

ФОРМИРОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ И МОНОЛИТНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Б.В.Прокопенко, В.Е.Гайшун, А.А.Бойко, А.В.Семченко,
И.М.Мельниченко, Е.Н.Подденежный

Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины

Широкий диапазон соединений в силикатных системах может быть получен при использовании золь-гель процесса на основе алкооксидов, как исходных материалов [1]. Приготовление чистых силикатных структур этим методом достаточно хорошо изучено. Однако все большее внимание со стороны исследователей уделяется многокомпонентным системам [2]. Одной из наиболее важных областей применения таких материалов являются покрытия на различных подложках для обеспечения, например, поверхностной защиты, модификации оптических и других функциональных свойств. Потенциал использования монолитных кварцевых стекол включает в себя поглощающие пассивные или активные светофильтры, исходные заготовки для вытяжки оптических волокон, радиационно-стойкие окна и т.д. [3].

Золь-гель технология основана на гидролизе растворов неорганических и органических соединений. Применение золь-гель метода для получения легированных силикатных структур выгодно отличает его от традиционных методов (вакуумное осаждение покрытий, высокотемпературное плавление кварца и соответствующих оксидов, газоплазменный гидролиз и др.), а именно позволяет снизить энергетические затраты, необходимые для синтеза и технологической обработки материалов, исключить их загрязнение примесями и получить высокоомогенные стекловидные структуры при существенно более низких температурах (около 500°C для пленок и 1000-1300°C для монолитных образцов).

Возможность формирования золь-гель методом пленок, обладающих определенными свойствами (антиотражающие, зеркальные, проводящие и т.д.), анализировалась в многочисленных публикациях (см., например, обзоры [1-3]). В последнее время наибольший интерес проявляется к декоративным и защитным пленкам, которые находят широкое применение в различных промышленных и оптических изделиях. Обычно для формирования пленок на основе оксидов металла используют алкоголяты металлов в смеси с органическими растворителями. Однако приготовление пленкообразующих растворов на основе алкоголятов металлов достаточно трудоемкая и дорогостоящая процедура, требующая специального оборудования и химически инертной окружающей среды. Поэтому представляется целесообразным формирование систем диоксид кремния - оксид металла на основе сравнительно недорогих и стабильных химических соединений: тетраэтилортосиликата и солей металлов.

В данной работе пленкообразующий коллоидный раствор приготавливался следующим образом. В золь, полученный путем гидролиза тетраэтилортосиликата в присутствии водного раствора соляной кислоты (молярное отношение $H_2O/TЭОС = 11$), добавлялась соль соответствующего легирующего элемента требуемой концентрации. В качестве источника легирующей компоненты использовались соли $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. После растворения соли раствор наносился на зеркально полированные кремниевые и стеклянные пластины методом центрифугирования. Затем образцы помещались в муфельную печь и нагревались со скоростью $20^\circ C/мин$ до температуры $500^\circ C$, при которой выдерживались в течение 15 минут, после чего охлаждались до комнатной температуры.

Анализ свойств полученных золь-гельных пленок осуществлялся методом Резерфордского обратного рассеяния, профилометрии и оптической спектроскопии. Адгезионная прочность пленок к подложке контролировалась механическим тестом.

Пленки SiO_2 , легированные Fe. Свеженанесенные пленки были прозрачные и однородные светло-зеленого цвета до тепловой обработки и от золотистого до оранжево-красного после уплотнения. Окончательный цвет покрытия зависит от концентрации нитрата железа в пленкообразующем растворе (ПОР). На рис. I приведены спектры пропускания пленок с различной концентрацией железа, нанесенных на стеклянные подложки. Толщина пленок, измеренная методом профилометрии ступеньки, составляла

0,7 мкм. Ступенька была образована путем скрайбирования пластиковым ножом свежесаженной пленки (до термообработки). В отличие от пленок с высокой концентрацией Fe, полученных в работе [4] и обладающих высокой отражательной способностью (зеркально-подобные), представленные покрытия были стекловидные. А отражение от стеклянной подложки со стороны пленки не превышало 6%. Такое различие может быть связано с тем, что в работе [4] в качестве источника железа в ПОР использовался хлорид железа (в данной работе нитрат), а в качестве катализатора процесса гидролиза дополнительно к соляной вводилась павелевая кислота.

