

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н.¹, БОЙКО А.А.¹, СТОЦКАЯ О.А.¹, СУДНИК Л.В.²

¹УО Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого, пр-т Октября 48, Гомель, Беларусь, e-mail: podd@gstu.gomel.by.

²ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси, ул. Платонова 41, Минск, Беларусь

Золь-гель стекла являются перспективными матрицами для формирования наноразмерных оптических композитов (наноструктурной стеклокерамики) с нелинейными характеристиками, квантоворазмерными эффектами и улучшенными люминесцентными свойствами [1-4].

Известно, что введение малых количеств ионов фтора может в значительной степени влиять на оптические свойства стеклянных матриц, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), при этом в объеме стекла формируются оксифториды и фториды лантаноидов [5, 6].

Образцы кварцевого гель-стекла, легированного церием, были получены по золь-гель процессу, включающему следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ во фторопластовом реакторе с лопастной мешалкой в течение 30-40 мин до получения золя (мольное соотношение компонентов 1 : 16 : 0,01); добавление в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) и его механическое диспергирование; введение хлорида церия семиводного в форме твердой соли; центробежная сепарация твердых частиц и примесей при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течение 60 мин; нейтрализация золь-коллоидной системы до $\text{pH} = 6,5-7$; литье жидкого шликера в контейнеры из гидрофобного материала; гелеобразование в течение 20-30 мин; сушка при температуре около 60°C в течение 2-5 суток в зависимости от геометрических размеров геля.

Термообработку ксерогелей проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере по следующей программе: подъем температуры до 120°C в течение 1 часа; выдержка 2 часа для удаления свободной воды; подъем температуры до 250°C в течение 1 часа, выдержка 2 часа для удаления адсорбированной воды; подъем температуры до 600°C в течение 2 часов, выдержка 2 часа для выгорания органических загрязнений; подъем температуры до 1000°C , выдержка в течение 2 часов для удаления хлорида аммония; подъем температуры до $1150-1200^\circ\text{C}$ и выдержка в течение 1,5-2 часов до состояния прозрачного монолитного беспористого стекла.

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

Рентгенограммы образцов $\text{SiO}_2 / \text{CeO}_x\text{F}_y$ композитов демонстрируют наличие аморфной структуры (рис.1).

Процесс синтеза образцов заключается в модифицировании объемной монолитной матрицы SiO_2 / Ce , получаемой золь-гель методом из аэросила А-380 и CeCl_3 с помощью раствора фторида аммония в ацетоне.

Спектры пропускания образцов $\text{SiO}_2 / \text{CeF}_3$, полученных золь-гель методом, характеризуются значительным поглощением в УФ-области и ослаблением в видимой, вызванным

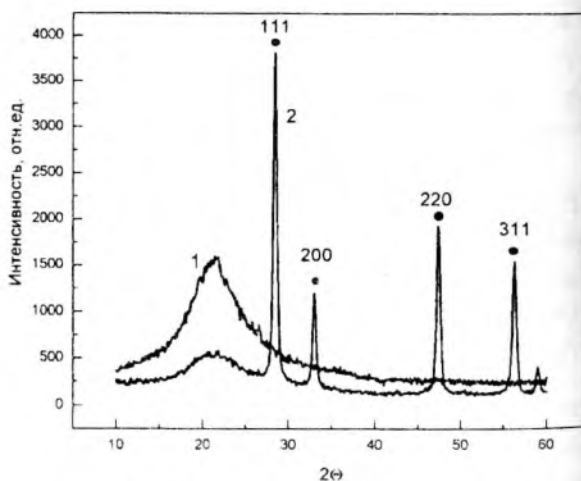


Рис. 1. Рентгенограмма гель-стекла, содержащего соединения церия: 1 – $\text{SiO}_2 / \text{CeO}_x\text{F}_y$; 2 – $\text{SiO}_2 / \text{CeO}_2$ (5,5 мас.%)

рассеянием на ультрадисперсных частицах CeF_3 и границах раздела $\text{SiO}_2/\text{CeF}_3$ (рис.2).

Спектры люминесценции порошкового образца демонстрируют максимум излучения на длинах волн ~ 500 нм. Имеется также «плечо» на кривой в области 550-600 нм (рис. 3).

