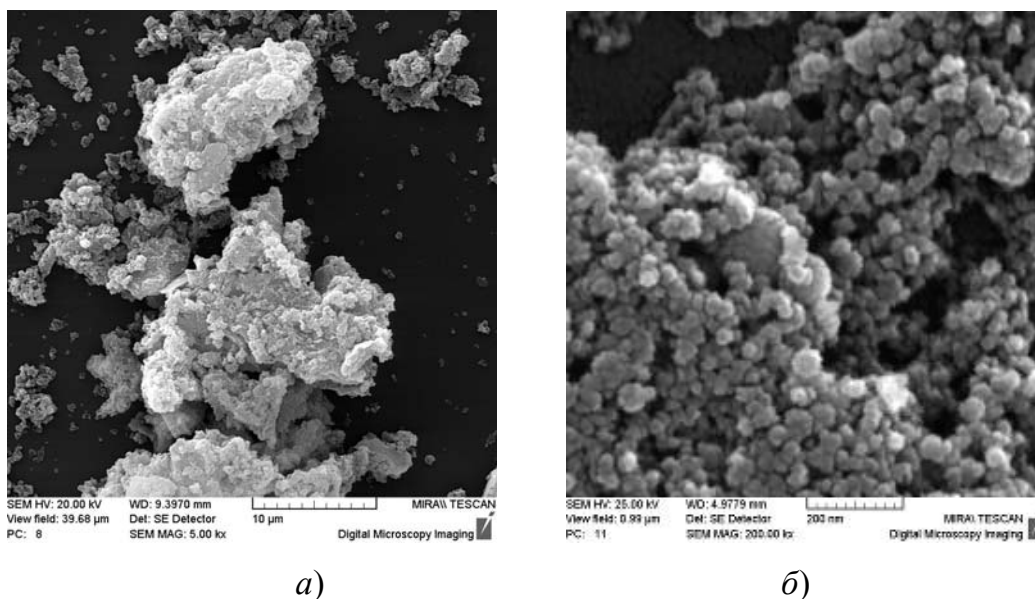


Рис. 3.19. РЭМ-изображение порошка иттрий-алюминиевого граната, полученного золь-гель методом (а) и методом горения (б)

Изучены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полученного порошка, активированного ИАГ (рис. 3.20) [177]. Видно, что при возбуждении синим светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$ ) образец на основе ИАГ :  $\text{Ce}^{3+}$  люминесцирует в диапазоне 470–700 нм (т. е. в диапазоне видимого света со сдвигом в более «теплую» область).

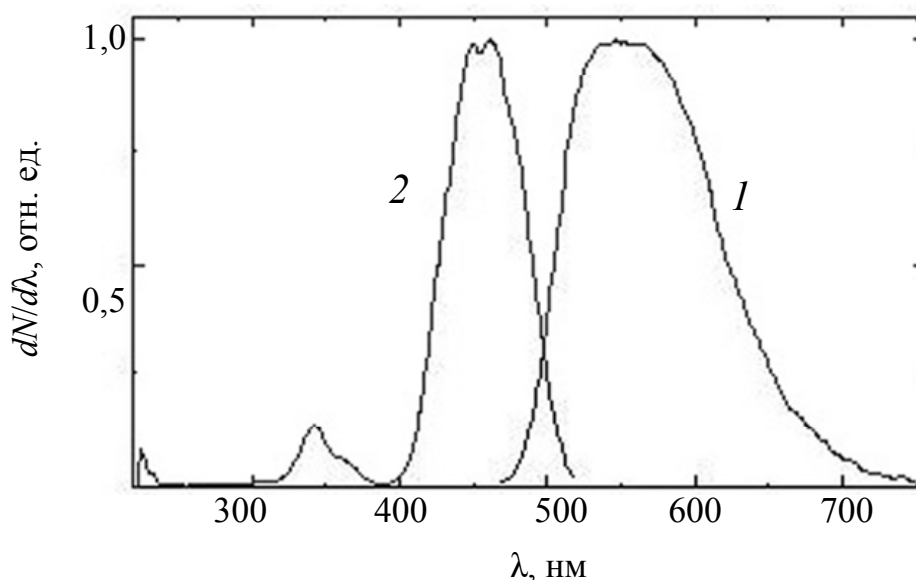


Рис. 3.20. Корректированные спектры люминесценции (1) и ее возбуждения (2) для люминофора на основе ИАГ :  $\text{Ce}^{3+}$ , полученного золь-гель методом

Ион  $\text{Ce}^{3+}$  замещает часть ионов  $\text{Y}^{3+}$  в подрешетке граната, обеспечивая излучение в желтой области спектра, причем энергия возбуждения поглощается непосредственно ионом активатора  $\text{Ce}^{3+}$  в области наиболее длинноволновой полосы поглощения. Полоса возбуждения от 400 до 500 нм является самой интенсивной в спектре возбуждения люминофора ИАГ : Се и, по сути, основной для использования синего излучения InGaN кристалла, полоса излучения которого находится в диапазоне 400–480 нм. В спектре люминесценции ИАГ :  $\text{Ce}^{3+}$  полоса излучения расположена между 500 и 720 нм и соответствует яркому желтому излучению, что вместе с синим излучением светодиода создает ощущение белого света (квазибелое излучение).

С целью изучения влияния термообработки порошков ИАГ, легированного церием в различных газовых средах (в воздушной атмосфере и в среде аргона), на интенсивность люминесценции были проведены эксперименты по обжигу при температурах 1000–1200 °С порошкообразных материалов, полученных методами соосаждения (микро) и горения (нано) [178]. Показано, что обработка порошка ИАГ :  $\text{Ce}^{3+}$  в аргоне приводит к увеличению интенсивности люминесценции примерно в 8 раз. Связано это, по-видимому, с упорядочением кристаллической структуры и увеличением доли ионов трехзарядного церия в подрешетке оксида иттрия, а церий (3+) является ответственным за желто-зеленую люминесценцию в интервале 530–590 нм. Кроме того, при обработке в аргоне отмечается сдвиг правого плеча кривой люминесценции в «красную» область спектра.

Таким образом, разработана новая методика получения наноструктурированных порошков ИАГ без примеси других фаз из соответствующих азотнокислых солей в системе  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$  : Се, основанная на комбинации процессов соосаждения и золь-гель синтеза. Полученный материал обладает интенсивной люминесценцией и может быть использован для преобразования коротковолнового излучения синих светодиодов в белый свет [179].

Второй вариант синтеза наноструктурированных порошков граната, легированного ионами церия [180, 181], разработанный нами и осуществляемый в последовательности «золь-гель-горение», заключается в смешивании расчетных количеств  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , органического соединения-горючего, добавлении дистиллированной воды, перемешивании ингредиентов и введении раствора ГМТА до состояния однородного геля. Далее следует термическая обработка геля в сушильном шкафу при температуре 75–85 °С в течение 30–45 мин или микроволновой печи



в течение 10–15 мин. В ряду предложенных в качестве горючего многоосновных спиртов (глицерин, сорбит) и углеводов (глюкоза, фруктоза, сахароза) при использовании фруктозы и сахарозы формируются порошки с наименьшими размерами и самой низкой насыпной плотностью, поэтому в качестве основных видов горючего в процессе синтеза наноструктурированного порошка ИАГ : Се выбраны фруктоза и сахароза.

Под воздействием тепловой или микроволновой энергии быстро испаряется вода [180], влажный гель превращается в сухой гель и между компонентами смеси происходит бурная химическая реакция – горение (технологическая схема процесса синтеза приведена на рис. 3.21).

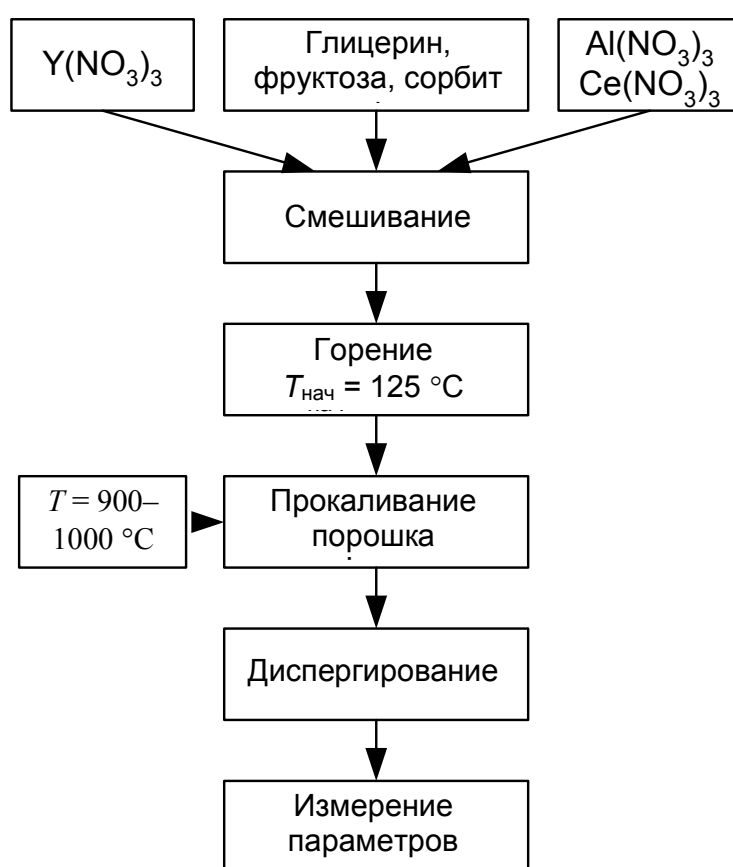


Рис. 3.21. Схема получения наноструктурированного порошка ИАГ : Се методом золь-гель горения

Однородность формирования геля, ускорение химической реакции синтеза достигается за счет использования в смеси гексаметилен-тетрамина, который при горении выделяет большое количество тепла, причем все продукты горения газообразны:



В результате реакции горения формируется объемный рыхлый порошок прекурсора – аэрогель с насыпной плотностью 6–25 г/л. Полученный аэрогель легко диспергируется механическим путем и подвергается термообработке в муфельной печи при температурах 700–1200 °С со скоростью 20°/мин. После термообработки уже при 1000 °С формируется наноструктурированный порошок ИАГ, легированный ионами церия, с химической формулой  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0,02–0,06$ ), ярко-желтого цвета, с насыпной плотностью  $\rho = 12–50$  г/л. Рентгенограмма порошка ИАГ приведена на рис. 3.22. По данным РФА установлено, что основной фазой продукта, полученного горением в среде сахарозы с ГМТА с последующей термообработкой при 1200 °С, является гранат состава  $Y_3Al_5O_{12}$  без примеси других фаз.

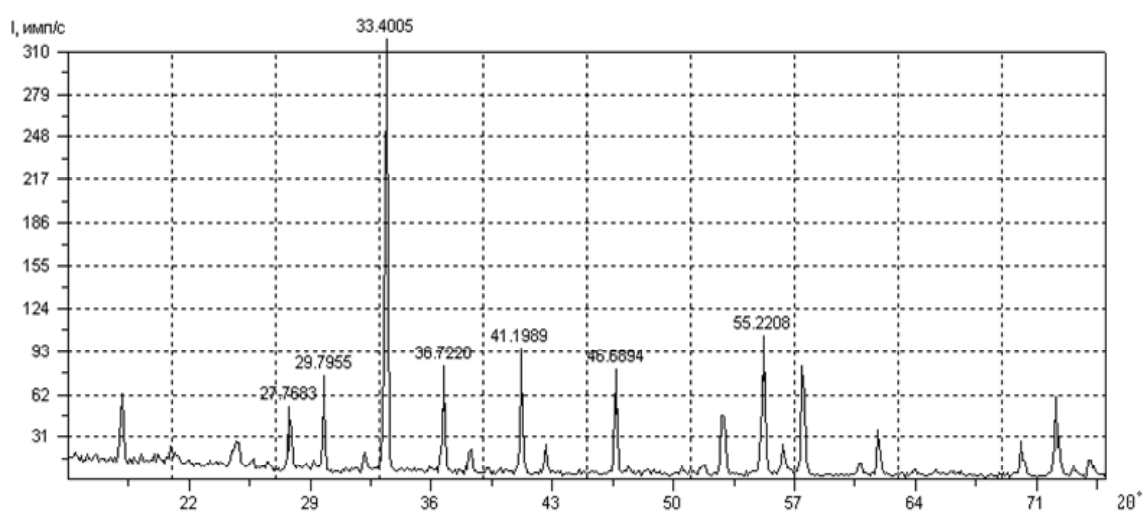


Рис. 3.22. Дифрактограмма порошка, полученного термохимическим способом (горением) ( $T_{обр} = 1200$  °С)

Изучение ИК-спектров наноструктурированных порошков ИАГ : Се, полученных разными способами, показало идентичность их химического состава, однако выявило наличие в порошках, полученных методом горения, повышенного содержания связанной воды, а также дополнительного пика в области  $2200\text{ см}^{-1}$ , связанного, по-видимому, с присутствием остаточного углерода в составе агломератов (рис. 3.23). Однако длительное прокаливание порошков при температуре 1100 °С (3–4 ч) в воздушной среде приводит к исчезновению пика, связанного с углеродными остатками, и демонстрирует значительное уменьшение содержания гидроксидных групп.

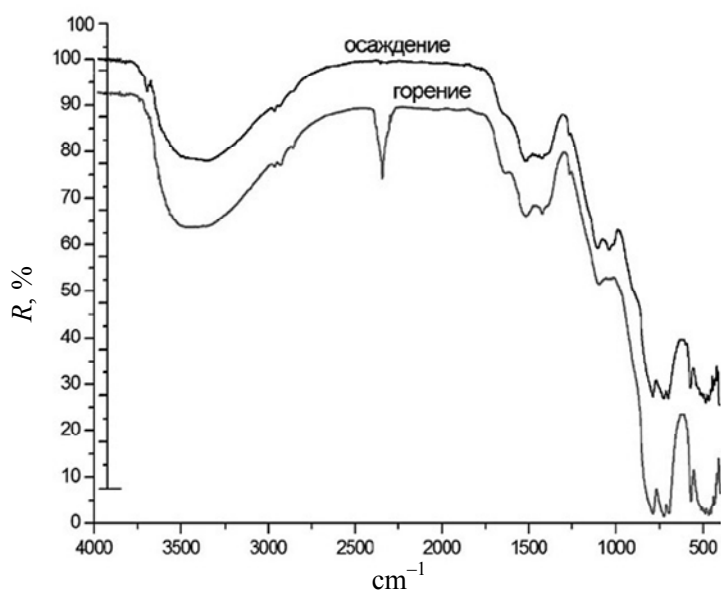


Рис. 3.23. ИК-спектры порошкообразных образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, полученных различными способами

Для солегирования граната ионами марганца в систему вводят расчетное количество азотнокислого марганца, а солегирование ионами кремния осуществляется путем добавления в смесь тетраэтоксисилана (ТЭОС) в необходимых количествах [182].

Таким образом, разработанная нами методика термохимического синтеза по цепочке «золь-гель–горение–прокаливание прекурсора» является более простой, чем в существующих вариантах синтеза наноструктурированных частиц ИАГ, легированного РЗЭ, и допускает использование широко распространенных и недорогих веществ, таких как глюкоза, фруктоза и сахароза, а в качестве дополнительного горючего, интенсифицирующего процесс горения, используется доступное химическое вещество – гексаметилентетрамин (уротропин, сухой спирт). Кроме того, разработанный процесс синтеза требует уменьшенного времени (длительности) его осуществления, а также более низкой температуры этапа формирования прекурсора (предшественника граната) при производстве наноструктурированного порошка ИАГ (125 °С в сушильном шкафу); также имеется возможность применения СВЧ-энергии (бытовые микроволновые печи мощностью 700–800 Вт) при одновременном повышении безопасности процесса (отсутствие таких взрывоопасных горючих, как селитра), существенным является также повышение диспергируемости порошка (уменьшение слипаемости) по сравнению с порошками, получаемыми с другими видами горючего.

### 3.5. Технологические схемы производства иттрий-алюминиевого граната, легированного церием

На основании изучения методики синтеза порошков ИАГ : Се разработана технологическая схема получения наноструктурированных люминесцентных порошков с использованием золь-гель процесса (рис. 3.24). Последовательность операций включает в себя этапы приготовления смеси нитратов иттрия, алюминия и церия в соотношении, соответствующем (в пересчете на оксиды) формуле легированного церием ИАГ с химической формулой  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0,02-0,06$ ), и добавление смеси 20%-го раствора  $NH_4OH$  и 5 мас. %  $(CH_2)_6N_4$ . Для интенсификации перемешивания и получения устойчивого однородного золя использовали одновременно механическое (мешалка) и ультразвуковое перемешивание (44 кГц, 2 ч). Полученный золь помещали в сушильный шкаф на 4 ч ( $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ), где он медленно превращался в гель и далее – в твердый порошок. После этого порошок диспергировался в планетарной мельнице. Затем следовала вторая термообработка в сушильном шкафу с принудительным обдувом при температуре  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (2 ч), прокаливание при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  для полного удаления азотнокислых остатков и ионов аммония и заключительная термообработка при температурах  $1000-1300\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в муфельной печи в течение 3–4-х ч.

Технологическая схема получения наноструктурированных порошков граната, легированного ионами церия, осуществляемая в последовательности «золь-гель–горение–термообработка прекурсора», в соответствии с методикой синтеза [175] заключается в смешивании 1М раствора исходных соединений  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , в стехиометрическом соотношении, соответствующем химической формуле граната  $Y_3Al_5O_{12}$ , и добавлении  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в необходимой пропорции, введении органического соединения-горючего (фруктозы или сахарозы), добавлении дистиллированной воды, тщательном перемешивании ингредиентов, введении твердого порошка ГМТА  $(CH_2)_6N_4$  в количестве 7–8 % от общей массы солей и тщательной гомогенизации смеси до состояния однородного геля. Далее следует термическая обработка геля в сушильном шкафу в течение 30–45 мин или микроволновой печи в течение 10–15 мин.