Пленки SiO_2 , легированные Co. Введение в исходный золь хлорида кобальта (до 12 мас.%) позволяет получить однородные прозрачные пленки $SiO_2:Co$ голубого цвета после термообработки на стеклянной подложке. Типичный спектр пропускания такого покрытия приведен на рис. 2. Широкий пик поглощения в области 600 нм является атрибутом ионов $Co(II)$ в тетраэдрическом поле ионов кислорода (переход $4G_2(F) - 4G_4(F)$ [5]). Увеличение содержания хлорида кобальта в ПОР приводит к формированию рассеивающей непрозрачной пленки серого цвета после термообработки вследствие кристаллизации. Анализ элементного состава методом Резерфордского обратного рассеяния показал, что пленки $SiO_2:CoO$ остаются прозрачными при мольном соотношении 9:1, соответственно.

Пленки SiO_2 , легированные Ni. Прозрачные покрытия серого цвета могут быть получены при введении в золь нитрата никеля до 35 мас.%. На рис. 2 приведен спектр пропускания такой пленки после термообработки, нанесенной на стеклянную

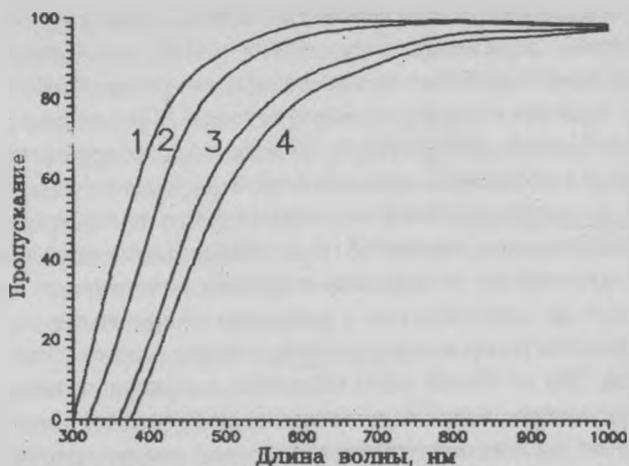


Рис. 1. Спектр пропускания пленок SiO_2 , легированных Fe_2O_3 различной концентрации, мас. %:
1 - 10; 2 - 15; 3 - 40; 4 - 50.

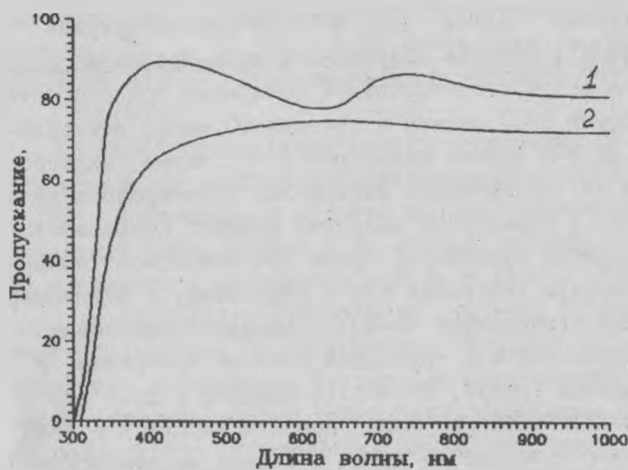


Рис. 2. Спектр пропускания пленок SiO_2 , легированных Co (1) и Ni (2).

подложку. Как и в случае с кобальтом для никеля существует определенное значение содержания соли никеля в ПОР, выше которого происходит кристаллизация в пленке при ее термообработке в муфельной печи на воздухе. Анализ методом ПОР показал, что пленки имеют состав $SiO_2: Ni_2O_3$ и остаются прозрачными и нерассеивающими при мольном соотношении 3:1, соответственно.

Механические свойства. Тест на механическую прочность показал, что золь-гельные пленки SiO_2 , легированные железом, кобальтом или никелем на стеклянной подложке выдерживают истирание их резиновым наконечником с радиусом закругления 3,5 мм через батистовую прокладку в присутствии спирта. Нагрузка составляла 300 г. После 5000 оборотов покрытия оставались без видимых механических и оптических повреждений, что свидетельствует об их высоких эксплуатационных характеристиках.