Люминесценция порошкообразных образцов $\text{SiO}_2/\text{CeF}_3$ обусловлена, скорее всего, межзонными переходами $5d > 4f$ электронов Ce^{3+} , а плечо, сдвинутое в длинноволновую область, вызвано влиянием матрицы SiO_2 (рис.3).

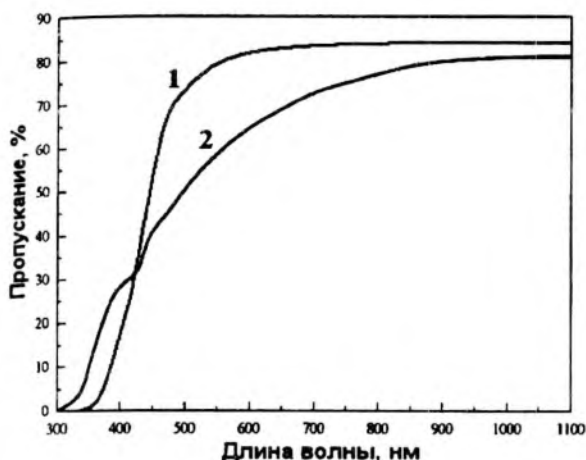


Рис. 2. Спектры пропускания образцов $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2(1)$ и $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3(2)$

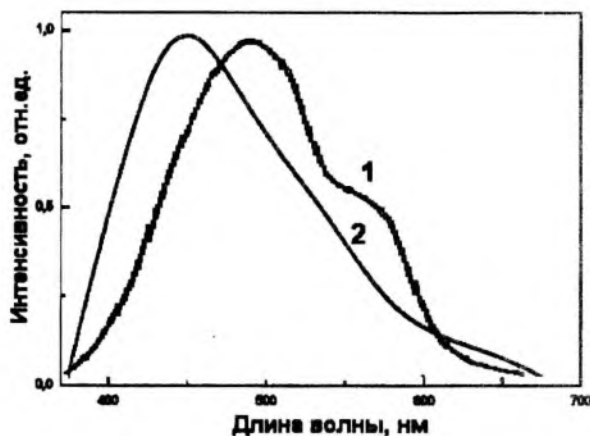


Рис. 3. Спектр люминесценции порошкового образца. $\text{SiO}_2:\text{CeF}_3(1)$ и гель-стекла $\text{SiO}_2:\text{CeO}_2(2)$

Разработана методика получения обезвоженного, фторсодержащего гель-стекла и композита состава $\text{SiO}_2/\text{CeO}_x\text{F}_y$.

Установлена структура Ce-содержащих гель-стекол и композитов с наноразмерными частицами оксидов и оксифторидов церия. Рентгенофазовый анализ композитов, содержащих ионы церия, показал, что кристаллические фазы начинают образовываться в стекле при концентрации легирующей примеси около 5,0 масс.%. Обезвоженные фторсодержащие гель-стекла и композиты имеют состав $\text{SiO}_2/\text{CeO}_x\text{F}_y$.

Установлена зависимость спектров поглощения и люминесценции образцов композиционного материала от способа получения и распределения частиц CeF_3 в матрице диоксида кремния. Показано, что максимум кривой люминесценции лежит в области ~ 500 нм для образцов, формируемых методом прессования порошковой двухфазной системы, и смещается в сторону более коротковолновых длин волн в случае образцов, полученных путем пропитки золь-гель матриц SiO_2 .

Литература:

1. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла – Гомель, УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002. – 210с.
2. Poddenezhny E.N. et al. Role of fluorine ions in the formation of silica gel structure and gel glass. *Materials Science*, **20**, 2002, 53-62.
3. Федоров П.П. и др. Фториндентные стекла. *Успехи химии*, **09**, 2000, 767-772.
4. Veecroft L.L. Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application. *Chem. Materials*. **9**, 1997, 1302-1317.
5. Shibata S. et al. Fabrication of fluorine-doped silica glasses by sol-gel method. *J. Non-Cryst. Sol.*, **100**, 1988, 269-273.
6. Tick P.A. et al. The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials. *Optical materials*, **15**, 2000, 81-91.