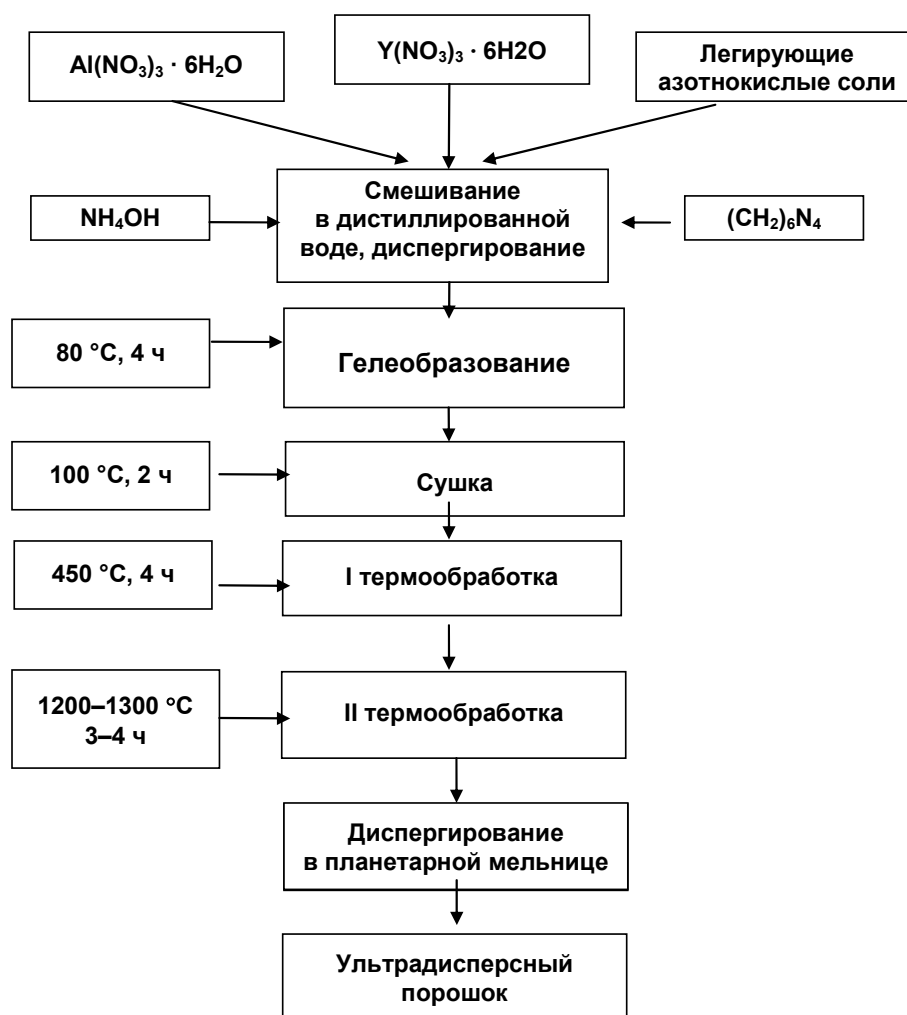


Рис. 3.24. Технологическая схема получения наноструктурированных люминесцентных порошков ИАГ : Се с использованием золь-гель процесса

Под воздействием тепловой или микроволновой энергии быстро испаряется вода, влажный гель превращается в ксерогель (сухой гель) и между компонентами смеси происходит бурная химическая реакция горения.

Сформированный на первом этапе технологической схемы золь в термостойком стакане можно также ставить в бытовую СВЧ-печь, переоборудованную под процесс синтеза прекурсора граната, без вращения. При включении мощности 700–800 Вт через 3–5 мин происходит процесс испарения воды и бурный процесс горения с выделением большого количества газов, которые улавливаются колонкой с проточной водой (рис. 3.25). В стакане образуется твердый пенообразный прекурсор. Весь процесс занимает от 10 до 15 мин в зависимости от объема исходного золя [183].

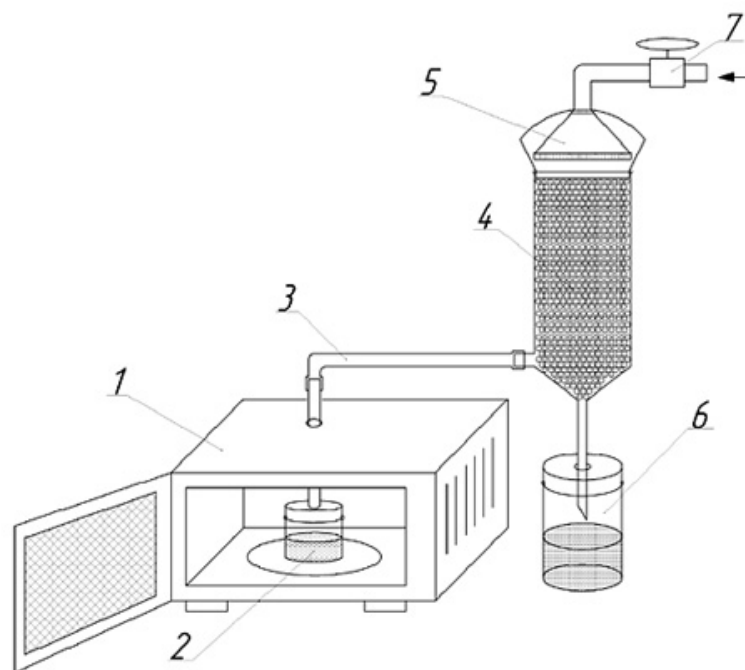


Рис. 3.25. Аппаратурная схема синтеза прекурсора граната с использованием СВЧ-печи (800 Вт; 2,47 ГГц). СВЧ-печь: 1 – кварцевый реакционный сосуд; 2 – труба для отвода газов; 3 – водяной фильтр для поглощения  $\text{NO}_3$ ; 4 – блок-воронка; 5 – магистраль подачи воды; 6 – приемная емкость

Легирование ИАГ ионами церия с добавлением гадолиния (Ce – 4,0 ат. %, Gd – 0,5 ат. %) позволяет сдвинуть спектр люминесценции ИАГ : Ce в красную область (ширина полосы 500–750 нм) и тем самым получить излучение теплого белого света. Введение дополнительных ионов La, замещающих часть ионов церия в подрешетке оксида иттрия (Ce – 4,0 ат. %, La – 0,25–0,5 ат. %), при возбуждении на длине волны 455 нм приводит к появлению дополнительных пиков на длине волны 610 нм (красная область спектра) и таким образом визуально создается ощущение теплого белого света за счет смешения цветов синего, желтого и красного. С другой стороны, ионы гадолиния в подрешетке оксида иттрия дают широкий спектр излучения со сдвигом в красную область, который при наложении на спектр иона  $\text{Ce}^{3+}$  (с максимумом на длине волны 550 нм) дает суммарную картину расширенного спектра в диапазоне 500–750 нм с центром на 575 нм, что также в сумме с синим создает визуальное ощущение теплого белого света. Дополнительная обработка (прокаливание) порошка ИАГ : Ce, Gd в среде аргона при температуре 1100 °С в течение 1 ч приводит к росту интенсивности люминесценции, скорее всего, за счет увеличения доли ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в решетке ИАГ и уменьшения кон-

центрации оптически неактивных ионов  $\text{Ce}^{4+}$  (рис. 3.26), а также к дополнительному сдвигу кривой интенсивности люминесценции в красную область спектра.

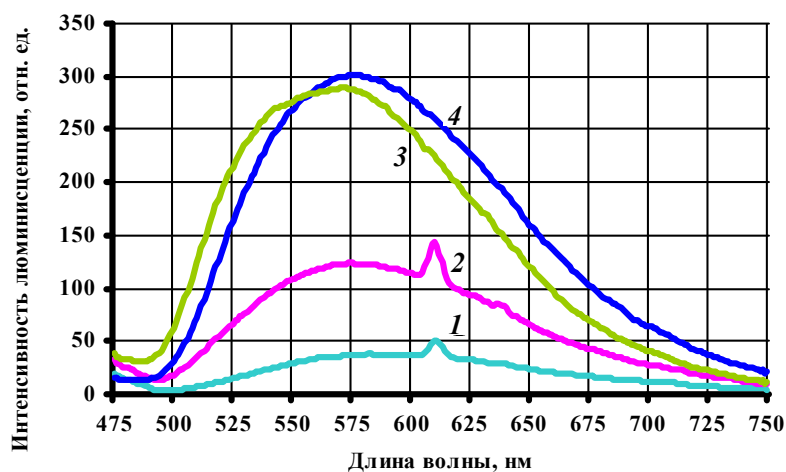


Рис. 3.26. Влияние солегирования ионами лантана и гадолиния на интенсивность и длинноволновые характеристики фотолюминесценции наноструктурированных порошков ИАГ : Се ( $\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$ ):

1 – ИАГ : Се, La; 2 – ИАГ : Се, La (концентрация La увеличилась в 2 раза по сравнению с образцом 1);

3 – ИАГ : Се, Gd (необработанных в среде Ar);

4 – ИАГ : Се, Gd (обработанных в среде Ar,  $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 1 \text{ ч}$ )

В рамках разработанной технологии формирования ИАГ : Се [25, 184] актуальной является задача моделирования и разработки перспективных конструкций преобразователей света на основе люминесцентного полимерно-керамического покрытия с пониженным расходом люминесцентного порошка, основанных на принципах формирования островковых структур, состоящих из агломератов люминофорных наночастиц.

Методика получения люминесцентного полимерно-керамического покрытия – плоского фотопреобразователя – включает в себя смешивание порошка  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  с кремнийорганическим лаком КО-08, нанесение композиции на поверхность полимерной или стеклянной подложки слоем толщиной 20–50 мкм и сушки при температуре 40–60  $^\circ\text{C}$ . В объеме покрытия формируется островковая структура, состоящая из агломератов наночастиц люминофора и областей прозрачности. Суммарное излучение в виде возбуждаемой в люминофоре желтой люминесценции и синий свет светодиода, проходящий через прозрачные области, фиксируется глазом как белый свет (рис. 3.27).

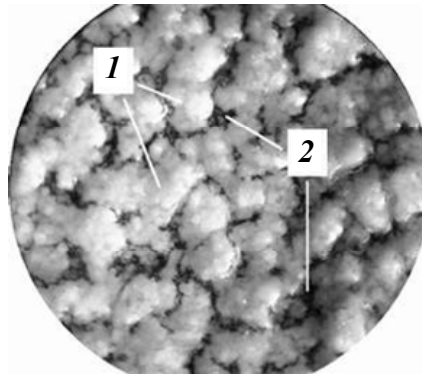


Рис. 3.27. Образец люминесцентного покрытия с островковой структурой:  
1 – агломерированные частицы ИАГ;  
2 – области прозрачности

Предложена конструкция дискретного фотолюминесцентного преобразователя света, состоящего из «ячеек прозрачности» и «ячеек люминофора» с повышенной концентрацией оптически-активной составляющей, обусловленной агломерацией наночастиц люминофора. Данная конструкция в значительной степени уменьшает расход дорогостоящего люминесцентного порошка. При этом предложенная конструкция фотопреобразователя сохраняет равномерность и макрооднородность излучения.

На основе идеи островкового люминофорного слоя разработан вариант светодиодного светильника с удаленным дискретным фотопреобразователем [185] (рис. 3.28), предназначенного для эксплуатации внутри помещений в качестве источника рассеянного белого света.

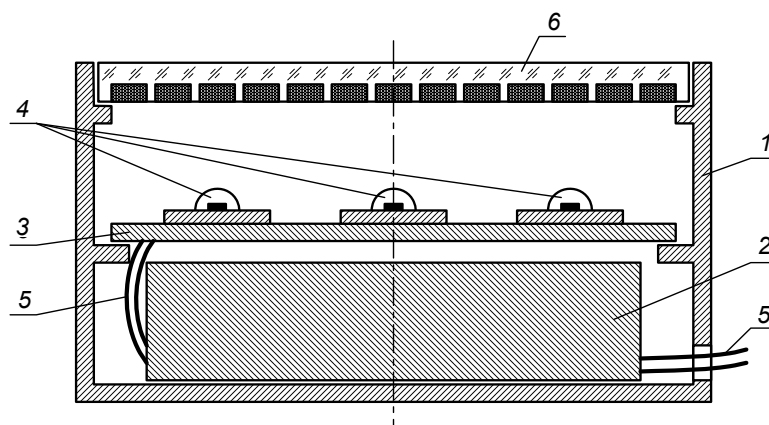


Рис. 3.28. Конструкция светодиодного светильника с удаленным дискретным фотопреобразователем:  
1 – корпус; 2 – блок питания; 3 – печатная плата;  
4 – светодиоды синего цвета излучения;  
5 – проводники; 6 – плафон-рассеиватель



Предлагаемая конструкция светодиодного светильника позволяет получить белый рассеянный свет при использовании светодиодов синего цвета излучения и плафона-рассеивателя, выполненного в виде дискретного фотопреобразователя – термостойкой пластины с рифленной с внутренней стороны поверхностью в форме углублений, заполненных компаундом, состоящим из силиконовой смолы и наполнителя – агломератов наноразмерных частиц люминофора на основе ИАГ. Преобразование излучения осуществляется при помощи люминофора, введенного в состав компаунда.

Удаление люминофора от нагретого кристалла светодиода в значительной степени уменьшает термическую деструкцию люминофора. Это увеличивает срок службы светильника и позволяет использовать более мощные светодиоды. Введение люминофорного компаунда только в углубления фотопреобразователя в значительной степени уменьшает расход люминофора при сохранении равномерности светового потока светильника и однородности излучения. Технология нанесения компаунда в углубления пластины фотопреобразователя проста и совместима с промышленными методами нанесения компаундов и шликерного литья толсто пленочных покрытий, используемых на предприятиях светотехнической и приборостроительной промышленности.

Благодаря дискретному фотопреобразователю предложенная конструкция светодиодного светильника обладает высокой технологичностью, экономичностью и повышенной атмосферостойкостью.

С использованием наноструктурированных порошков ИАГ : Се, полученных методом горения, были созданы также объемные образцы люминесцирующей керамики и стеклокерамики состава «кварцевое стекло – наночастицы ИАГ : Се», исследованы процессы ее формирования, изучены структурные и спектрально-люминесцентные характеристики.

При получении высокоплотной люминесцирующей керамики методом вакуумного высокотемпературного спекания шихту для прессования образцов готовили путем смешивания и размола агломератов двух видов наноструктурированных порошков ИАГ, легированного церием (ИАГ : Се), – порошка, полученного золь-гель методом, и порошка, полученного методом горения в соотношениях, мас. %: 50 : 50, 70 : 30, 90 : 10. Размол проводили в среде этилового или изопропилового спирта в фарфоровой ступке или планетарной мельнице с добавлением 3%-го раствора технологической связки – ПВС.

Спекание керамики осуществляли при температуре 1700–1750 °С в вакууме в течение 2–4 ч. Плотность получаемых образцов спеченной

керамики составляла от 75 до 92,2 % от теоретической (рентгеновской) в зависимости от соотношения компонентов и начальной плотности прессовок (табл. 3.8). Спеченные заготовки изучали методами РФА, РЭМ, исследовали их плотность, пористость и спектрально-люминесцентные характеристики. РЭМ-изображение скола керамического образца, полученного при спекании в вакуумной печи при температуре 1750 °С и соотношении компонентов 90 : 10, приведено на рис. 3.29.

Таблица 3.8

**Плотность керамики в зависимости от параметров процессов прессования и термообработки**

Номер варианта	Исходные соотношения	Плотность прессовки, %	Параметры прессования, МПа	Температура спекания, °С, длительность спекания, ч	Плотность керамики, % от теоретического
1	50 : 50	37	100 (б/вибрации)	1700, 2	75,0
2	50 : 50	44	200 (вибрация)	1700, 4	79,5
3	70 : 30	44	200 (вибрация)	1700, 4	82,5
4	70 : 30	44	200 (вибрация)	1750, 4	85,3
5	90 : 10	44	200 (вибрация)	1750, 2	90,1
6	90 : 10	44	200 (вибрация)	1750, 4	92,2

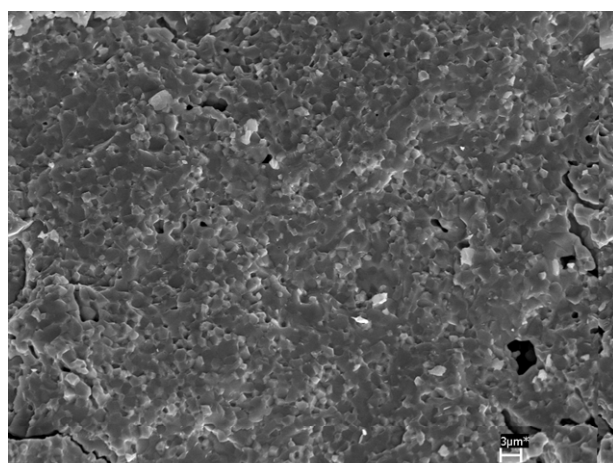


Рис. 3.29. РЭМ-изображение скола керамического образца, полученного при спекании вакуумной печи при  $T = 1750$  °С и соотношении компонентов 90 : 10

Для снижения температуры формования композита в шихту были введены спекающие добавки на основе кремнеземных систем  $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2$  (модифицированные аэросилы) и  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ce}_2\text{O}_3$  (трехкомпонентные силикатные добавки), а также фторид лития LiF, способствующий формированию жидкой фазы на границах [186].

Варианты синтеза керамики ИАГ приведены в табл. 3.9. Исследование особенностей структуры и фазового состава синтезированных керамических материалов были проведены методами РФА, оптической и РЭМ. Переменные параметры процесса формования керамики: удельное давление прессования, температура спекания заготовки, состав жидкой фазы.