Легированные золь-гельные кварцевые стекла

Легированное кварцевое стекло получают по золь-гель процессу, включающему следующие этапы [6,7,19]: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) квалификации "ОСЧ" в трехкомпонентной системе ТЭОС-вода- HCl (мольное отношение компонентов 1:16:0,01) до получения золя; диспергирование в золе аэросила марки Т-30 (фирмы Wacker НК, ФРГ) на ультразвуковой установке УЗ0-44-М1; очистка полученного золь-коллоида от примесей и грита методом центробежной сепарации при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течение 60 мин.; нейтрализация среды до pH 5-6 водным раствором NH_3 ; литье жидкого шликера в формы из гидрофобного материала; гелеобразование в течение 30-40 мин в герметично закрытых формах; созревание гелей в паровоздушной атмосфере; сушка при комнатной температуре с ограничением испарения или в термоскафу в стационарном состоянии при температуре 40-60°C; спекание заготовок проводилось в муфельной или трубчатой печи по программе в различных атмосферах (гелий, кислород, водород и др.) до температур 1200-1300°C. Легирующие элементы вводятся в виде соли, имеющей классификацию не хуже "Ч", либо на этапе приготовления золя, либо путем пропитки прокаленного до 1000°C ксерогеля. Для исследований были приготовлены образцы геле-

ного кварцевого стекла, легированного хромом, медью, церием, самарием, неодимом, эрбием и празеодимом.

Спектры поглощения образцов легированных кварцевых стекол регистрировались при комнатной температуре при медленных скоростях сканирования на спектрофотометре "Beckman-UV5270". Процентное содержание легирующих элементов определялось с помощью рентгеновского микроанализатора "Camebax" и известным образом переводилось в объемную концентрацию. Необходимые для этого значения плотности стекла определялись методом гидростатического взвешивания.

Cr-содержание гель-стекла. Хром в стеклах может образовывать оксокомплексы Cr(II), Cr(III) и Cr(VI) [9]. Первые придадут стеклу фиолетовое окрашивание, причем длинноволновой край поглощения простирается вплоть до 1400 нм, вторые - зеленое, третьи - от желтого до оранжевого. Наиболее полно изучены и легко реализуются в стеклах центры Cr(III) [10]. В оксидных стеклах они обычно представляют собой полиэдры [CrO₆]. В видимой части спектра указанные центры характеризуются двумя широкими ($\Delta\nu \sim 2500 \text{ см}^{-1}$) интенсивными полосами поглощения при 470 и 660 нм, которые интерпретируются как $^4A_2 - ^4T_{1,2}$ переходы, разрешенные по спине, и узкими ($\Delta\nu \sim 200 \text{ см}^{-1}$) слабыми полосами поглощения, соответствующими спинзапрещенным переходам $^4A_2 - ^2E, ^2T_1$. В УФ части спектра при 310 нм присутствует полоса, соответствующая разрешенному переходу $^4A_2 - ^4T_1(P)$.

На рис.3 представлен спектр поглощения Cr-содержащего гель-стекла, в котором преобладают центры Cr(II), Cr(III) и Cr(VI). Поглощение в области 660 нм придает стеклу изумрудно-зеленый цвет. Кривая I во многом подобна спектру поглощения плавленного кварцевого стекла с хромом [10].

Cu-содержание гель-стекла. На рис. 3 представлен спектр поглощения Cu-содержащего гель-стекла. Спектр характеризуется интенсивным фиолетовым поглощением с относительно пологим длинноволновым краем при $\lambda < 500 \text{ нм}$, слабой диффузной полосой при $\lambda \sim 800 \text{ нм}$. Слабоинтенсивная полоса в красной и ближней инфракрасной областях спектра связана с Cu(II), а интенсивное поглощение в коротковолновой области обуслов-