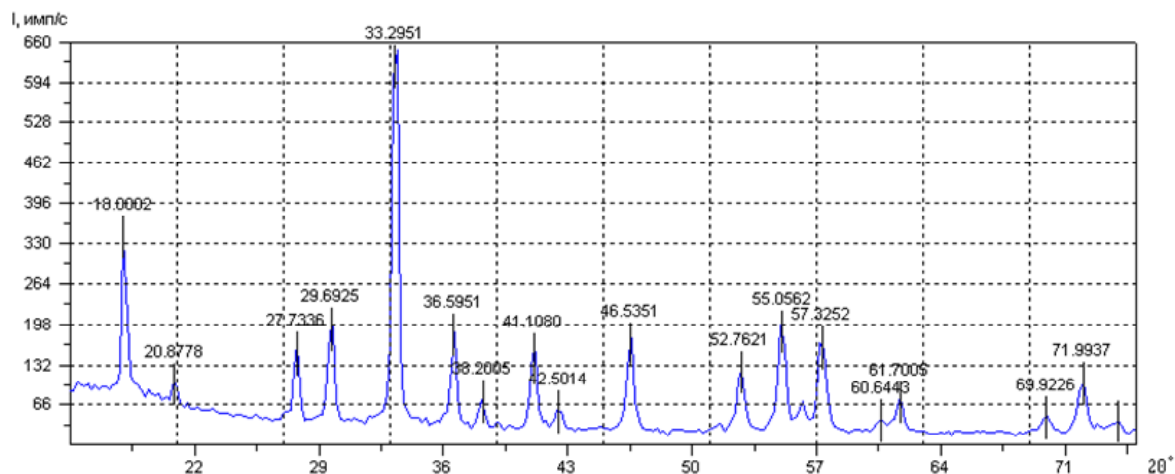
Таблица 3.9

Условия формирования керамических образцов

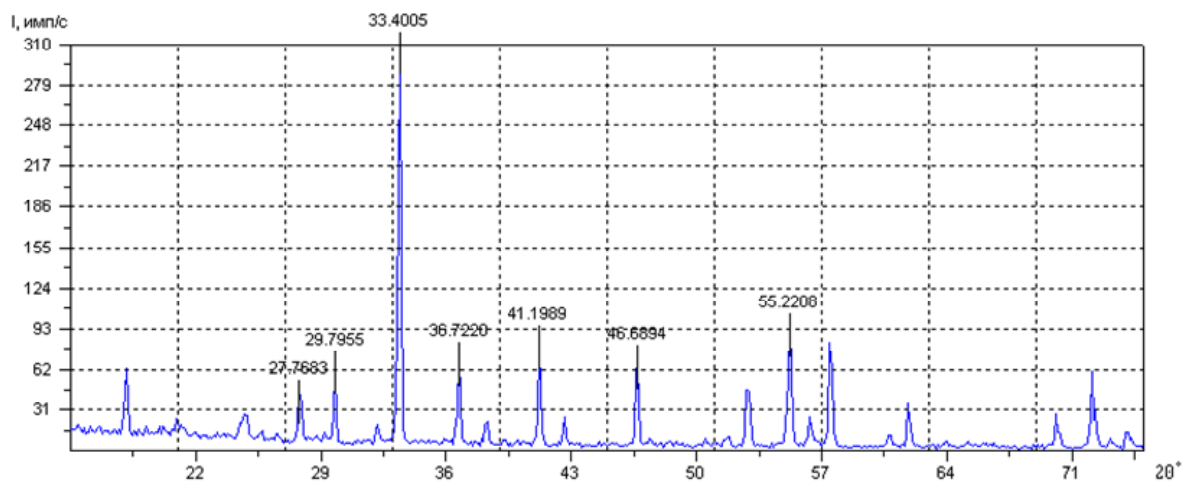
Номер варианта	Плотность прессовки	Параметры прессования, МПа	Температура спекания, °С, длительность спекания, ч	Содержание добавок (плавней), мас. %
1	30	100 (б/вибрации)	1300, 2	$\text{SiO}_2 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$
2	35	200 (вибрация)	1450, 2	$\text{SiO}_2 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$
3	35	200 (вибрация)	1550, 4	$\text{SiO}_2 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$
4	35	200 (вибрация)	1300, 2	$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$
5	35	200 (вибрация)	1450, 2	$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$
6	35	200 (вибрация)	1600, 2	$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Ce} - 0,5$ $\text{LiF} - 1,5$

Рентгенограмма керамики ИАГ, полученной методом прессования шихты в вакуумной пресс-форме и спекания на воздухе при температуре 1450 °С с использованием системы  $\text{SiO}_2 : \text{Ce--LiF}$  в качестве жидкофазной добавки, приведена на рис. 3.30. Из анализа рентгенограммы следует, что процессы синтеза алюмоиттриевого граната завершены, состав полученной керамики соответствует химической формуле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , отмечено также незначительное количество примесных фаз, связанных с введением в шихту плавней (табл. 3.10).

Рефлексы, принадлежащие церийсодержащим соединениям, выражены слабо или полностью отсутствуют ввиду их незначительной концентрации. Наблюдающиеся брэгговские рефлексы при указанных на дифрактограмме значениях  $2\theta$  по соотношению интенсивностей и положению хорошо согласуются с данными каталога JCPDS-1996 (PDF #33-0040) для ИАГ  $Y_3Al_5O_{12}$  пространственной группы  $Ia\bar{3}d$  кубической сингонии.



a)



б)

Рис. 3.30. Дифрактограммы образца керамики, синтезированной в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 : Ce-LiF$ :  
 а –  $T_{обр} = 1350\text{ }^\circ\text{C}$ ; б –  $T_{обр} = 1450\text{ }^\circ\text{C}$

## Результаты формирования керамических образцов

Номер варианта	Кристаллические фазы	Относительная плотность, %	Пористость, %	Примеси других фаз
1	Нанофаза $Y_3Al_5O_{12}$	80,4	18	–
2	$Y_3Al_5O_{12}$	90,2	9	–
3	$Y_3Al_5O_{12}$	87,3	12	$Al_2[SiF_6]_3$ , $Li_3[AlF_6]$
4	$Y_3Al_5O_{12}$	90,1	9	$Al_x[SiO]_y$
5	$Y_3Al_5O_{12}$	93,5	6	$Al_x[SiO]_y$
6	$Y_3Al_5O_{12}$	96,5	3	$Al_x[SiO]_y$

Практическое отсутствие пор в образце, спеченном при температуре 1450 °С при введении LiF и выдержке в течение 4-х ч при этой температуре, подтверждает механизм жидкофазного спекания, осуществляемый в присутствии расплава лития фторида и коллоидного диоксида кремния, что подтверждается данными РЭМ (рис. 3.31).

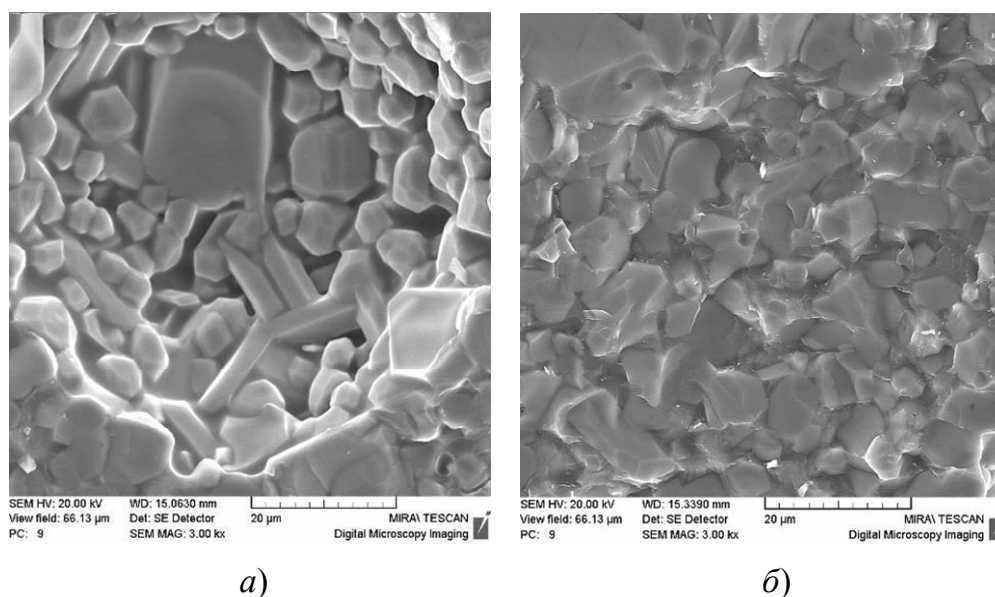


Рис. 3.31. РЭМ-изображения скола керамики YAG :  $SiO_2/Ce$ , LiF: а – область поры; б – практически беспористая зона (1450 °С, 4 ч)

Изучены также спектрально-люминесцентные характеристики образцов керамических материалов, полученных в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , легированной церием и солегированной ионами церия (3+) и кремния (4+) (рис. 3.32).

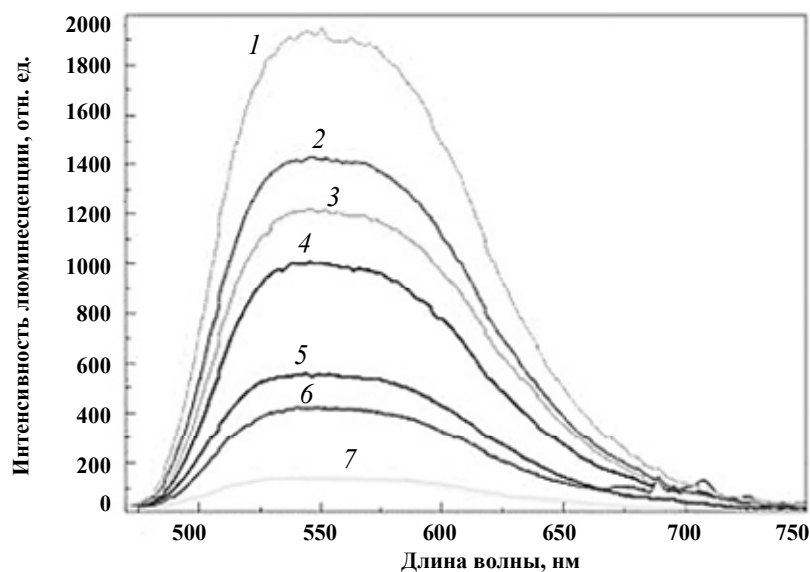


Рис. 3.32. Спектры люминесценции керамики на основе ИАГ, легированного церием:

1 – ИАГ–SiO<sub>2</sub>, Ce;  $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$ ; 2 – ИАГ–SiO<sub>2</sub>, Ce;  $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$ ; 3 – Si–B–Ce – 0,15 г,  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ ; 4 – Si–B–Ce – 0,05 г,  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ ; 5 – ИАГ–SiO<sub>2</sub>, Ce;  $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$ ; 6 – Si–B–Ce – 0,015 г,  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1\text{ ч}$ ; 7 – ИАГ–SiO<sub>2</sub>, Ce;  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$

Из рис. 3.32 видно, что керамика на основе ИАГ : Ce, синтезированная с использованием спекающей добавки состава SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, люминесцирует в области 450–700 нм, а интенсивность излучения зависит от концентрации и типа добавки при возбуждении на длине волны излучения синего светодиода ( $\lambda_{\text{возб}} = 455\text{ нм}$ ).

Спектры люминесценции подтверждают возможность применения синтезированного материала в качестве высокоэффективного люминофора-преобразователя в составе мощных светоизлучающих диодов квазирезервного цвета свечения.

С целью снижения температуры формования люминесцирующей керамики для светопреобразователей и повышения коэффициента пропускания синего света излучающего светодиода нами была предложена и апробирована методика формования объемного композита «кварцевое стекло – наночастицы ИАГ : Ce». Состав композитов, условия формования и некоторые характеристики полученных образцов приведены в табл. 3.11. Переменными параметрами были выбраны размер зерна кварцевого стекла, температура и длительность термообработки композиционных образцов [187].

## Плотность композита в зависимости от переменных параметров

Номер образца	Состав композита	Соотношение компонентов, об. %	Плотность заготовок, %	T, °C, время, ч	Плотность композита, % от теоретического кварцевого стекла
1	Кварц 0,5 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	25	1000, 2	75,0
2	Кварц 0,5 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	25	1100, 2	79,5
3	Кварц 0,5 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	25	1200, 2	82,5
4	Кварц 0,5 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	25	1300, 2	94,3
5	Кварц 0,5 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	25	1300, 4	96,1
6	Кварц 0,2 мм ИАГ : Се SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТЭОС	70 10 15 5	30	1300, 4	98,2

В состав исходной шихты входят четыре компонента: порошок кварцевого стекла крупнозернистый; наноструктурированный порошок ИАГ : Се, полученный методом горения; трехкомпонентная силикатная добавка SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стимулирующая процесс спекания; гидролизат ТЭОС в качестве технологического связующего. Формование дисковых заготовок диаметром 20 и 30 мм осуществляли

с использованием вакуумируемой пресс-формы методом одноосного полусухого прессования при постоянном давлении 20 МПа. Плотность «сырых» заготовок в форме диска составляла 25–30 %.

В результате проведения экспериментальных работ получены объемные образцы люминесцентной полупрозрачной стеклокерамики толщиной 2–5 мм (рис. 3.33 и 3.34). Отличительная особенность формирования композиционной люминесцентной стеклокерамики заключается в том, что окончательное спекание образцов проводили в муфельной печи на воздухе при пониженных температурах спекания 1200–1300 °С по сравнению с температурами спекания высокоплотной керамики (1600–1750 °С), а полученный композит характеризуется повышенной термостойкостью и заданными спектрально-люминесцентными характеристиками, зависящими от соотношения компонентов прессовки, размеров используемого порошка кварцевого стекла и температуры термообработки [15].

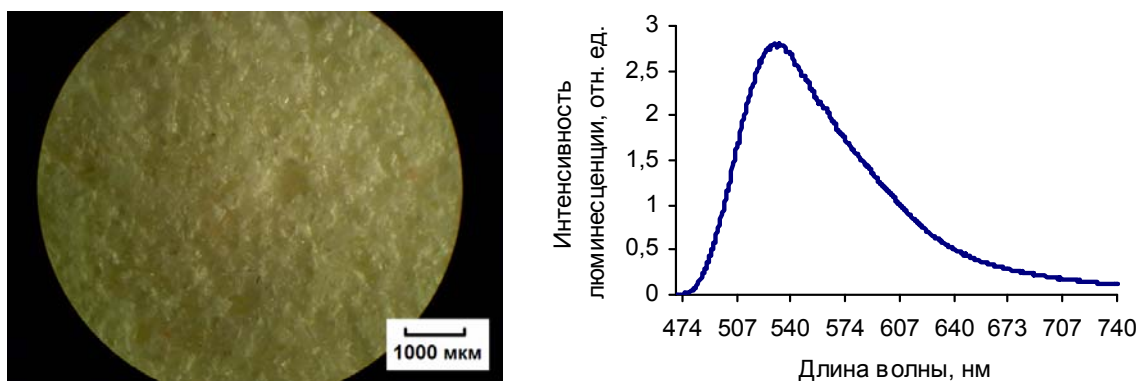


Рис. 3.33. Керамический композит  $\text{SiO}_2$ –ИАГ : Се и спектр его люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$ ), кварцевые зерна размером 0,2 мм

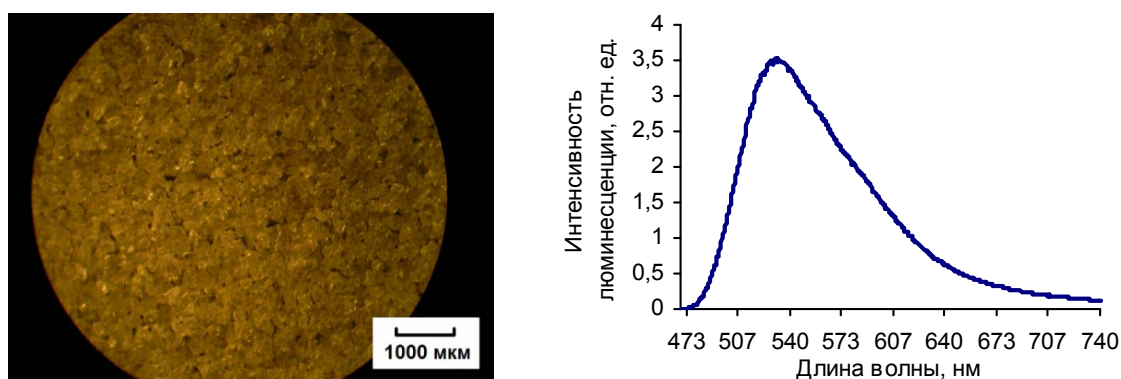


Рис. 3.34. Керамический композит  $\text{SiO}_2$ –ИАГ : Се и спектр его люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$ ), кварцевые зерна размером 0,5 мм



При облучении такой композиционной пластины синим светодиодом ( $\lambda_{\max} = 455$  нм) визуально фиксируется пятно яркого белого цвета (рис. 3.35, а), формируемое из комбинации синего излучения, частично проходящего через кварцевые зерна, и желтого, возбуждаемого в люминофоре ИАГ : Се ( $\lambda_{\max} = 560$  нм), что может быть представлено в виде интегрального спектра (рис. 3.35, б).

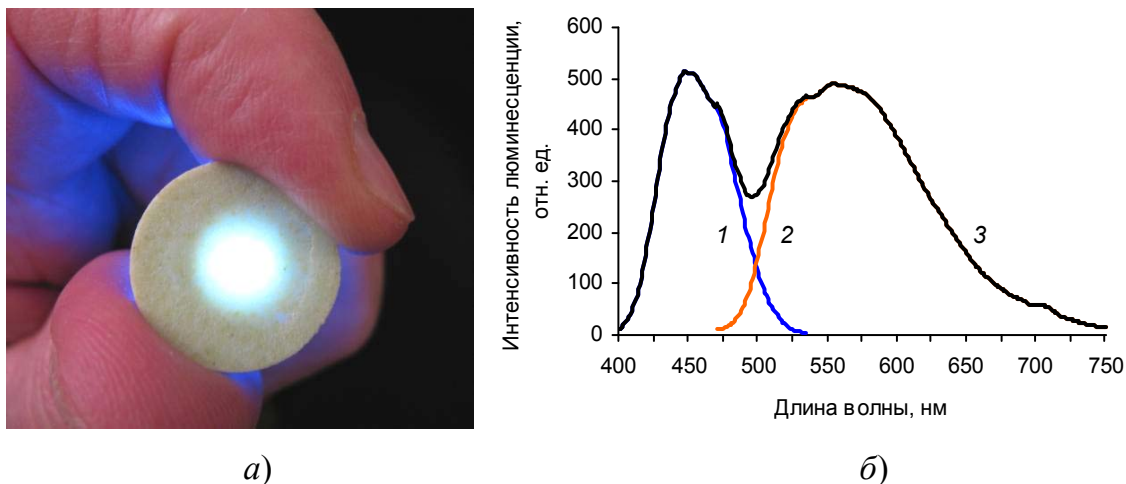


Рис. 3.35. Визуализация света, проходящего через композиционную структуру, при возбуждении люминесценции синим светодиодом (а) и интегральный спектр излучения (б):  
 1 – спектр излучения светодиода ( $\lambda_{\max} = 455$  нм); 2 – спектр люминофора ( $\lambda_{\max} = 560$  нм); 3 – интегральный спектр излучения

Установлены условия формирования и определены характеристики полученных образцов в зависимости от размера зерна кварцевого стекла, температуры и длительности термообработки композиционных образцов [189].

### 3.6. Использование разработанной технологической схемы для производства люминофоров

Основным недостатком люминофоров ИАГ : Се является малая доля квантов, излучаемых в красной области спектра, что не позволяет получать теплый квазибелый свет. Для того чтобы выяснить возможности увеличения «теплой» составляющей, осуществлены работы по получению наноразмерного порошка  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ , солегированного хромом из газовой фазы, и проведен синтез из полученных порошков нанокерамики [190].

Показано, что синтезированная нанокерамика лишена аморфной фракции, наблюдающиеся брэгговские рефлексы соответствуют ИАГ пространственной группы  $Ia\bar{3}d$  кубической сингонии при включении незначительной примеси орторомбического ИАГ. Ее спектрально-люминесцентные свойства при возбуждении излучением с  $\lambda = 460$  нм характеризуются следующими особенностями: широкой слаборазрешенной полосой люминесценции с барицентром при 560 нм, обусловленной ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . В спектре наблюдаются узкие линии в области 670–750 нм со средними длительностями затухания  $\sim 3,6$  и 36 мс, что обусловлено ионами  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  соответственно, и переносом на эти ионы возбуждений от ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Ранее было установлено, что введение ионов серы в состав оксидных кристаллических люминофоров позволяет значительно увеличить интенсивность люминесценции, повысить их энергоэффективность [191]. Однако методы получения оксисульфидных люминофоров методами горения в научной литературе до сих пор не описаны. Влияние метода синтеза, состава реакционной смеси и термических обработок на морфологию, структуру и люминесцентные характеристики порошков ИАГ, солегированного церием и серой, рассмотрены нами [192, 193].

Для синтеза ИАГ : Се, S методом термохимического синтеза (горения) в качестве исходных ингредиентов были использованы:  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ТУ 6-09-4676;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 3757–75;  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ТУ 6-09-4081–84; тиокарбамид  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (ГОСТ 6344–73), гексаметилентетрамин (ГМТА)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  (ГОСТ 1381–73).

Для процесса синтеза оксидных порошков термохимическим методом был предложен и разработан вариант процесса с использованием в качестве комплексного горючего смеси азотсодержащих органических соединений – тиокарбамида и гексаметилентетрамина (ГМТА) [175]. При применении смешанного горючего удалось объединить в одном процессе этапы инициирования реакции, удаление органических примесей, свободной и связанной воды и формирование кристаллической структуры без извлечения промежуточных продуктов.

Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после их размола и прокаливании в интервале 700–1200 °С, а также условный диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности, приведены в табл. 3.12.

**Удельная поверхность порошков и условный диаметр частиц  
в зависимости от температуры прокаливания при использовании  
комплексного горючего «тиокарбамид–ГМТА»**

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{Г}$	$d, \text{нм}$
700	96,0	14,0
900	39,0	34,0
1100	4,6	288,0
1200	2,8	474,0

Из приведенных данных табл. 3.12 видно, что оценочные размеры частиц, формируемых при горении в смеси тиокарбамида и ГМТА, находятся в области нано- и микро размеров (от 14 нм до 0,47 мкм в зависимости от температуры прокаливания). При термообработке с поверхности агрегатов удаляются адсорбированные газы и гидроксильные группы, а при дальнейшем нагреве происходит рост частиц за счет их припекания друг к другу.

Синтез легированного церием серосодержащего ИАГ с использованием азотнокислых солей иттрия и европия при горении азотнокислых солей в комплексном горючем изучали также методами дериватографии (рис. 3.36). На кривых потери массы (ДТГ, ДТА) при горении азотнокислых солей в смеси тиокарбамида и ГМТА имеется три ступени, границы которых можно определить в пределах 350, 550 и 950 °С. На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды, далее – удаление азотнокислых остатков, что происходит примерно до 300 °С. Процесс горения с экзоэффектом проходит при 300–550 °С с выделением большого количества тепла и газовых примесей, после чего масса навески резко уменьшается, после 600 °С масса продолжает уменьшаться до температуры приблизительно 900 °С за счет удаления связанных газовых остатков и гидроксидов. Формирование кристаллической фазы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  происходит, по-видимому, при 920 °С (экзотермический пик на кривой ДТА), а завершение структурных изменений в порошке отмечено при 920–930 °С (пик на кривой ДТГ).

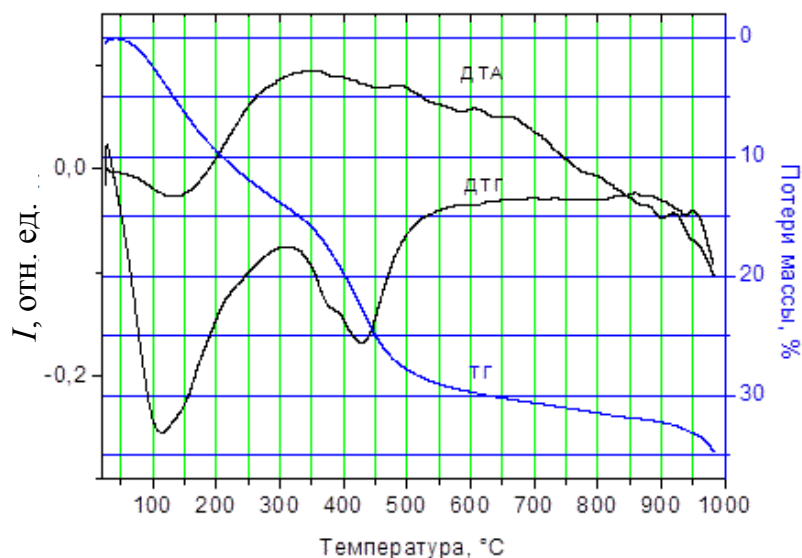


Рис. 3.36. Кривые ДТА и ДТГ порошков ИАГ : Ce, S, полученных методом горения в тиокарбамиде и ГМТА

Это же подтверждается и серией дифрактограмм, снятых после прокаливании образцов при 700, 900, 1100 и 1200 °С (рис. 3.37). Анализ дифрактограмм показал, что кристаллическая фаза только начинает формироваться при 900 °С, а при 1100 °С уже соответствует кристаллической фазе граната, причем при прокаливании до 1200 °С структура практически не изменяется.

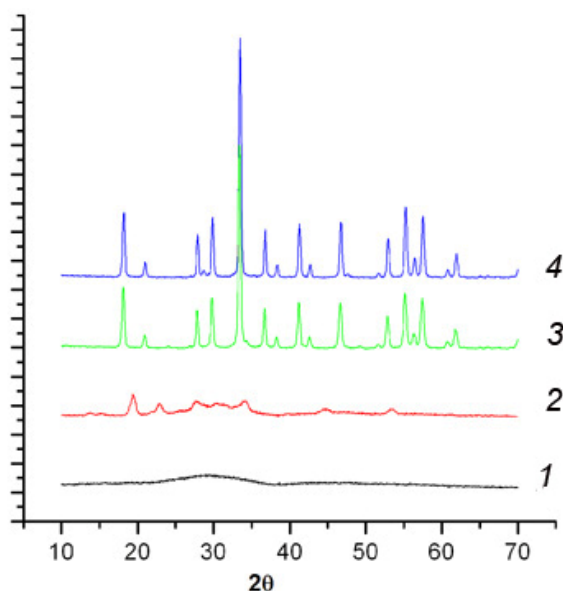


Рис. 3.37. Дифрактограммы прекурсора и порошка ИАГ : Ce, S, полученного методом горения в тиокарбамиде и ГМТА и прокаленного на воздухе (1 ч) при температурах 700 °С (1), 900 °С (2), 1100 °С (3) и 1200 °С (4)

С использованием методов СЭМ была изучена морфология порошков и определены средние размеры агломератов (рис. 3.38). После прокаливания прекурсоров на воздухе при температуре 1100 °С формируются порошки ИАГ : Се, S в виде пористых объемных агломератов с острыми краями, с размерами от 30 до 300 мкм, легко разрушаемые механическими способами (в ступке или в шаровой мельнице). Размол спекшегося продукта для дальнейших исследований проводили в планетарной шаровой мельнице Пульверизетте 5 (фирма Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония в течение 10 мин.

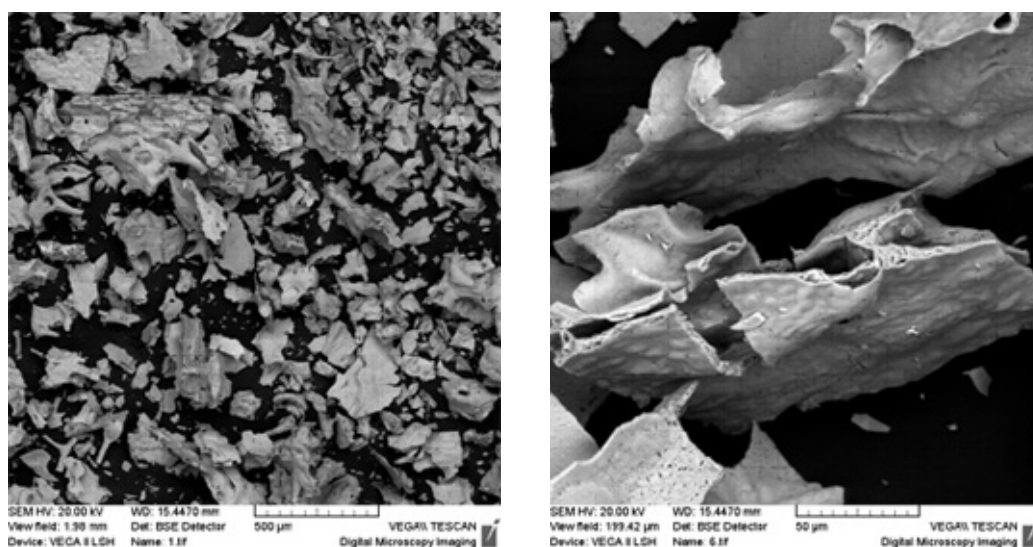


Рис. 3.38. СЭМ-изображение частиц ИАГ : Се, S, полученных с использованием тиокарбамида и ГМТА в качестве горючего и прокаленных при 1100 °С (1 ч) при разном увеличении

При рассмотрении ИК-спектров образцов ИАГ : Се, S, полученных с использованием тиокарбамида и ГМТА в качестве горючего, можно отметить, что полоса на  $350\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями групп  $\text{OH}^-$  для  $\text{H}_2\text{O}$ , абсорбированной пористыми частицами люминофора, присутствует во всех случаях обработки, однако ее интенсивность с ростом температуры несколько падает, но концентрация  $\text{OH}^-$  групп остается достаточно высокой, что подтверждает наличие разветвленной поверхности частиц и повышенная способность к удерживанию  $\text{OH}^-$  групп при наличии примесных ионов серы (рис. 3.39). Расчет суммарной концентрации  $\text{HOH}$  и  $\text{OH}^-$  (полоса на  $350\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ) дает значения для различных температур прокаливания от 0,02 до 0,05 мас. %.

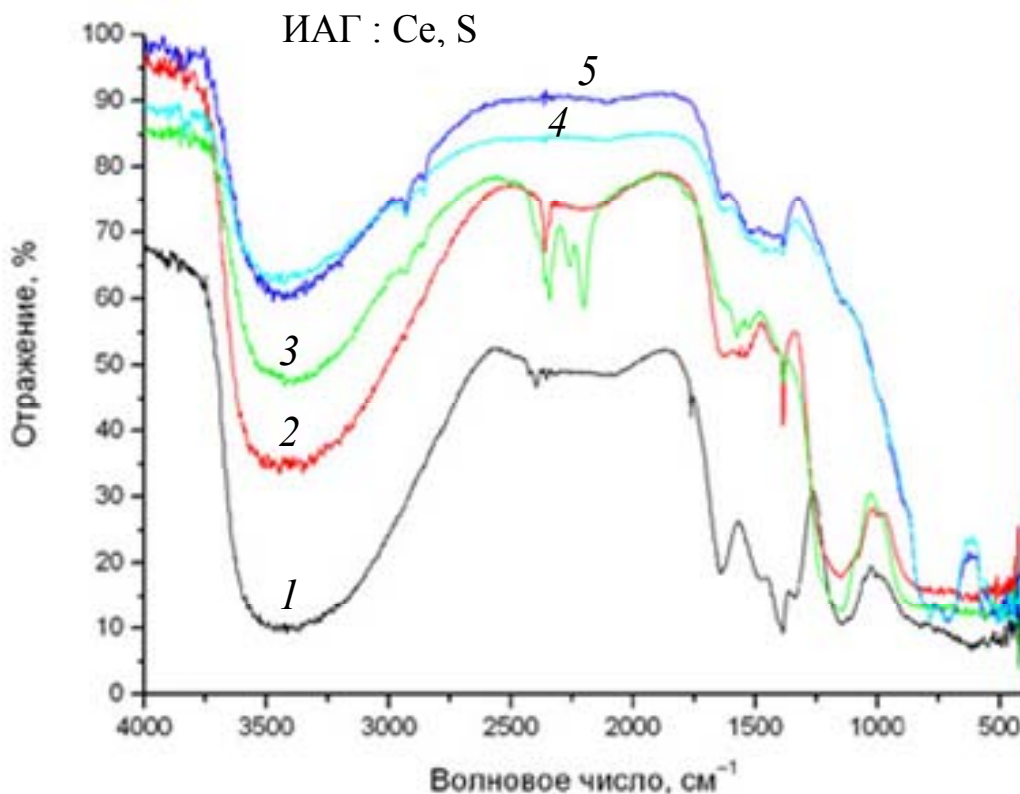


Рис. 3.39. ИК-спектры порошков  $Y_3Al_5O_{12} : Ce, S$ , полученных методом горения в смеси тиокарбамида и ГМТА, в зависимости от температуры: 1 – 300 °С; 2 – 700 °С; 3 – 900 °С; 4 – 1100 °С; 5 – 1200 °С

На рис. 3.40 приведен спектр люминесценции образцов ИАГ, легированного церием и серой, прокаленных при температурах 700, 900, 1100 и 1200 °С в воздушной среде, а также в среде инертного газа – аргона (1 ч). Порошки на основе ИАГ : Ce, S, синтезированные методом горения азотнокислых солей в тиокарбамиде и ГМТА, при возбуждении синим светом ( $\lambda = 440$  нм) люминесцируют в диапазоне 470–720 нм с максимумом на 560 нм (желто-зеленое излучение).

Из рис. 3.40 можно сделать заключение, что до 900 °С порошки практически не люминесцируют, а интенсивная люминесценция наблюдается только при нагреве порошков до 1200 °С, причем дополнительное прокалывание порошков в среде аргона приводит к росту интенсивности люминесценции в 1,5 раза, что можно объяснить дополнительным вкладом в люминесценцию ионов  $Ce^{3+}$ , формирующихся за счет трансформации части четырехзарядных ионов  $Ce^{4+}$  в трехзарядовое состояние в слабовосстановительной среде.

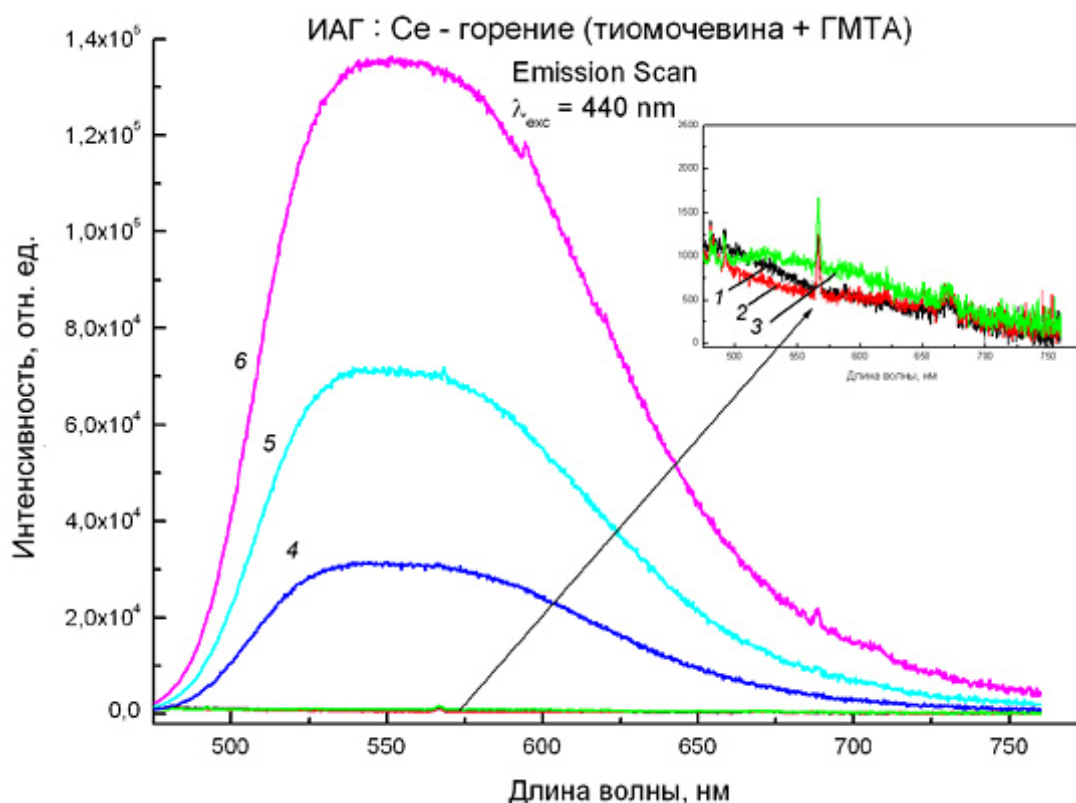


Рис. 3.40. Спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и серой, прокаленных в воздушной среде, а также в среде инертного газа – аргона:  
1 — 300 °С; 2 — 700 °С; 3 — 900 °С; 4 — 1100 °С;  
5 — 1200 °С; 6 — 1200 °С (Ar-1h)

Наноразмерный  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  представляет значительный интерес для применения в полевых эмиссионных дисплеях [209], скрытой цветной печати [195], а также для формирования прозрачной лазерной керамики [196–198].

В работах [199, 200] установлено, что солегирование  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  ионами Zn и прокаливание образцов при температурах от 1000 до 1200 °С повышает интенсивность люминесценции в несколько раз.

Получение наноструктурированных порошков оксида иттрия-цинка, легированного ионами европия  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO} : \text{Eu}^{3+}$ , на основе модифицированной цинком матрицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (красные люминофоры), осуществляли методом термохимических реакций (горения) в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия, цинка и европия в присутствии сахарозы в качестве горючего. Схема процесса приведена на рис. 3.41.



Рис. 3.41. Схема двухстадийного термохимического синтеза оксидных ультрадисперсных порошков (M–Y, Zn, Eu)

Концентрация модифицирующего оксида цинка составляла 30 мас. % и была выбрана исходя из литературных данных [201]. Смешивание ингредиентов проводили в стехиометрическом отношении в растворе сахарозы, далее помещали смесь в выпарительной чашке в сушильный шкаф, нагретый до температуры 125 °С, и выдерживали там до формирования вспененного твердофазного прекурсора (30 мин), состоящего из гидратированного комплекса соответствующих оксидов и органических остатков. Затем прекурсор извлекали, подвергали размолу и прокаливали на воздухе. При нагревании смеси инициируется формирование комплекса между нитратом иттрия и органическим соединением, затем проходит окислительно-восстановительная реакция между нитратными группами и молекулами органической части комплексного соединения, что приводит к воспламенению смеси (1-я стадия – горение). При этом развивается температура, на 300–500 °С превосходящая температуру поджига. Внутри тигля проходит окислительно-восстановительная реакция, и после завершения процесса горе-



ния и остывания тигля формируются вспененные образцы прекурсора белого цвета в виде пористых, легковесных агломератов, легко разрушающихся при механическом воздействии (размол в ступке, планетарной мельнице). Для поджига смеси и ускорения химической реакции синтеза используется гексаметилентетрамин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , который при горении в воздушной среде генерирует большое количество тепла с выделением газообразных продуктов:



Навески порошков в виде серий образцов (получали прекурсоры по три образца каждого состава) прокаливали при температурах 700, 850–900 и 1100 °С, причем каждый образец выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч (2-я стадия – прокаливание). Далее образцы охлаждали с печью, измеряли их удельную поверхность методом БЭТ путем адсорбции аргона при температуре жидкого азота. Результаты измерений удельной поверхности и расчетные данные по величине условного диаметра частиц порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZnO} : \text{Eu}$  в соответствии с формулой [202], в зависимости от температуры прокаливания, представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13

**Удельная поверхность и размеры частиц порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZnO} : \text{Eu}^{3+}$ , полученных методом горения в сахарозе**

Номер образца $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZnO} : \text{Eu}$	Температура, °С	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Условный диаметр $d$ , нм
1	170	30	39,76
2	700	28	42,60
3	900	11	108,44
4	1100	3,5	340,81
5	1200	1,9	627,81

Приведенные в таблице данные показывают, что удельная поверхность порошков до 700 °С практически не изменяется, а затем падает с повышением температуры прокаливания, и при температуре 1200 °С уменьшается примерно в 20 раз. Это связано, скорее всего, вначале с удалением примесных групп (ОН, NO, CO<sub>2</sub>) с поверхности частиц порошка, а затем с уплотнением кристаллической структуры

частиц матрицы  $Y_2O_3-ZnO$  и формированием более совершенной кристаллической структуры с увеличением размера агрегатов.