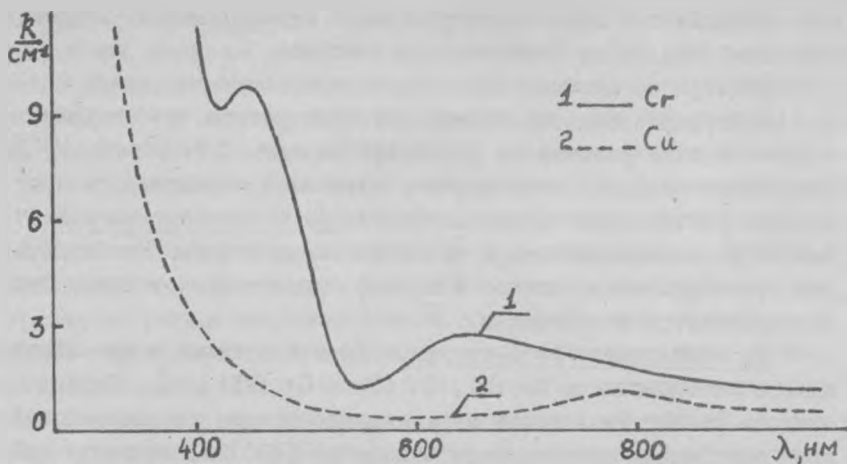


Рис.3. Спектры поглощения Cr - и Cu -содержащих гельных кварцевых стекол.

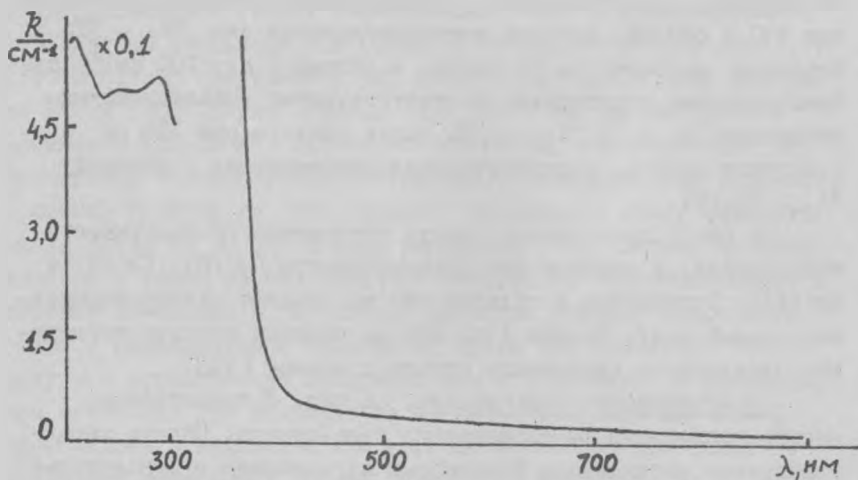


Рис.4. Спектр поглощения Se-содержащего гельного кварцевого стекла.

лено $Cu(I)$ и, возможно, полосой переноса заряда между кислородом и $Cu(O)$ [II, I2].

Ce-содержащие гель-стекла. На рис. 4 представлен спектр поглощения Ce-содержащего гель-стекла, содержащего 0,5 % мас. Ce. Он характеризуется интенсивным ультрафиолетовым поглощением с крутым краем при $\lambda \sim 400$ нм, относительно слабым диффузным поглощением во всей видимой и инфракрасной областях спектра, интенсивность которого падает по мере увеличения длины волны. С увеличением концентрации оксида церия край полосы поглощения смещается в длинноволновую область, уменьшается его крутизна и нелинейно возрастает интенсивность видимого поглощения.

Ультрафиолетовое поглощение подобных стекол формируется перекрывающимися сравнительно узкой ($\Delta\lambda \sim 40$ нм) полосой при 320 нм (обусловлена межконфигурационными переходами трехзарядных ионов церия) и более широкой ($\Delta\lambda \sim 70$ нм) полосой при 250 нм (обусловлена полосой переноса заряда с лигандов на ионы четырехзарядного церия) [I3]. Ориентируясь на значения сечений поглощения рассматриваемых оксокомплексов в силикатных стеклах $\sigma_{Ce(III)} \sim 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ и $\sigma_{Ce(IV)} \sim 14,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [I3], можно сделать вывод, что преимущественной формой активатора в спеченных на воздухе гель-стеклах является $Ce(IV)$.

Pr-содержащие гель-стекла. Оптическое поглощение легированных празеодимом гелевых кварцевых стекол характеризуется широкой полосой поглощения в УФ-области спектра, край которой смещается вправо с повышением концентрации (рис.5). Поглощение в этой области связано с $f-f$ переходами $Pr(III)$ [I4]. Кроме того, интенсивное поглощение в УФ-области спектра может быть связано с $f-d$ переходами иона $Pr(IV)$ [I5], вероятность появления которых в гелевом кварцевом стекле очень высока. Полосы поглощения в области 400-500 нм вызваны переходами $^3H_4 - ^3P_2$, 3P_1 , 1I_6 , 3P_0 . Полоса с максимумом в области 591 нм соответствует переходу $^3H_4 - ^1D_2$.