На кривых потери массы (ДТГ, ДТА) при горении азотнокислых солей в сахарозе можно выделить три ступени в пределах 20–400, 400–700 и 700–1000 °С (рис. 3.43). На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды, на втором участке (150–180 °С) – удаление азотнокислых остатков. Выгорание органических примесей сопровождается экзотермическим эффектом при 380–450 °С – происходит процесс горения, в результате чего масса образцов резко уменьшается. При 700 °С потери массы прекращаются. Формирование смешанной кристаллической фазы  $Y_2O_3-ZnO$  происходит, по-видимому, при 800 °С (экзотермический пик на кривой ДТА), а завершение структурных изменений в порошке отмечено при 900–950 °С.

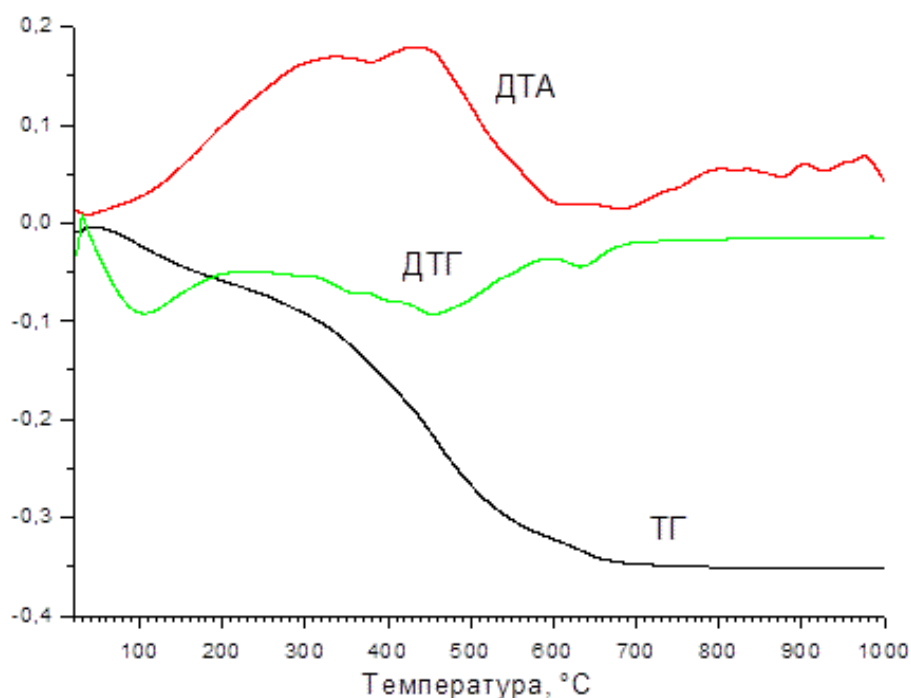


Рис. 3.42. Кривые ДТА и ДТГ процесса горения геля при термохимическом синтезе  $Y_2O_3 : Zn, Eu$  в сахарозе

Как видно из СЭМ-изображений полученных материалов (рис. 3.43), образцы представляют собой рыхлые порошки в виде агрегатов от 0,1 до 5 мм с разветвленной поверхностью, они легко диспергируются в жидкостях и расплавах полимеров.

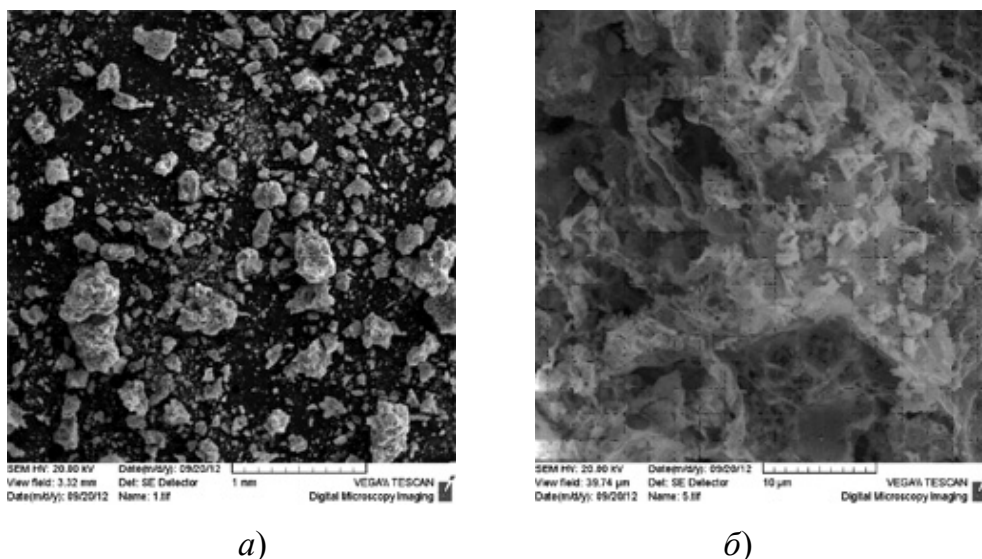


Рис. 3.43. СЭМ-изображения образцов  $Y_2O_3-ZnO : Eu$ , полученных прокаливанием прекурсора при  $T = 1100\text{ }^\circ C$  при различном увеличении

Полученные методом горения наноструктурированные порошки люминофоров на основе оксидной системы  $Y_2O_3-ZnO : Eu$  подвергались термической обработке в окислительной среде (воздух) в температурном интервале от  $700$  до  $1100\text{ }^\circ C$ .

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие во всех случаях кристаллической фазы оксида иттрия и фазы оксида цинка в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточка № 43-1036 и карточка № 36-1451) (рис. 3.44).

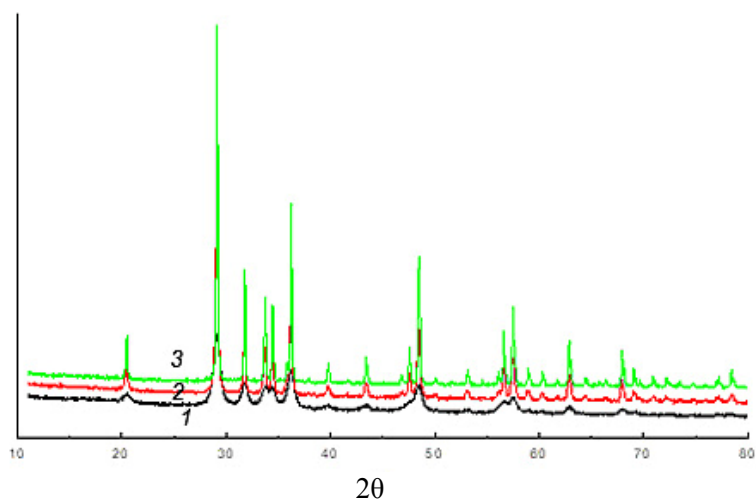


Рис. 3.44. Дифрактограммы смешанной кристаллической фазы оксида иттрия и фазы оксида цинка при различных температурах прокаливания:  
1 –  $700\text{ }^\circ C$ ; 2 –  $900\text{ }^\circ C$ ; 3 –  $1100\text{ }^\circ C$

Анализ спектров люминесценции порошков  $Y_2O_3-Zn : Eu$ , проведенный в сравнении с литературными данными по фотолюминесценции нанокристаллических порошков  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  [203–205], позволил сделать заключение, что интенсивность излучения полученных образцов при возбуждении на 467,7 нм (синяя область спектра) в значительной степени зависит от температуры обработки прекурсора. Основным пиком при возбуждении люминофора является люминесценция в области 611 нм, вызванная сверхчувствительным электрическим дипольным переходом  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , что характерно для наноразмерных образцов [203], а интенсивность люминесценции основного пика при обработке от 700 до 1100 °С возрастает в пять раз (рис. 3.45).

С использованием синтезированных ультрадисперсных порошков  $Y_2O_3-ZnO : Eu^{3+}$  были проведены эксперименты по формированию керамических образцов с применением техники сверхвысоких давлений и горячего прессования ( $P = 8$  ГПа,  $T = 550$  °С). Керамика оксида иттрия-цинка была сформирована из порошков, полученных методом горения и прокаленных при температурах 700, 900 и 1100 °С на воздухе.

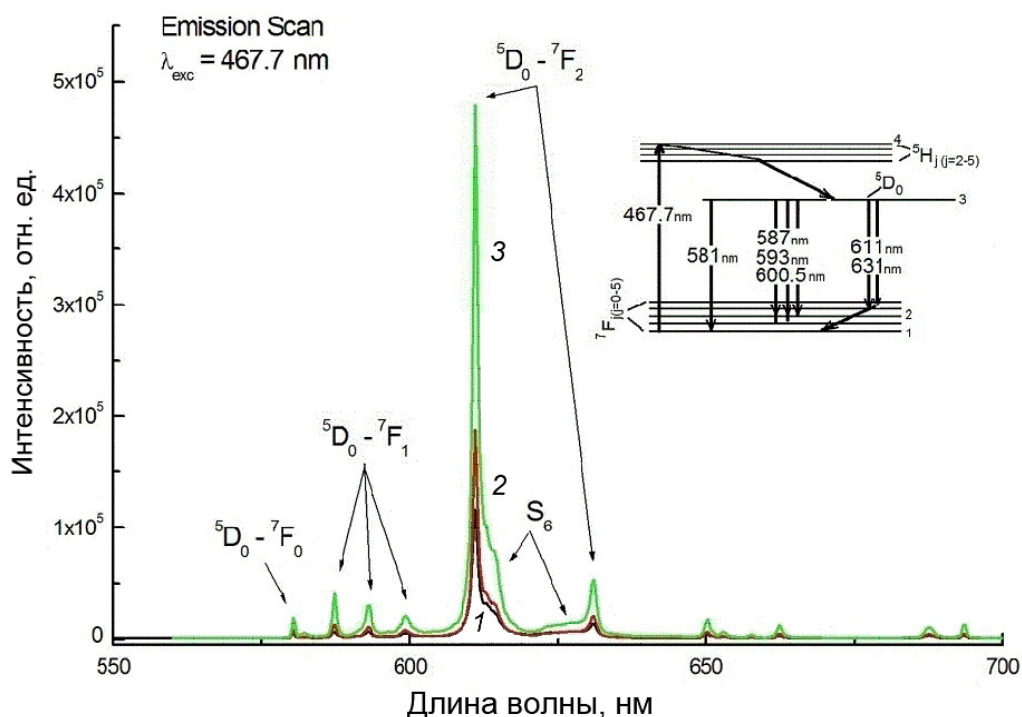


Рис. 3.45. Спектры люминесценции образцов  $Y_2O_3-ZnO : Eu$ , полученных прокаливанием прекурсора при различных температурах:  
1 – 700 °С; 2 – 900 °С; 3 – 1100 °С

При использовании для прессования керамики порошков  $Y_2O_3-ZnO : Eu^{3+}$ , прокаленных при температуре 700 °С, формируется полупрозрачная керамика светло-желтого цвета с размером зерна 2–3 мкм (рис. 3.46), а при обработке порошков прекурсоров при температурах 900 и 1100 °С керамика получается менее плотная и непрозрачная с размером зерна 5–10 мкм (табл. 3.14).

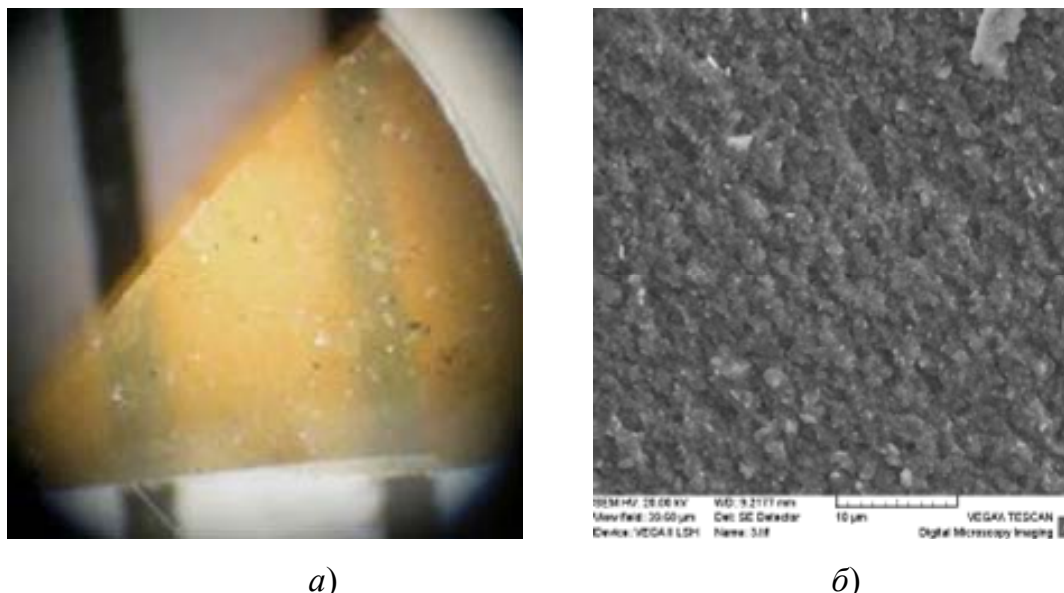


Рис. 3.46. Полупрозрачная композиционная керамика:  
*a* – вид фрагмента полупрозрачной керамики (образец 1), 200<sup>x</sup>;  
*б* – СЭМ-изображение скола керамики (образец 1)

Таблица 3.14

**Формирование керамики методом горячего прессования**

Номер образца $Y_2O_3-ZnO : Eu$	$T, ^\circ C$	Параметры формирования керамики	Средний размер зерна, мкм	Результат
1	700	Давление 8 ГПа, $T = 550 ^\circ C$	1–2	Полупрозрачная керамика
2	900	Давление 8 ГПа, $T = 550 ^\circ C$	2–5	Непрозрачная керамика
3	1100	Давление 8 ГПа, $T = 550 ^\circ C$	5–10	Непрозрачная керамика

Полученная полупрозрачная керамика демонстрирует излучение фотолюминесценции в красной области (основной пик люминесценции – 610 нм) при возбуждении на длине волны 468 нм. Такая компо-

зиционная керамика может быть перспективна в качестве материала твердотельных фотолюминесцентных преобразователей излучения синего светодиода в красную область спектра и может являться основой светильников красного цвета излучения (световые приборы, тревожная сигнализация) [206–209].

Известно [210, 211], что солегирирование  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  ионами висмута повышает интенсивность люминесценции, однако методики получения таких композиционных материалов и влияние добавки висмута на физико-химические и структурные характеристики авторами не приводятся.

Нами изучено влияние солегирирования висмутом на характеристики субмикронных порошков оксида иттрия, активированных европием и полученных методом термохимического синтеза (горения) с использованием азотсодержащих органических соединений в качестве восстановителей [227].

Для получения люминесцентных субмикронных порошков на основе легированного европием оксида иттрия применяли метод термохимического синтеза (горения) солей  $Y(NO_3)_3$  и  $Eu(NO_3)_3$  с использованием карбамида (рис. 3.47, *a*) или смеси карбамид – гексаметилентетрамин (ГМТА) (рис. 3.47, *б*) в качестве горючих (восстановителей). Для синтеза солегирированного висмутом оксида иттрия  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  в раствор вводили дополнительно азотнокислый висмут в количестве, соответствующем содержанию в люминофоре, равном 0,05 ат. %. Процесс осуществляли в соответствии с методикой, описанной в работе [213], при температуре поджига смеси 350 °С и температуре прокаливания 650 °С (1 ч) в муфельной печи в условиях слабоокислительной среды. В результате получали порошки с удельной поверхностью  $S_{уд} = 7,7–12,8 \text{ м}^2/\text{г}$  (метод абсорбции аргона в жидком азоте).

После синтеза агрегированных порошков, полученных в смеси восстановителей (карбамид и ГМТА), проводили их размол в агатовой ступке и далее – прокаливание на воздухе при температурах 900–1200 °С. Средний размер агрегатов в зависимости от состава находился в пределах 50–500 мкм, а диаметр первичных частиц, определяемый методом Шеррера, – от 62 до 253 нм (табл. 3.15).



а)

б)

Рис. 3.47. Агрегированный порошок  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ :  
 а – горение в карбамиде без ГМТА; б – горение  
 в карбамиде с добавлением ГМТА

Таблица 3.15

**Удельная поверхность агрегатов и условный диаметр  
 частиц оксида иттрия с европием и оксида иттрия  
 с висмутом и европием, формируемых методом горения**

Температура термической обработки, °С	$Y_2O_3 : Eu^{3+}$		$Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$	
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	$d_{ср}$ , нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	$d_{ср}$ , нм
650	7,7	102	12,6	62
900	8,0	98	12,8	61
1100	5,7	136	3,9	201
1200	4,1	191	3,1	253

На рис. 3.48 приведены зависимости условного диаметра частиц  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  и  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  от температуры прокаливания, полученных при использовании смеси восстановителей. С повышением температуры прокаливания в обоих случаях размеры частиц растут, а введение нитрата висмута в систему при повышении температуры прокаливания от 900 до 1200 °С приводит к полуторному росту частиц  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  по сравнению с  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ , что связано, скорее всего, с большей поверхностной активностью висмутсодержащих частиц.

Методом СЭМ было установлено, что с использованием сложного горючего в результате реакции формируются рыхлые порошки с большим количеством пустот, легко диспергируемые вручную в ступке или в шаровой мельнице (рис. 3.49).