Nd-содержащие гель-стекла. Оптическое поглощение легированных неодимом гелевых кварцевых стекол формируется внутриконфигурационными $f-f$ переходами, наиболее интенсивные из которых $^4I_{9/2} - ^4F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ приходятся на область

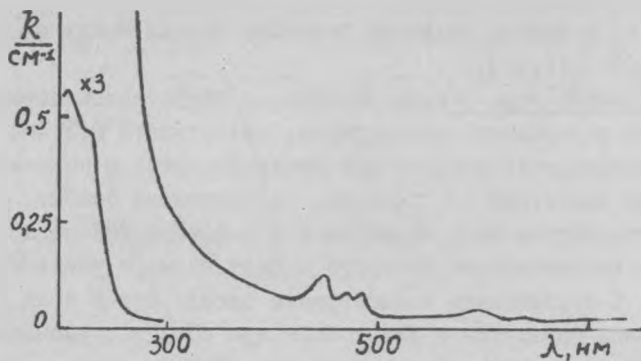


Рис.5. Спектр поглощения Pr-содержащего гелевого кварцевого стекла.

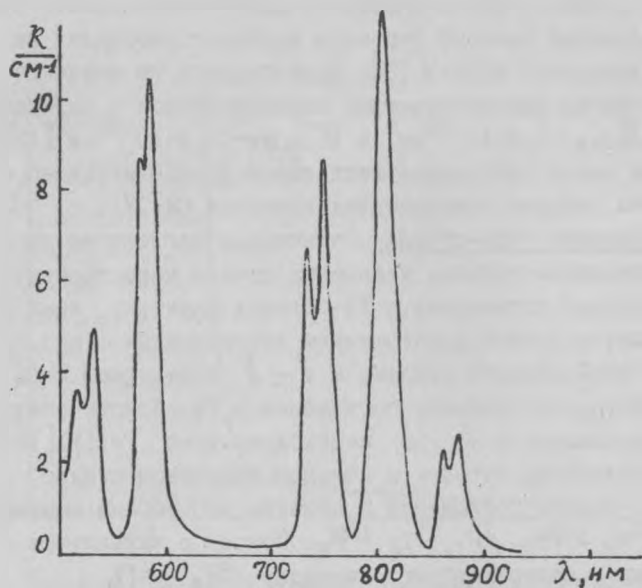


Рис.5. Спектр поглощения Nd-содержащего гелевого кварцевого стекла.

580 нм [17]. Наилучшие результаты были получены при одновременном введении в стекло на стадии золя солей неодима и церия. В этом случае была достигнута концентрация Nd близкая к 2 мол.% (концентрация Се - 0,5%). На рис.6 приводится спектр поглощения полученного гелевого кварцевого стекла. Объемная концентрация неодима в этом образце составляет $6,4 \times 10^{20}$ ионов/см³. Аналогичные результаты были получены при одновременном введении Nd и Al . При активировании только ионами неодима достигнуть таких концентраций не удастся из-за их сегрегации. Кроме того, в этом случае имеет место существенное нарушение закона Бара, приводящее к уменьшению удельного поглощения с ростом концентрации активатора [16].

Исследованные образцы визуально однородны, однако обладают опалесценцией, интенсивность которой для более концентрированного стекла выше. Пиковый показатель поглощения в области основных валентных колебаний ионов гидроксила K_{OH} для этих стекол составляет около 30 см^{-1} .

Sm -содержащие гель-стекла. На рис.7 представлен спектр поглощения гелевого стекла, легированного самарием. Содержание Sm_2O_3 в этом стекле составляет 0,33 % масс. Ионы самария, встроенные в структуру гелевого стекла, находятся в трехвалентном состоянии. Острый резкий пик поглощения при $\lambda = 2720$ нм соответствует длине волны основного колебания ионов гидроксила и свидетельствует о довольно высоком содержании в стекле групп OH^- (пиковый показатель поглощения составляет приблизительно 40 см^{-1}). Пик поглощения при $\lambda = 2280$ нм также соответствует колебаниям гидроксильных групп. Отношение этих пиков свидетельствует о меньшей концентрации ионов гидроксила в междуузлиях [18] рассеивающих стекол. Острый пикочок около 390 нм соответствует спиново-разрешенному переходу иона Sm^{3+} из состояния 6P_7 в состояние $^6H_{5/2}$ [19]. Пики при 1100, 1250, 1350 нм соответствуют переходам $^6H_7 - ^6G_{5/2}$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$) [19].

Er -содержащие гель-стекла. На рис.7 представлен спектр поглощения Er -содержащего стекла, полученного золь-гель методом. Интенсивность полос поглощения с максимумами 355, 372, 492, 517, 595 нм зависит от концентрации Er и эти по-

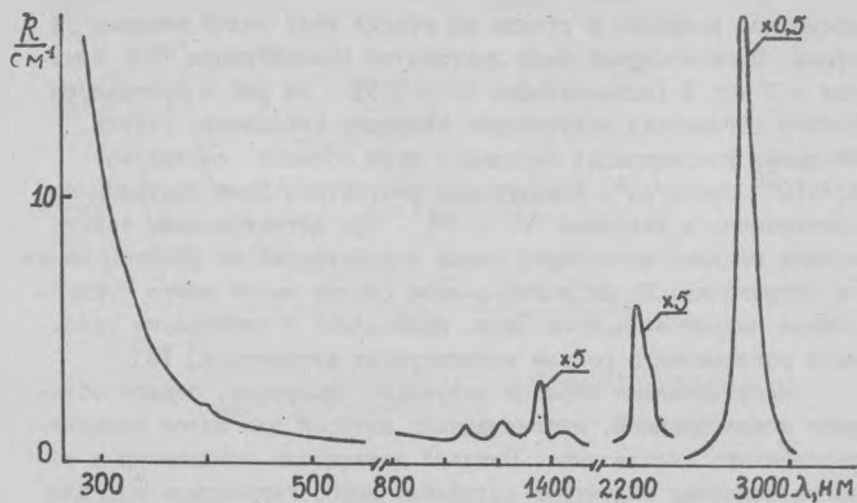


Рис.7. Спектр поглощения Sm -содержащего гелевого кварцевого стекла.

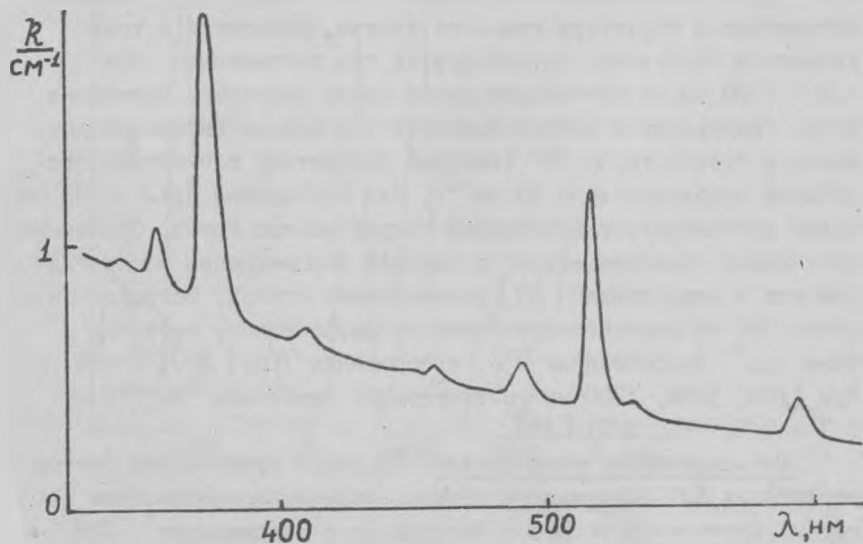


Рис.8. Спектр поглощения Er -содержащего гелевого кварцевого стекла.