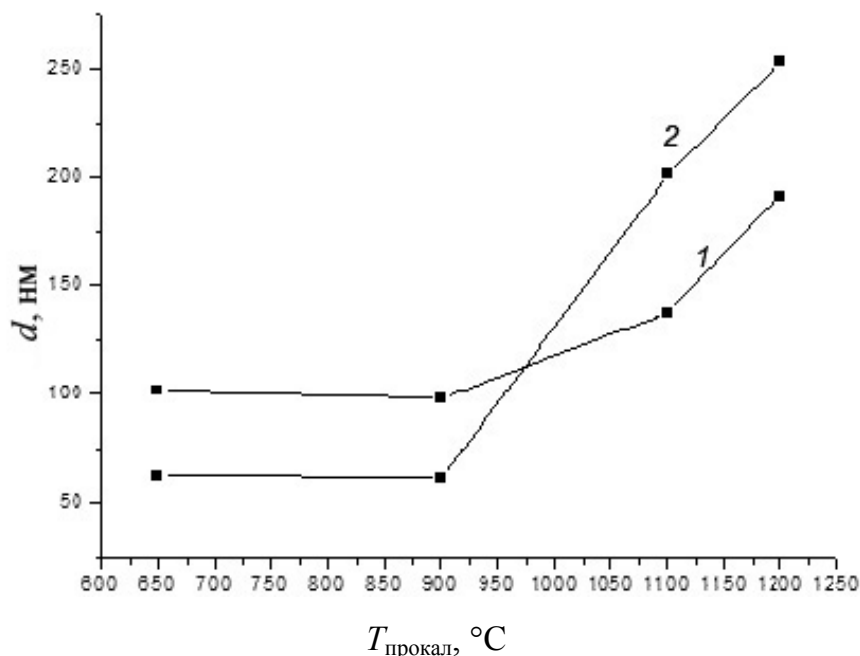
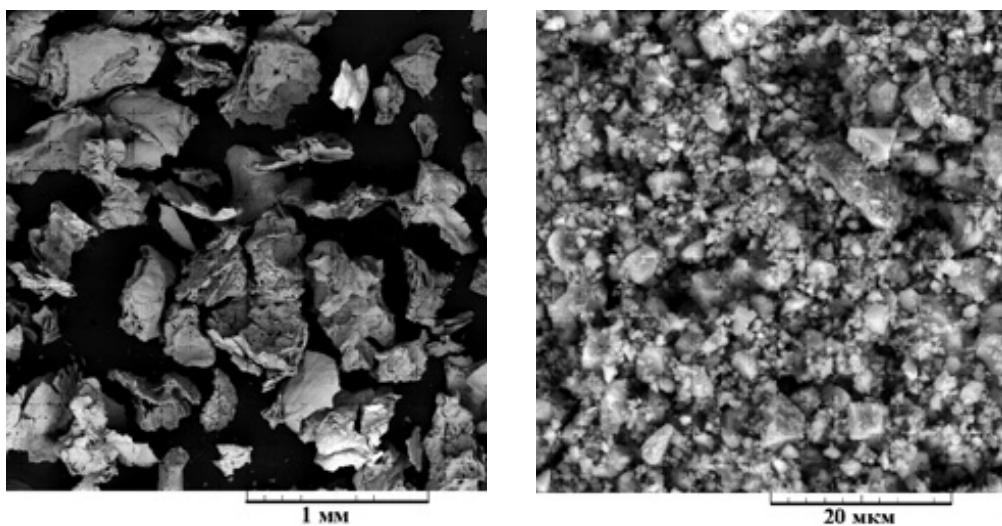


Рис. 3.48. Условный диаметр частиц в зависимости от температуры прокаливании:  
 1 – при синтезе  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ; 2 – при синтезе  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$



а)

б)

Рис. 3.49. СЭМ-изображения порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ , полученного при горении в карбамиде и ГМТА после синтеза и прокаливании при  $650^\circ\text{C}$  (а) и размолотого в ступке (б)



Из рассмотрения ИК-спектров образцов  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  (рис. 3.50) видно, что полоса на  $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями групп О–Н и колебаниями молекул связанной воды НОН, абсорбированной пористыми частицами оксида, при температуре прокаливания  $1200\text{ °C}$  уменьшается примерно в два раза по сравнению с образцом без висмута, полоса на  $2860\text{--}2870\text{ см}^{-1}$  (С–Н) при прокаливании на воздухе практически отсутствует, также уменьшается интенсивность полос в области  $1570\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ , связанных с наличием остаточных групп карбонатов.

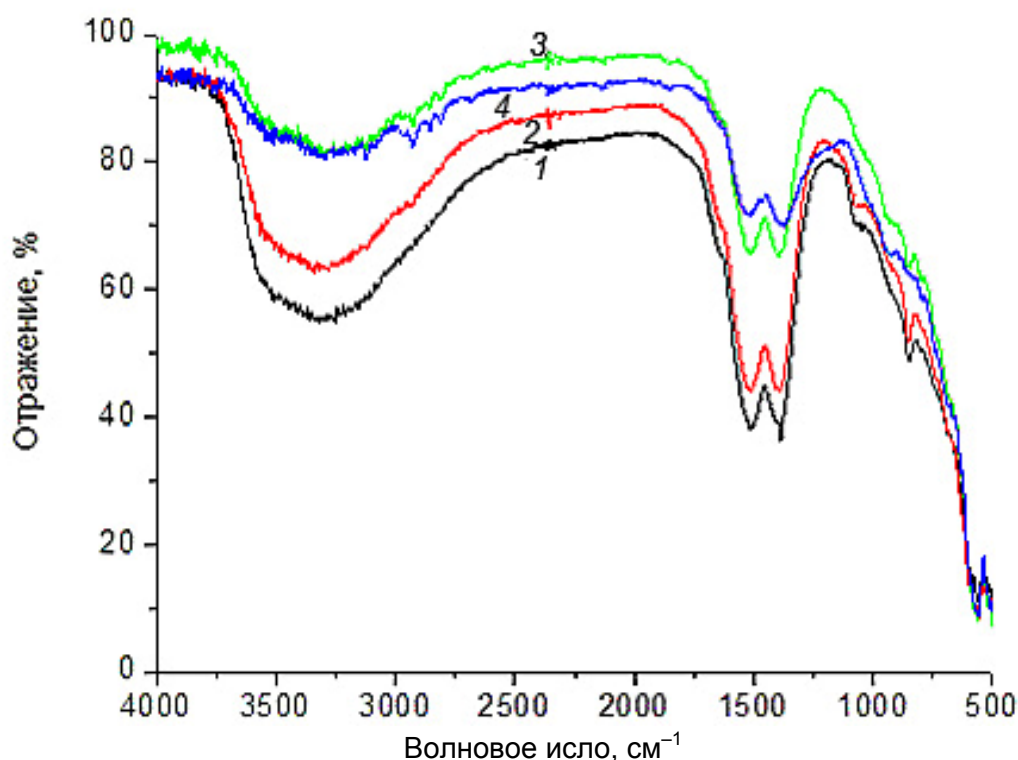


Рис. 3.50. ИК-спектры образцов  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ , полученных при горении в карбамиде и ГМТА и прокаленных при различных температурах: 1 –  $650\text{ °C}$ ; 2 –  $900\text{ °C}$ ; 3 –  $1100\text{ °C}$ ; 4 –  $1200\text{ °C}$

Введение дополнительно азотнокислого висмута в состав горючей смеси и термообработка при температурах  $1100\text{--}1200\text{ °C}$  позволили получить порошок оксида иттрия, солегированного ионами европия и висмута ( $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ ), с меньшим содержанием гидроксида (в два раза), что уменьшает эффект тушения люминесценции и приводит к повышению ее интенсивности.

Спектры люминесценции полученных порошков приведены на рис. 3.51. Видно, что при возбуждении на длине волны 395,5 нм (фиолетовое излучение) спектр фотолюминесценции  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  демонстрирует узкую полосу с центром на 612 нм (красная область), а введение ионов висмута в структуру порошка в качестве соактиватора ведет к увеличению интенсивности люминесценции на 15–20 %, при этом расположение линий в спектре не изменяется.

Рентгенофазовый анализ показал наличие в обоих порошках ( $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  и  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ , прокаленных при  $T = 650$  °С) кристаллической монофазы оксида иттрия в соответствии с данными каталога JCPDS–1996. Других фаз в составе полученных образцов не обнаружено, что связано с малой концентрацией ионов европия и висмута в структуре.

Введение в состав горючей смеси азотнокислого висмута с последующей термообработкой порошков при температурах 1100–1200 °С дало возможность получения обезвоженных материалов в системе  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ , что позволило снизить эффект тушения люминесценции и повысить ее интенсивность.

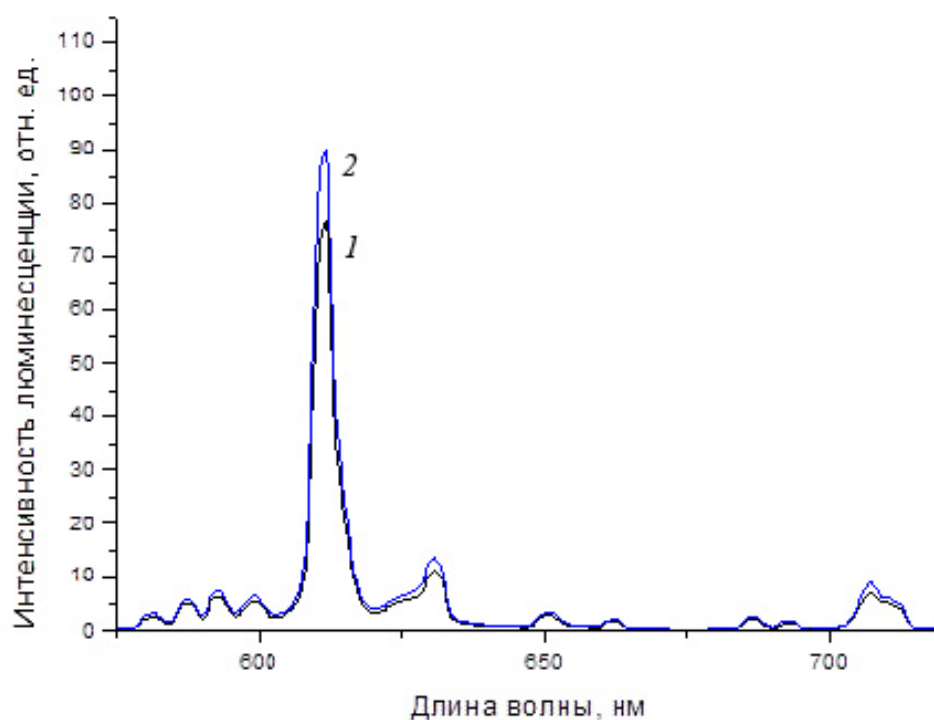


Рис. 3.51. Спектры люминесценции порошков  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (1) и  $Y_2O_3 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$  (2) в зависимости от наличия в решетке оксида ионов висмута при  $T = 650$  °С

В результате проведенных исследований изучен метод термохимического синтеза субмикронных порошков оксида иттрия, активированных европием и солегированных висмутом, с использованием в качестве горючего смеси карбамида и ГМГА. В результате получили порошки с удельной поверхностью  $S_{уд} = 7,7-12,8 \text{ м}^2/\text{г}$  и диаметром первичных частиц от 62 до 253 нм. Термообработка порошков после размола при температурах 900–1200 °С вызывает некоторый рост частиц  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , а введение нитрата висмута в систему приводит к полупорному увеличению их размеров, что связано с большей поверхностной энергией висмутсодержащих частиц.

Установлено, что при возбуждении порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  на длине волны 395,5 нм (фиолетовое излучение) спектр фотолюминесценции демонстрирует узкую полосу с максимумом на длине волны 612 нм (красная область), а введение ионов висмута в структуру в качестве соактиватора ведет к увеличению интенсивности люминесценции на 15–20 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез наноструктурированных композиционных материалов имеет ряд особенностей, связанных как с формированием наночастиц, так и параметрами матрицы, в которой они локализованы. Золь-гель технология является универсальным методом синтеза таких систем – однокомпонентных и многокомпонентных оксидных материалов (порошков, высокопористых ксерогелей и стекол) – и обладает существенными преимуществами по сравнению со стандартными технологиями: высокой гомогенностью получаемых композитов, возможностью формирования монолитных кварцевых стекол, содержащих наночастицы при значительно более низких температурах (в одностадийном процессе), чем в методе плавления шихты. Высокая реакционная способность пористой ксерогельной заготовки дает возможность получать неравновесные наноразмерные фазы металлических и полупроводниковых частиц.

В результате экспериментальных исследований процессов синтеза наноструктурированных композиционных материалов были определены условия, при которых возможно регулировать процесс формирования наночастиц, их структуру, химический и стехиометрический состав, зарядовое состояние активных элементов.

Отдельно изучены процессы получения мишеней заданного стехиометрического состава, содержащих наночастицы для формирования тонких пленок вакуумными методами (ионно-лучевое распыление и импульсно-лазерное испарение), позволяющих переносить сформированные структуры, содержащие локализованные наночастицы металлов и их полупроводниковые соединения, в пленку.

Определены механизмы регулирования внутренней структуры формируемых композиционных материалов в процессе перехода золь (ультрадисперсная система) → ксерогель → твердое тело, а также особенности взаимодействия легирующих ионов и формируемых наночастиц с матрицей при внешней термостимулированной обработке в контролируемой газовой среде: на воздухе, в атмосфере азота, кислорода, водорода.

Отдельно рассмотрены вопросы термохимического синтеза ИАГ и оксида иттрия, легированных ионами РЗЭ, перспективных люминофоров для преобразования излучения синих светодиодов в белый свет, а также условий получения прозрачной керамики.

Монография охватывает широкий спектр результатов исследований, полученных автором в соавторстве с коллективом научно-исследовательской лаборатории «Техническая керамика и наноматериалы» за последние 15 лет в области синтеза оксидных материалов различного функционального назначения с применением золь-гель метода и в сочетании с термохимическим синтезом. Многие вопросы, связанные с влиянием матрицы на особенности локализации легирующих добавок (наночастиц, ионов переходных и редкоземельных материалов, комплексных соединений фосфора), а также обусловленные этим изменения параметров формируемых материалов (порошков, наноструктурированных композитов, стекол и пленок) остаются открытыми. Исследования в этом направлении будут продолжены. Особое внимание будет уделено изучению механизмов образования и свойств наночастиц в композиционных материалах, а также проблемам получения наноструктурированных композитов (в виде порошков и керамик сложного состава), обладающих улучшенными люминесцентными характеристиками в видимой и ИК-областях спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Наночастицы железа в аморфном  $\text{SiO}_2$ : рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры / Э. З. Курмаев [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т. 47, вып. 4. – С. 728–730.
2. Синтез и свойства мезопористого композита на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  / А. Н. Мурашкевич [и др.] // Неорган. материалы. – 2014. – Т. 45, № 10. – С. 1223–1229.
3. 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.
4. 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. of Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 185. – P. 109–114.
5. Kosuge, K. Titanium-Containing Porous Silica Prepared by a Modified Sol-Gel Method / K. Kosuge, P. S. Singh // J. Phys. Chem. – 1999. – Vol. 103. – P. 3563–3569.
6. 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. – 1998. – Vol. 102. – P. 5870–5875.
7. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокompозитов на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  / С. Н. Ивичева [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 5. – С. 1027–1034.
8. Role of fluorine ions in the formation of silica gel structure and gel glass / E. N. Poddenezhny [et al.] // Materials Science. – 2002. – Vol. 20, N 2. – P. 53–62.
9. Термохимический синтез наноструктурированных порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и их люминесцентные свойства / О. В. Давыдова [и др.] // Тонкие хим. технологии. – 2017. – Т. 12, № 1. – С. 31–38.
10. White color light emitting device : United States Patent, № US 7,129,526 B2 / Shinsuke Fujiwara (JP) // Dec. 20, 2004.
11. High efficient LED for white light / M. Nazarov [et al.] // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2005. – Vol. 4, N 4. – P. 485–495.

12. Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting / Chung-Hsiu Lu [et al.] // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 80, N 19. – P. 3608–3610.
13. Спектры люминесценции, эффективность и цветовые характеристики светодиодов белого свечения на основе *p-n*-гетероструктур InGaN/GaN, покрытых люминофорами / М. Л. Бадгутдинов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 6. – С. 758–763.
14. Люминофорные покрытия для светодиодных преобразователей / Е. Н. Подденежный [и др.] // Сборник тезисов докладов XIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям, Санкт-Петербург, 7–9 окт. 2019 г. – СПб., 2019. – С. 143–144.
15. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. – 210 с.
16. Erbium-doped Ge<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel waveguides / A. Martucci [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 322. – P. 295–299.
17. 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, Minsk, 17–21 May. – Minsk, 1999. – P. 212–214.
18. Wang, Q.-M. Novel Luminescent molecular-based hybrid organic-inorganic terbium complex covalently bonded materials via sol-gel process / Q.-M. Wang, B. Yan // Inorg. Chem. Commun. – 2004. – Vol. 7. – P. 747–750.
19. Неорганические стекла и изделия на их основе для волоконно-оптических систем связи и датчиков / М. Р. Гордова [и др.] // Итоги науки и техники. Серия: Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. – М., 1989. – С. 120.
20. Hench, L. L. The sol-gel process / L. L. Hench, J. K. West // Chem. Reviews. – 1990. – Vol. 90. – P. 58–62.
21. Импульсная и непрерывная генерация на новом лазерном кристалле Cr<sup>3+</sup> : Li : Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> / А. В. Гайстер [и др.] // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34, № 8. – С. 693–694.
22. Андрианов, Н. Т. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков / Н. Т. Андрианов, С. С. Стрельников, С. М. Дягилец // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 15–17.

23. Физико-химические проблемы получения исходных материалов для формирования прозрачной оксидной керамики / Ю. Л. Копылов [и др.] // XI национальная конференция по росту кристаллов : тез. докл. / ИК РАН, Москва, 13–17 дек. 2004 г. – М., 2004. – С. 525.
24. Синтез и спектральные характеристики хромсодержащих ультрадисперсных порошков и стеклокристаллических материалов, формируемых золь-гель методом / А. А. Бойко [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2005. – Вып. 2. – С. 100–106.
25. Получение нанодисперсных частиц легированного иттрий-алюминиевого граната с использованием золь-гель процесса / Е. Н. Подденежный [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2011. – Т. 84, № 9. – С. 1450–1453.
26. Формирование наноструктурированных частиц иттрий-алюминиевого граната, активированного церием, методом горения / Е. Н. Подденежный [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 63–67.
27. Химия поверхности кремнезема : в 2 ч. / под ред. А. А. Чуйко. – Киев : УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1. – 736 с.
28. Неймарк, И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк. – Киев : Наук. думка, 1982. – 216 с.
29. Особенности взаимодействия  $\text{Cu(II)}$  на поверхности силикагеля, активированной одновременно амино и меркаптопропильными группами / А. К. Трофимчук [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 424–430.
30. Петров, Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – М. : Наука, 1986. – 368 с.
31. Алексеенко, А. А. Функциональные материалы на основе диоксида кремния, получаемые золь-гель методом / А. А. Алексеенко, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 183 с. : ил.
32. Поверхностные явления и дисперсные системы : крат. конспект лекций по курсу / сост. В. Ф. Марков. – Екатеринбург : УПИ, 2006. – 162 с.
33. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
34. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанотехнологии / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 11. – С. 995–1007.



35. Ребиндер, П. А. Избранные труды : в 2 т. / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978–1979. – 393 с.
36. Dislich, H. Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application / H. Dislich // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1983. – Vol. 57. – P. 371–388.
37. Dislich, H. A New Route to Multicomponent Oxyde Glasses / H. Dislich // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1971. – Vol. 10. – P. 363–370.
38. Sakka, S. Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future / S. Sakka // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 1985. – Vol. 64. – P. 1463–1466.
39. Петровский, Г. Т. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема / Г. Т. Петровский, В. С. Шашкин, А. К. Яхкинд // *Физика и химия стекла.* – 1997. – Т. 23, № 1. – С. 43–54.
40. Preparation of High-Silica Glasses from Colloidal Gels: I. Preparation for Sintering and Properties of Sintered Glasses / E. M. Rabinovich [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1983. – Vol. 60, N 10. – P. 683–688.
41. Clasen, R. Preparation of High-Purity Silica Glasses by Sintering of Colloidal Particles / R. Clasen // *Glastech. Ber.* – 1987. – Vol. 60, N 4. – P. 125–132.
42. Clasen, R. Preparation and Sintering of High-Density Green Bodies to High-Purity Silica Glasses / R. Clasen // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1987. – Vol. 89. – P. 335–344.
43. Особенности процессов сушки монолитных кремнегелей для получения стекол / Е. Н. Мазурин [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 1988. – Т. 14, № 1. – С. 146–149.
44. Mackenzie, J. D. Sol-gel research-achievements since 1981 and prospects for the future / J. D. Mackenzie // *J. Sol-gel Sci. and Tech.* – 2003. – Vol. 26, N 3. – P. 23–27.
45. Brinker, C. F. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C. F. Brinker, G. W. Scherer. – San Diego : Academic Press, Inc., 1990. – 908 p.
46. Schmidt, H. New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials / H. Schmidt // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1985. – Vol. 73. – P. 681–691.
47. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization, and Applications / Ed. S. Sakka, Kluwer Academic Publishers. – New York, 2004. – Vol. 3. – 630 p.

48. Wilkes, G. L. «CERAMERS»: hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species into inorganic glasses utilizing a sol-gel approach // G. L. Wilkes, B. Orler, H. H. Huang // *Polymer. Prep.* – 1985. – Vol. 26, N 2. – P. 300–302.
49. Imai, Y. Reversible formation of penetrating polymer network structure in organic-inorganic polymer hybrid / Y. Imai, K. Naka, Y. Chujo // *Polymer Journal.* – 1998. – Vol. 30, N 12. – P. 90–95.
50. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов / Е. Н. Подденежный [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 654–661.
51. Золь-гель синтез нанокомпозитов с использованием аэросилов, модифицированных оксидами хрома, ванадия и фосфора / Е. Н. Подденежный [и др.] // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого.* – 2008. – № 2 (33). – С. 48–56.
52. Стоцкая, О. А. Реология коллоидных систем на основе модифицированных пирогенных кремнеземов / О. А. Стоцкая [и др.] // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Серія хім. навук.* – 2007. – № 1. – С. 23–27.
53. Application of chromium-containing silica for synthesizing functional glass-like materials by the sol-gel method / M. V. Borysenko [et al.] // *J. of Sol-Gel Science and Tech.* – 2004. – Vol. 32. – P. 327–331.
54. Богатырев, В. М. Химические и термические превращения поверхностных структур фосфорсодержащего дисперсного кремнезема / В. М. Богатырев, А. А. Чуйко // *Химия поверхности кремнезема.* – Киев : Ин-т химии поверхности НАН Украины, 2001. – Ч. 2. – С. 447–486.
55. Паховчишин, С. В. Реологические свойства водных дисперсий аэросила, модифицированного треххлористым фосфором / С. В. Паховчишин, В. М. Богатырев, В. Ф. Гриценко // *Укр. хим. журн.* – 1994. – Т. 60, № 5–6. – С. 404–408.
56. Композиты, содержащие наноразмерные частицы оксидов титана и хрома, формируемые золь-гель методом / Е. Н. Подденежный [и др.] // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого.* – 2006. – № 2 (25). – С. 25–30.
57. Bogatyrov, V. M. Mass Spectrometry of Phosphorus-containing Acids Chemisorbed on a Disperse Silica Surface / V. M. Bogatyrov, V. A. Pokrovskiy // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1995. – Vol. 9, N 7. – P. 580–582.

58. Дегидроксилирование золь-гель стекол и стеклокомпозитов с использованием аэросилов, модифицированных соединениями фосфора / О. А. Стоцкая [и др.] // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 740–747.
59. Способ получения легированного кварцевого стекла : пат. 10660 Респ. Беларусь, С 03В 8/02 / Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Стоцкая О. А. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20050093 ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 30.06.08.
60. Способ получения фосфорсодержащего кварцевого золь-гель стекла : пат. 15099 Респ. Беларусь, С 03В 8/02, С 03В 20/00 / Стоцкая О. А., Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Борисенко Н. В. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20091468 ; заявл. 19.10.09 ; опубл. 26.07.11.
61. Judd-Ofelt analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels / K. Driesen [et al.] // Phys. Chem. – 2003. – Vol. 5. – P. 198–202.
62. Ягодин, Г. А. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин, С. З. Каган, В. В. Тарасов. – М. : Химия, 1981. – С. 399.
63. 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.
64. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла, активированного РЗЭ / Н. Н. Химич [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 210–215.
65. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев [и др.]. – Л. : Наука, 1974. – 218 с.
66. Наноструктурная стеклокерамика с оптически активными компонентами, формируемая золь-гель методом / Е. Н. Подденежный [и др.] // Порошковая металлургия : Респ. сб. науч. тр. – Минск : ОДО ТОНПИК, 2006. – Вып. 29. – С. 150–156.
67. Способ получения легированного кварцевого стекла : пат. 10164 Респ. Беларусь, С 03В 8/02, 20/00 / Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Стоцкая О. А., Химич Е. Н., Кенько В. М., Химич Н. Н. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20050975 ; заявл. 10.10.05 ; опубл. 30.06.07.
68. Синтез, структура и фотофизические свойства нанокompозитов в системе органический комплекс  $\text{Cu}^+-\text{SiO}_2$  / Н. Н. Химич [и др.] // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 4. – С. 555–561.
69. Tenkyong, T. Investigation of sol-gel processed  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  nanocomposite as a potential photoanode material / T. Tenkyong [et al.] //

- Materials Science-Poland. – P.147–153. – Режим доступа: <http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/>. DOI: 10.1515/msp-2015-0097
70. Каплунова, А. М. Термостойкие медьсодержащие стекла для светосигнальных огней авиационной техники / А. М. Каплунова, Р. П. Келина // Перспектив. материалы. – 2005. – № 5. – С. 31–37.
  71. 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.
  72. Preparation of Hollow CuO / SiO<sub>2</sub> Spheres and Its Catalytic Performances for the NO + CO and CO Oxidation / X. Niu [et al.] // Journal Scientific reports. – 2020. – Vol. 5. – P. 9153–9160.
  73. 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.
  74. Preparation of Cu–SiO<sub>2</sub> composite aerogel by ambient drying and the influence of synthesizing conditions on the structure of the aerogel / A. G. Li [et al.] // Chinese Sci Bull. – 2011. – Vol. 56, N 7. – P. 685–690.
  75. Bawaked, S. Structural and catalytic properties of copper silicate nanomaterials / S. Bawaked, K. Narasimharao // Scientific Reports. – 2020 – Vol. 10, N 518. DOI: 10.1038/s41598-020-57502-z
  76. Хабас, Т. А. Нанопорошки металлов в технологии керамики : учеб. пособие / Т. А. Хабас. – 2-е изд. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. – 230 с.
  77. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Л. Ф. Абаева [и др.] // Альманах клин. медицины. – 2010. – № 22. – С. 10–16.
  78. Гульченко, С. И. Перспективы создания антибактериальных препаратов на основе наночастиц меди / С. И. Гульченко, А. А. Гусев, О. В. Захарова // Вестн. Том. гос. ун-та. – 2014. – Т. 19, вып. 5. – С. 1397–1399.
  79. Антибактериальное действие наночастиц меди / И. В. Бабушкина [и др.] // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Серия: Медицина. – 2012. – № 2. – С. 137–139.
  80. Evaluation of antimicrobial activity and adsorption of silica nanoparticles doped with CuO / E. T. Zaroni [et al.] // Revista Materia. – 2019. – Vol. 24, iss. 1. DOI: 10.1590/S1517-707620190001.0661

81. Tohidi, S. H. Comparison nanostructure behavior of copper species on the silicamatrix xerogels / S. H. Tohidi // IJE Transactions B: Applications – 2011. – Vol. 24, N 2. – P. 147–153.
82. Dependence of Spectroscopic Properties of Copper Oxide Based Silica Supported Nanostructure on Temperature / F. A. Akgul [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 147. – P. 987–995.
83. Preparation and Characterization of Solution-Processed Nanocrystalline p-Type  $\text{CuAlO}_2$  Thin-Film Transistors / M. S. Li [et al.] // Nanoscale Res. Lett. – 2018. – Vol. 13. – P. 259–265.
84. Bipolar  $\text{Cu}/\text{HfO}_2/\text{p}^{++}$  Si Memristors by Sol-Gel Spin Coating Method and Their Application to Environmental Sensing / S. A. Hadi [et al.] // Journal Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – article number: 9983. DOI: 10.1038/s41598-019-46443-x
85. Алексеенко, А. А. Синтез и свойства ксерогелей состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , предназначенных для применения в биомедицинских исследованиях / А. А. Алексеенко, М. Ф. С. Х. Аль-Камали, О. А. Титенков // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2020. – № 3/4 (82, 83). – С. 40–47.
86. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Моделирование технологического процесса создания сферических лазеров на основе микро- и наночастиц благородных металлов, покрытых диэлектрической  $\text{SiO}_2$ -оболочкой / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Радіоелектроніка і молодь у ХХІ столітті – 2018 : Матеріали 22-го міжнародного молодіжного форуму, м. Харків, 17–19 апр. 2018 г. / Харківський національний університет радіоелектроніки. – Харків, 2018. – Т. 1. – С. 9–10.
87. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Мишени  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  ( $\text{Cu}^\circ$ ) для нанесения тонких пленок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко, Хамдан А. С. Аль-Шаамири // Докл. нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 348–355.
88. Galikhanov, M. F. Elektret effect in Compounds of Polystyrene with Aerosil / M. F. Galikhanov, D. A. Eremeev, R. Y. Deberdeev // Russian Journal of Appl. Chem. – 2003. – N 10. – P. 1651–1654.
89. Structural properties of micropowders composition  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  &  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  prepared by sol-gel method / M. F. S. H. AL-Kamali [et al.] // Al-Andalus Journal of Applied Sciences. – 2021. – Vol. 8, N 13 (Jan.–Jun.). – P. 99–117. – Made of access: <http://www.andalusuniv.net/AUSTNEW/contentCustom.php?pid=515&menu=showNumM&page=4>. – Date of access: 30.06.2021.

90. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Сорбционная способность чистых SiO<sub>2</sub>-порошков и формирование в их структуре наночастиц восстановленной меди / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Актуальные вопросы физики и техники – 2019 : материалы VIII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2019 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2019. – Ч. 2. – С. 4–6.
91. Kaldec, O. Comments on the limits of applicability of the mechanism of capillary condensation / O. Kadlec, M. M. Dubinin // Journal of Colloid and Interface Science. – 1969. – Vol. 31. – P. 479–489.
92. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Структурообразование SiO<sub>2</sub>-ксерогелей, содержащих соединения меди различного фазового состава / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко, О. А. Титенков // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 3 (44). – С. 7–12.
93. Оленин, А. Ю. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов / А. Ю. Оленин // Рос. нанотехнологии. – 2014. – Т. 9, № 9–10. – С. 19–24.
94. Porous glasses with silver nanoparticles as the sensitive material for sensors to measure the index of refraction of analytes / A. S. Pshenova [et al.] // Journal of Optical technology. – 2016. – Vol. 83, N 7. – P. 438–440.
95. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Изменение функциональных характеристик золь-гель материалов путем их структурирующей термообработки в контролируемых газовых средах / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Актуальные вопросы физики и техники – 2018 : материалы VII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2018 г. / ГГУ им. Ф. Скорины. – Гомель, 2018. – Ч. 1. – С. 18–20.
96. Manual pages // Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) data analysis software. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/presentations-masks.html>. – Дата доступа: 27.08.2021.
97. An, V. Optical and AFM studies on p-SnS thin films deposited by magnetron sputtering / V. An, M. Dronova, A. Zakharov // Chalcogenide Letters – September. – 2015 – Vol. 12, N 9. – P. 483–487.
98. Синицына, О. Анализ и распознавание графической информации в наноскопии / О. Синицына, А. Филонов, И. Яминский // Наноиндустрия. – 2009. – № 3. – С. 1–7.

99. Бавыкин, О. Б. Автоматизация измерений параметров шероховатости поверхности / О. Б. Бавыкин, Е. В. Кривоzubова // Инженер. вестн. Дона. – 2019. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2019/5727>. – Дата доступа: 25.03.2019.
100. Preparation of Cu–SiO<sub>2</sub> composite aerogel by ambient drying and the influence of synthesizing conditions on the structure of the aerogel / G. A. Li [et al.] // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – P. 2767–2785.
101. Theivasanthi, T. X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder / T. Theivasanthi and M. Alagar // Scholars Research Library, Archives of Physics Research. – 2010. – Vol. 1, N 2. – P. 112–117.
102. Малявский, Н. И. Золь-гель синтез ортосиликатов / Н. И. Малявский, Б. В. Покидько // Вестн. МГСУ. – 2012. – Т. 8. – С. 131–138.
103. Sol-gel synthesis of silica glasses, doped with nanoparticles of cerium oxide / M. V. Borysenko [et al.] // A. P. Shpak, P. P. Gorbiyk (eds.), Nanomaterials and Supramolecular Structures, Springer Science & Business Media B.V, 2009. – P. 227–233.
104. Семченко, А. В. Исследование сорбционных свойств силикагелей, полученных золь-гель методом / А. В. Семченко, В. В. Сидский, О. И. Тюленкова // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – № 1 (34). – С. 38–40.
105. Синтез и исследование газочувствительных свойств тонких пленок оксида меди / А. В. Смирнов [и др.] // Приклад. физика. – 2020. – № 1. – С. 53–57.
106. Вилья, Н. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д. А. Голосов, Т. Д. Нгуен // Докл. БГУИР. – 2019. – № 5 (123). – С. 87–93.
107. PDF RRUFF Database. – Режим доступа: <https://rruff.info/chem=Cu/display=default/R140763>. – Дата доступа: 25.09.2021.
108. Rogachev, A. V. Plasma-Chemical Synthesis of Plasmon Metal-Polymer Coatings, Their Structure and Properties / A. V. Rogachev, M. A. Yarmolenko, A. A. Rogachev // Conference: International Conference on Global Research and Education, INTER-ACADEMIA 2017: Recent Advances in Technology Research and Education. – P. 104–109. DOI: 10.1007/978-3-319-67459-9\_14
109. Электрические свойства тонких пленок SiO<sub>2</sub>:Cu<sup>0</sup>, нанесенных методом импульсного лазерного испарения / М. Ф. С. Х. Аль-Камали [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 2 (51). – С. 7–11.

110. Влияние тонкопленочных покрытий  $\text{SiO}_2 : \text{Me}$  на эффективность фотогенерирующих элементов / А. А. Бойко [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2022. – № 3 (90). – С. 44–54.
111. Gurin, V. S. Optical features of the silica sol-gel derived glasses doped with copper selenide nanoparticles / V. S. Gurin, A. A. Alexeenko // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, N 3–4. – id. 1940021 (5 pages).
112. Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени / А. П. Достанко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 9. – С. 1274–1279.
113. Structure and optical properties of Cu-DLC composite films deposited by cathode arc with double-excitation source / B. Zhou [et. al.] // Diamond and Related Materials. – 2016. – Vol. 69. – P. 191.
114. Chromium-doped silica optical fibres: influence of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field / V. Felice [et al.] // Opt. Mater. – 2001. – Vol. 16. – P. 269–277.
115. Романова, Н. И. Упрочнение миниатюрных изделий из форстеритовой керамики методом пропитки в растворах солей / Н. И. Романова, Б. П. Романов, Е. С. Худобин // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 17–18.
116. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом / Н. Т. Андрианов [и др.] // Стекло и керамика. – 2002. – № 6. – С. 16–19.
117. Косенко, Н. Ф. Синтез и физико-химическое исследование муллитообразующей суспензии / Н. Ф. Косенко, Ю. В. Пимков, Н. В. Филатова // Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, вып. 12. – С. 32–34.
118. Transparent Glass-Ceramics Doped by Chromium (III): Spectroscopic Properties and Characterization of Crystal Phase / A. Reisfeld [et al.] // J. Non-Cryst. Sol. – 1987. – Vol. 91. – P. 333–350.
119. Bell, G. H. Physical and Optical Properties of Chromium Doped Glass-Ceramics / G. H. Bell // Report to D. O. E. under Grant № DE-FG02-84ER45103, 1987.
120. Andrews, L. J. Luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$  in Mullite Transparent Glass-Ceramics / L. J. Andrews, G. H. Bell, A. Lempicki // J. Lumin. – 1986. – Vol. 36. – P. 65–74.
121. Бойко, А. А. Создание, исследование и применение новых стеклообразных и композиционных материалов на основе золь-гель



- процесса / А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2004. – № 4. – С. 17–24.
122. Золь-гель синтез форстеритовой керамики, люминесцирующей в ИК-области спектра / О. А. Стоцкая [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2005. – № 3 (22). – С. 3–12.
123. Способ получения форстеритовой керамики : пат. 10452 Респ. Беларусь, С 03В 35/622, 35/16 / Стоцкая О. А., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20050989 ; заявл. 14.10.05 ; опубл. 30.06.07.
124. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин ; под ред. Ю. Н. Кукушкина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1992. – 592 с.
125. Получение хромсодержащей керамики на основе форстерита / Е. Н. Подденежный [и др.] // Порошковая металлургия : Респ. сб. науч. тр. – Минск : ОДО ТОНПИК, 2005. – Вып. 28. – С. 121–126.
126. Хромсодержащие нанокерамические порошки на основе форстерита и муллита – перспективные материалы для формирования лазерных сред и люминофоров / О. А. Стоцкая [и др.] // Перспектив. материалы. – 2006. – № 6. – С. 34–39.
127. Афонина, Г. А. Получение порошка форстерита методами золь-гель технологии / Г. А. Афонина, В. Г. Леонов, О. Н. Попова // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 19–23.
128. Золь-гель синтез и люминесцентные свойства хромсодержащей керамики / О. А. Стоцкая [и др.] // Вестн. БРФФИ. – 2006. – № 4. – С. 85–91.
129. Кингери, В. Д. Спекание в присутствии жидкой фазы / В. Д. Кингери // Кинетика высокотемпературных процессов / В. Д. Кингери ; под ред. В. Д. Кингери. – М. : Металлургия, 1965. – С. 271–284.
130. Орлов, С. В. Химический фактор при жидкостно-рекристаллизационном спекании корунда / С. В. Орлов // Стекло и керамика. – 2005. – № 7. – С. 15–20.
131. Phosphor Handbook / Eds Sh. Shionoya, W. M. Yen. Boca Raton: Boston; London; New York; Washington DC: CRC Press, 1999. – 241 p.
132. Высокоплотная керамика на основе оксида магния и алюмомагниевого шпинели / Е. Н. Подденежный [и др.] // Порошковая металлургия : Республик. сб. науч. трудов. – Минск : ОДО ТОНПИК, 2008. – Вып. 31. – С. 163–166.