лосы принадлежат ионам Er^{3+} . Наиболее интенсивные полосы соответствуют переходам из основного состояния $4^1\text{I}_{11/2}$ на уровни $4^0\text{I}_{11/2}$ (372 нм) и $2^4\text{H}_{11/2}$ (517 нм). Полуширина полос составляет примерно 10 нм. Из сопоставления полученного спектра поглощения и литературных данных было определено содержание ионов эрбия в стекле: $N_{\text{Er}^{3+}} = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [20, 21]. В спектрах имеется некоторый фон, который растет по мере удаления в УФ-область, что говорит о наличии рассеянного света. Помимо линий, принадлежащих ионам Er^{3+} , в спектре поглощения имеются паразитные полосы с максимумами на 1380, 2200 и 2770 нм, интенсивность которых не зависит от концентрации эрбия. По всей видимости данные полосы можно приписать к наличию в образцах ОН-групп. Гидроксильные группы приводят к тушению люминесценции ионов Er^{3+} и, таким образом, снижают эффективность генерации [22]. Поэтому представляется целесообразным снизить, насколько возможно, содержание ОН-групп в стекле.

Заключение

Золь-гель методом получены пленки и новые кварцевые стекла, легированные переходными металлами и редкоземельными элементами. Исследованы спектры пропускания золь-гельных пленок, легированных железом, кобальтом, медью, и спектры поглощений гелевых кварцевых стекол, содержащих ионы хрома, меди, церия, празеодима, неодима, самария и эрбия.

Пленки, полученные золь-гель методом, могут быть использованы в качестве защитных и декоративных покрытий на различных стеклоизделиях, например, очковых линзах, витражных и оконных стеклах и т.д. Благодаря высокой термостабильности цветные гелевые кварцевые стекла могут использоваться в волоконной оптике для производства оптических световодов и волоконных усилителей на их основе в качестве поглощающих светофильтров в лазерных устройствах, светотехнике, при изготовлении линз очков специального назначения и в других случаях, когда мощные световые потоки ограничивают применение обычных стекол.

Список литературы

1. Sakka S. // Sol-Gel Optics. 1992. V.1758. P.1.
2. Duran A., Mazon P., Joglar A. // J.Non-Cryst.Sol. 1988. V.100. P.494.
3. Dislich H. // J.Non-Cryst. Sol. 1986. V.80. P.115.
4. Mezinskis G. // In Proceeding' of XVI Int. Congress on Glass, Madrid. 1992. V.7. P.321.
5. Амосов А.В., Бокин Н.М., Бассерман И.М. и др. // В сб. Спектроскопия кристаллов. 1973. Л.С.305.
6. Малашкевич Г.Е., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Бойко А.А., Гайшун В.Е., Стренк В. // ЖПС. 1995. Т.62.№5. С.55.
7. Malashkevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. // J.Non-Cryst.Sol. 1995. V.188. P.107.
8. Бандуркин Т.А., Джурицкий В.Ф., Токаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М: Наука, 1984.
9. Again M.A., Moore H. // Trans. Soc. Glass Techn. 1955. V.39. P.215.
10. Shultz P.C. // J.Am. Ceram. Soc. 1974. V.57. P.309.
11. Карапетян Г.О. // Изв.АН СССР, сер.физ. 1961. Т.25. С.539.
12. Гурьев Н.В., Ермолаева Г.И., Охтинская О.Д. и др. // Физ. и хим.стекла. 1991. Т.17. С.451.
13. Арбузов В.И., Велянкина Н.Б. // Физ.и хим.стекла. 1990. Т.16. С.593.
14. Adam J.L., Sibley W.A. // J.Non-Cryst Sol. 1985. V.76. P.267.
15. Hoefdraad H.E. // J.Inorg.nucl.Chem. 1975. V.37. P.1917.
16. Шекун Л.Я. // ФТТ. 1966. Т.8. С.1717.
17. Boiko A.A., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Gaishun V.E., Tjulenkova O.I., Dubrovski V.S. // J.Advanc.Mater. 1994. N6. P.97.
18. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига.: Зинатне, 1985.

19. Tanaka M., Kushida T. // Phys.Rev.B. 1994. V.49. N 8. P.5192.
20. Gapontsev V.P., Matitsin S.M., Isineev A.A., Kravchenko V.B. // Optics and laser technology. 1992. N 8. P.189.
21. Sun K., LEE W.-H., Risen W.M. // J.Non-Cryst. Sol. 1987. V.92. P.145.
22. Берикашвили В.Ш., Каринский С.С. // Зарубежная радио-электроника. 1992. № 7. С.86.