133. Феолентов, А. В. Желтые люминофоры, применяемые в производстве белых светодиодов / А. В. Феолентов. – Режим доступа: <http://led22.ru/ledstat/lumi/lumi.html>. – Дата доступа: декабрь 2022.
134. Luminescence properties of  $Tb^{3+} : Y_3Al_5O_{12}$  nanocrystallites prepared by the sol-gel method / D. Hreniaka [et al.] // *Optical Materials*. – 2004. – Vol. 26, N 2. – P. 117–121.
135. Qiongrong, O. Enhancement of Emission Intensity of  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  Phosphor by Surface Modification of Wet Etching / O. Qiongrong, L. Rongqing // in *Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2012)*, paper LM2B.6. – Режим доступа: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=SOLED-2012-LM2B.6>. – Дата доступа: декабрь 2022.
136. Synthesis of  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  phosphors by a modified impinging stream method: a crystal growth and luminescent properties study / Z. Zhou [et al.] // *J. Phys. D: Applied Physics*. – 2012. – Vol. 45, N 19. – 195105 (8pp). DOI: 10.1088/0022-3727/45/19/195105
137. Blasse, G. Investigation of some Ce-activated phosphors / G. Blasse, A. Bril // *J. Chemical Physics*. – 1967. – Vol. 47, N 12. – P. 5139–5245.
138. An investigation of phase stability in the  $Y_2O_3-Al_2O_3$  system / J. S. Abell [et al.] // *J. Materials Science*. – 1974. – N 9 (4). – P. 527–537.
139. Pan, Yue-xiao. Tailored photoluminescence of YAG : Ce phosphor through various methods / Yue-xiao Pan, Ming-mei Wu, Qiang Su // *J. Physics and Chemistry of Solids*. – 2004. – N 65. – P. 845–850.
140. Zhang, Qi-wu. Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of yttrium aluminum garnet / Qi-wu Zhang, F. Saito // *J. Powder Technology*. – 2003. – N 129. – P. 86–91.
141. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant / J. G. Li [et al.] // *J. European Ceramic Society*. – 2000. – N 20. – P. 2395–2405.
142. Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) nano-powder by co-precipitation method / G. G. Xu [et al.] // *J. Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60, N 7. – P. 962–965.
143. Preparation and characterization of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) nano-powder by co-precipitation method / J. Su [et al.] // *J. Materials Research Bulletin*. – 2005. – Vol. 40, N 8. – P. 1279–1285.

144. Wan, H. Z. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method / H. Z. Wan, L. Gao, K. Niihara // *J. Materials Science and Engineering*. – 2000. – A288. – P. 1–4.
145. Tong, S. H. Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method / S. H. Tong, T. S. Lu, W. Guo // *J. Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61, N 21. – P. 4287–4289.
146. Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG : Ce<sup>3+</sup> phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method / Chun-jia Liu [et al.] // *J. Trans Nonferrous Met Soc China*. – 2007. – Vol. 17 (5). – P. 1093–1099.
147. Vaqueiro, P. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process / P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela // *J. Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8, N 1. – P. 161–163.
148. Low temperature synthesis of nanocrystalline Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG) and Ce-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> via different sol-gel methods / V. Michael [et al.] // *J. Materials Chemistry*. – 1999. – N 9. – P. 3069–3079.
149. Matsushita, N. Precipitation and calcination process for yttrium aluminium garnet precursors synthesized by the urea method / N. Matsushita, N. Tsuchiya, K. Nakatsuka // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1999. – Vol. 82, N 8. – P. 1977–1984.
150. Synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce<sup>3+</sup> phosphor in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al metal–CeO<sub>2</sub> ternary system / E. N. Galashov [et al.] // *B: Journal of Materials Science*. – 2017. – Vol. 52, N 22. – P. 13033–13039. DOI: 10.1007/s10853-017-1427-5
151. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation / D. J. Sordelet [et al.] // *J. Eur. Ceram.* – 1994. – Soc. 14. – P. 123–130.
152. Fujita, K. Synthesis of Hydrated Alumina Gel by the Homogeneous Precipitation Method / K. Fujita, K. Matsuda, I. Kayama // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1975. – Vol. 12, N 83. – P. 30–32.
153. Willerd, H. H. A Study of the Precipitation of the Precipitation of Aluminum Basic Sulfate by Urea / H. H. Willerd, N. K. Tang // *J. Am. Chem. Soc.* – 1937. – N 59. – P. 1190–1196.
154. Zhang, S. Study on coprecipitation synthesized Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce yellow phosphor for white LED / S. Zhand, W. Zhuand, T. Heetal // *J. of Rate Earth*. – 2010. – Vol. 28, N 5. – P. 713–716.
155. Беляков, А. А. Химические основы нанотехнологии твердофазных материалов различного функционального назначения : учеб. пособие / А. А. Беляков, Е. В. Жариков, А. А. Малыгин. – СПб. : Гос. технол. ин-т, 2006. – 102 с.

156. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method / Z. Sun [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 379. – P. L1–L3.
157. Нанопорошки оксида иттрия и алюмоиттриевого граната и лазерные керамики на их основе / Ю. Л. Копылов [и др.] // *Нанотехника*. – 2006. – № 3. – С. 62–69.
158. Process for producing nanoscale yttrium garnet fluorescent powders : United States Patent 6869544 B2 : МКИ C09K 09/80 / In-Gann Chen, Yu-Lin Chen ; заявитель и патентообладатель National Cheng Kung University. – № 90131074 A ; заявл. 31.10.02 ; опубл. 22.03.05.
159. Process for preparing mixed metal oxide powders : United States Patent 6482387 : МКИ C01G/4300 ; C01G/4900 ; C01G/3700 ; C01G/2300 ; C01G/2500 / Mehmet Ali Gln, Waltraud M. Kriven, My Hoang Nguyen ; заявитель и патентообладатель Waltraud M. Kriven. – № 09/333570 ; заявл. 16.07.99 ; опубл. 19.11.02.
160. Ультрадисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната и керамика на их основе / Е. Н. Подденежный [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела : сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 23–26 окт., 2007 г.* – Минск : Издат. центр БГУ, 2007. – Т. 2. – С. 321–323.
161. Synthesis of oxide powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route / My H. Nguyen [et al.] // *J. Mater. Res.* – 1999. – Vol. 14, N 8. – P. 1234–1237.
162. Chyng, B.-J. Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method / B.-J. Chyng, J.-Y. Park, S.-M. Sim // *Journal of Ceramic Processing & Research*. – 2003. – Vol. 4, N 3. – P. 145–150.
163. Yttrium aluminum garnet powders and processing : United States Patent 7022262 : МКИ C04B 35/44 / HeeDong Lee, Tai-II Mah, Triplicane A. Parthasarathy, Kristin A. Keller ; заявитель и патентообладатель UES, Inc. – N 10/724,272 ; заявл. 25.11.03 ; опубл. 04.04.06.
164. Growth of Yb : YAG and its laser performance / P. Z. Yang [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – Vol. 216. – P. 348–351.
165. Characteristics of large-sized Ce : YAG scintillation crystal grown by temperature / X. D. Xu [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2003. – Vol. 257. – P. 272–276.
166. Aschauer, U. Surface and mirror twin grain boundary segregation in Nd : YAG: An atomistic simulation study / U. Aschauer, P. Bowen,

- S. Parker // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91, N 8. – P. 2698–2705.
167. Continuous production of phosphor YAG:Tb nano-particles by hydrothermal synthesis in supercritical water / Y. Hakuta [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2003. – Vol. 38, N 7. – P. 1257–1265.
168. Kasuya, R. Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce<sup>3+</sup> nanophosphors / R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma // *J. Alloys. Compd.* – 2006. – Vol. 408–412. – P. 820–823.
169. Синтез нанодисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного церием (III) / Н. Н. Химич [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 667–673.
170. Fu, Y. Preparation and characterization of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphors powders by combustion process / Y. Fu, S. Wen, C. Hsu // *J. Alloys. Compd.* – 2008. – Vol. 458, N 1–2. – P. 318–322.
171. Fadlalla, H. M. H. YAG:Ce<sup>3+</sup> Nano-sized Particles Prepared by Precipitation Technique / H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 114. – P. 99–102.
172. Boyer, D. Structural and optical characterizations of YAG:Eu<sup>3+</sup> elaborated by the sol-gel process / D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou // *Opt. Materials.* – 2004. – Vol. 26. – P. 101–105.
173. Garskaite, E. D. Lanthanide-doped YAG via sol-gel process: microstructural, electrical and magnetic properties / E. D. Garskaite, A. J. Kareiva // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 68, N 8–9. – P. 677–684.
174. Синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия, и их применение для формирования наполненных полимерных оптических композитов / О. В. Давыдова [и др.] // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2017. – Т. 8, № 3. – С. 289–298.
175. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием : пат. 22052 Респ. Беларусь, С 30В 29/28, С 01F 7/02, 17/00 / Давыдова О. В., Дробышевская Н. Е., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20160193 ; заявл. 30.05.16 ; опубл. 10.04.18.
176. Glass-ceramics luminescent materials contained the doped yttrium-aluminum garnet particles prepared by the thermo-chemical method / A. A. Boiko [et al.] // *Proceedings of Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, Physics and Technology*

- of Surface” dedicated to the 90th birthday of Aleksey Chuiko, Academician of NAS of Ukraine – Kyiv, oct. 21–22, 2020. – P. 34.
177. Синтез наноструктурированной люминесцирующей керамики YAG : Ce с использованием кремнеземсодержащих легирующих систем / Е. Н. Подденежный [и др.] // *Материалы, технологии инструмент.* – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 101–104.
  178. Structure and Spectral and Luminescent Properties of  $Y_3Al_5O_{12}$  Ceramics Containing Ce and Cr / G. E. Malashkevich [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 82, N 4. – P. 585–590.
  179. Светильник светодиодный : пат. 7988U Респ. Беларусь : МПК F21S 8/00, H01J 63/00 / Добродей А. О., Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Соболев Е. В. ; заявитель и патентообладатель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № и 20110582 ; заявл. 18.07.11 ; опубл. 28.02.12.
  180. Павленок, А. В. Особенности синтеза наноструктурированных оксидных частиц в условиях микроволнового нагрева / А. В. Павленок, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко // *Наноструктурные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь (НАНО – 2012) : тез. докл. III Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 19–22 нояб. 2012 г. – СПб. : ЛЕМА, 2012. – С. 385.*
  181. Наноструктурированные люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната для дискретных фотолюминесцентных преобразователей светодиодных осветительных приборов / А. О. Добродей [и др.] // *Перспектив. материалы.* – 2013. – № 1. – С. 19–22.
  182. Особенности синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия с использованием метода горения / О. В. Давыдова [и др.] // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого.* – 2016. – № 2 (65). – С. 45–52.
  183. Павленок, А. В. Особенности получения наноструктурированных оксидных порошков с использованием микроволнового излучения / А. В. Павленок, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого.* – 2011. – № 4 (47). – С. 59–66.
  184. Люминофор : пат. 13651 Респ. Беларусь, С 09К 11/77 / Малашкевич Г. Е., Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Добродей А. О. ; заявитель и патентообладатель Ин-т физики НАН Беларуси и Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20090644 ; заявл. 05.05.09 ; опубл. 30.10.10.
  185. Прожектор светодиодный : пат. 10517U Респ. Беларусь : МПК F21S 8/00 / Соболев Е. В., Добродей А. О., Подденежный Е. Н.,

- Бойко А. А. ; заявитель и патентообладатель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № и 20140001 ; заявл. 03.01.14 ; опубл. 28.02.15.
186. Получение и спектрально-люминесцентные характеристики композиционных материалов на основе YAG : Ce для светодиодных преобразователей / О. В. Давыдова [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2016. – № 3. – С. 24–31.
  187. Стеклокристаллические люминесцентные материалы для преобразователей светодиодных осветительных приборов / А. О. Добродей [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2014. – № 1 (56). – С. 71–78.
  188. Композиционные материалы на основе иттрий-алюминиевого граната для белых светодиодов / А. О. Добродей [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка : материалы 9 Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 29–30 сент. 2010 г. / Ин-т порошковой металлургии. – Минск, 2010. – С. 45–46.
  189. Соболев, Е. В. Прямая задача моделирования светораспределения светодиодных модулей / Е. В. Соболев, Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко // Электроника инфо. – 2014. – № 8. – С. 33–36.
  190. Структура и спектрально-люминесцентные свойства нанокерамики  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}-Cr^{3+}$  / Г. Е. Малашкевич [и др.] // Наноструктурные материалы – 2014: Россия–Украина–Беларусь (НАНО – 2014) : материалы IV Междунар. науч. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. – С. 144–145.
  191. Михитарьян, Б. В. Люминесцентно-спектральные свойства твердых растворов  $Gd_2O_2S-Tb_2O_2S$  и  $Y_2O_2S-Tb_2O_2S$  : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Б. В. Михитарьян. – Ставрополь : Сев.-Кавк. гос. техн. ун-т, 2007. – 171 с.
  192. Влияние метода синтеза на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного церием / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2021. – № 2 (85). – С. 44–51.
  193. Термохимический синтез ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, соактивированных церием и серой / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2022. – № 1 (88). – С. 56–62.
  194. Psuja, P. Rare-earth doped nanocrystalline phosphors for field emission displays / P. Psuja, D. Hreniak, W. Strek // J. of Nanomater. – 2007. – Article ID 81350. 7 pages. DOI: 10.1155/2007/81350

195. Luminescent nanomaterials containing rare earth ions for security printing / T. K. Anh [et al.] // *Int. J. of Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 8, N 3–5. – P. 335–346.
196. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия с использованием карбонатных и алкоксидных прекурсоров / А. В. Беляков [и др.] // *Стекло и керамика*. – 2006. – Т. 79, № 8. – С. 17–20.
197. Europium- and lithium-doped yttrium oxide nanocrystals that provide a linear emissive response with X-ray radiation exposure / I. N. Stanton [et al.] // *Nanoscale*. – 2014. – N 6. – P. 5284–5288. DOI: 10.1039/c4nr00497c
198. On the possibility of using arc plasma melting technique in preparation of transparent yttria ceramics / A. Kruk [et al.] // *Optica Applicata*. – 2019. – Vol. 49, N 2. – P. 355–364. DOI: 10.5277/oa190215
199. Synthesis and electrical characterisation of zinc-doped yttrium oxide / G. Bhavani [et al.] // *Ionics*. – 2016. – Vol. 22. – P. 581–592.
200. Термохимический синтез люминесцентных материалов в системе  $Y_2O_3-ZnO$ , легированной ионами  $Eu^{3+}$  / О. В. Давыдова [и др.] // *Журн. приклад. химии*. – 2016. – Т. 89, вып. 10. – С. 1279–1284.
201. Cathodoluminescence change of  $Y_2O_3:Eu$  phosphors by incorporation of Zn ions / S. N. Shin [et al.] // *Solid state comm.* – 2005. – Vol. 135, N 1–2. – P. 30–35.
202. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег. – М. : Мир, 1970. – 407 с.
203. Packiyaraj, P. Structural and photoluminescence studies of  $Eu^{3+}$  doped cubic  $Y_2O_3$  nanophosphors / P. Packiyaraj, P. Thangadurai // *J. Luminescence*. – 2014. – Vol. 145. – P. 997–1003. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.07.074
204. Gupta, A. Electroluminescence and photoluminescence of rare earth (Eu,Tb) doped  $Y_2O_3$  nanophosphor / A. Gupta, N. Brahme, D. Prasad // *J. Luminescence*. – 2014. – Vol. 155. – P. 112–118. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.06.003
205. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  / Т. А. Помелова [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2410–2419.
206. Thermochemical synthesis of luminescent materials in the  $Y_2O_3-ZnO$  system doped with  $Eu^{3+}$  ions / O. V. Davidova [et al.] // *Ukrainian Conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface”*: abst. book, Kyiv, 24–25 May 2017 / Chuiko institute of surface chemistry. – Kyiv, 2017. – P. 43.



207. Термохимический синтез ультрадисперсных порошков оксида иттрия, активированного ионами европия / О. В. Давыдова [и др.] // Изв. НАН Беларуси. Серия хим. наук. – 2017. – № 4. – С. 15–22.
208. Люминесцирующая керамика на основе наноструктурированных порошков оксида иттрия-цинка, полученных термохимическим синтезом / А. А. Бойко [и др.] // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения : материалы Межд. науч.-техн. конф. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 160–165.
209. Способ получения наноразмерного порошка оксида иттрия, легированного европием : пат. 23698 Респ. Беларусь, С 09К 11/78, В 22F 9/24, В 82Y 40/00 / Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Дробышевская Н. Е. ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20200270 ; заявл. 28.09.20 ; опуб. 30.04.22.
210. Chi, L. S. Synthesis of  $Y_2O_3 : Eu, Bi$  Red Phosphors by Homogeneous Coprecipitation and Their Photoluminescence Behaviors / L. S. Chi, R. S. Liu, B. J. Lee // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152, N 8. – P. J93–J98.
211. Park, W. J. Luminescence Efficiency for Bi, Eu doped  $Y_2O_3$  Red Phosphors for White LEDs / W. J. Park, M. K. Jung, D. H. Yoon // SolidState Phenomena. – 2007. – Vol. 124–126. – P. 379–382.
212. Влияние ионов висмута на характеристики активированного европием оксида иттрия, полученного термохимическим синтезом / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2022. – № 4 (91). – С. 42–49.
213. Подденежный, Е. Н. Получение нанокристаллических порошков оксида иттрия, активированного ионами европия, термохимическим методом / Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойко // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2020. – № 3/4 (82, 83). – С. 34–39.

Научное издание

**Бойко** Андрей Андреевич

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА**

**Монография**

Редактор *Н. Г. Мансурова*  
Компьютерная верстка *Н. Б. Козловская*

Подписано в печать 31.03.23.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 10,93. Уч.-изд. л. 12,01.

Тираж 100 экз. Заказ № 272/2.

Издатель и полиграфическое исполнение  
Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого.  
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя  
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.  
246746, г. Гомель, пр. Октября, 48