

УДК 688.112.8

А. А. БОЙКО, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. АЛЕКСЕЕНКО,  
О. А. СТОЦКАЯ, Н. В. БОРИСЕНКО

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И СТЕЛЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ФОРМИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Стеклокристаллические материалы, содержащие наночастицы  $MgSiO_4$ , легированные  $Cr(IV)$ , перспективны для применения в волоконно-оптических линиях связи в качестве оптических фильтров и лазеров [1].

Наиболее подходящей кристаллической средой для введения оптически активных ионов переходного металла, в частности хрома в степени окисления +4, является форстерит. Показано [2], что атомы хрома в степени окисления +3 могут находиться в структуре  $Mg_2SiO_4$  в октаэдрических, а в виде  $Cr(IV)$  — в тетраэдрически координированных позициях. Примесь  $Cr(IV)$  в монокристаллах ранее была идентифицирована как ответственная за основную долю люминесценции в широкой полосе спектра, от 900 до 1400 нм, с центром вблизи 1175 нм (плечо полосы около 1000 нм относится к излучению ионов  $Cr(III)$ ) [3].

Золь-гель метод был использован для получения многокомпонентных гелей и порошков группы оливина, легированных  $Cr(IV)$  [4]. Этот метод открывает новые возможности для создания оптической керамики. Одно из его главных преимуществ заключается в получении порошков и стекол при низких температурах. Это позволяет лучше контролировать процесс синтеза оптической керамики, создавать внутри стекломатрицы наноразмерные кристаллические частицы.

В основу золь-гель метода синтеза положен алкоксидный процесс в модифицированной форме. В соответствии с этим методом [5] трехвалентный хром в составе  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  вводили в монокристаллические силикагели, которые получали золь-гель методом с использованием системы  $TЭОС-H_2O-HNO_3$  (где ТЭОС — тетраэтоксисилан) при молярном соотношении компонентов 1 : 14 : 0,01. Гели прокачивали при 900 °С. Спектры в УФ и видимой области образцов гелей, высушенных при 60 °С, показали присутствие только  $Cr(III)$ .

Следует отметить, что существует и другой подход к изготовлению легированных хромом стекол на основе диоксида кремния и оптического волокна — метод, основанный на химическом осаждении из газовой фазы [6]. Авторы этой работы изучили влияние степени окисления хрома на спектроскопические свойства образцов и показали перспективность хромсодержащих стеклокерамических материалов.

Цель настоящей работы — усовершенствование процессов синтеза ультрадисперсного порошка форстерита, формирования керамических образцов пу-

тем его спекания, а также исследование возможности введения ионов хрома и наночастиц оксида хрома в стеклообразные золь-гель матрицы.

Порошки  $Mg_2SiO_4$ , легированные хромом, и гель-стекла исследовали методами ДТА, ТГА и РФА. Анализ структуры гелей и кристаллических фаз осуществляли методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра Shimadzu B-1075 (диапазон измерений  $4000-400\text{ см}^{-1}$ ). Порошки исследованных веществ и КВг прессовали в таблетки.

Изучали также спектры люминесценции образцов керамических и композиционных материалов, содержащих форстерит, легированный хромом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объемные и порошкообразные образцы форстерита, легированные хромом в степени окисления +3 и +4, были синтезированы по модифицированному золь-гель методу [7], включающему следующие этапы: приготовление коллоидной системы из монодисперсного золя  $SiO_2$ , стабилизированного ионами  $Al^{3+}$ , и с частицами сферической формы размером  $(12,6 \pm 0,5)$  нм, а также хлорида магния, взятых в стехиометрическом соотношении, соответствующем соединению  $Mg_2SiO_4$ . Для интенсификации перемешивания ингредиентов в течение 0,5 ч применяли УЗ-активацию с механической мешалкой. Затем вводили легирующие добавки водорастворимого оксида  $CrO_3$  в количестве 0,1—0,5 масс. % относительно массы конечного продукта. Термическое гелеобразование проводили в сушильном шкафу при температуре  $(50 \pm 10)$  °С в течение 12 ч. В результате был сформирован однородный прозрачный гель желтого цвета, который подвергали дальнейшей термообработке при температурах 100, 400, 600 и 1100 °С.

На рис. 1 приведены ИК-спектры гелей и кристаллических фаз образцов, выдержанных при 100, 400, 600 и 1100 °С в течение 2 ч.

Полоса  $497\text{ см}^{-1}$  в гелях, высушенных при 100 °С, связана, скорее всего, с наличием в системе тетраэдрически координированных фрагментов  $SiO_4$ , находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии [7]; плечо при  $550\text{ см}^{-1}$  характерно для колебательных мод тетраэдров  $MgO_4$  в системе  $Si-O-Mg$ , связи в которых начинают формироваться на этой стадии термообработки.

В то же время полоса, обусловленная колебаниями тетраэдров  $SiO_2$ , при дальнейшей термообработке исчезает, но появляется пик поглощения в области  $470\text{ см}^{-1}$ , соответствующий модам  $MgO_6$ . Это указывает на начало формирования кристаллической структуры, перестройку положения связей  $Si-O-Mg$  и изменение координационного состояния иона  $Mg^{2+}$ . При дальнейшем нагреве интенсивность полосы  $568\text{ см}^{-1}$  падает и около 470 и  $616\text{ см}^{-1}$  появляются пики, характерные для кристаллической фазы форстерита. При 1100 °С наблюдаются полосы, характерные для хорошо кристаллизованного форстерита ( $1007, 986, 960, 873$  и  $838\text{ см}^{-1}$ ) и тетраэдров  $SiO_2$  ( $616, 527, 507\text{ см}^{-1}$ ). Также появляется пик при  $475\text{ см}^{-1}$ , связанный с октаэдрической фазой  $MgO_6$ .

В связи с малой концентрацией легирующей добавки  $CrO_3$  на кривых ИК-пропускания невозможно идентифицировать пики поглощения, связанные с эволюцией соединений хрома при термообработке, однако можно пред-

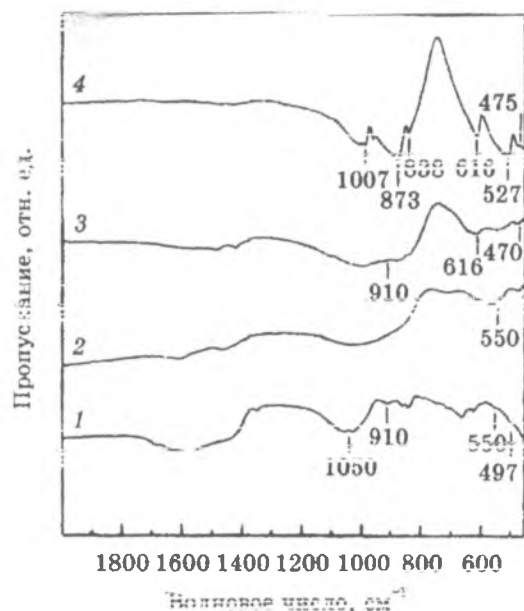


Рис. 1. ИК-спектры гелей и кристаллических фаз в системе  $\text{SiO}_2\text{—MgO}$  в зависимости от температуры прогрева образцов:  
1 — 100 °C; 2 — 400 °C; 3 — 600 °C; 4 — 1100 °C

положить, что условия термобработки способствуют протеканию термохимических реакций, приводящих к формированию атомов хрома в степенях окисления +3 и +4 в составе форстеритной матрицы.

На кривых ДТА и ТГА (рис. 2) имеется несколько участков, обусловленных протеканием в коллоидной системе неравновесных физико-химических процессов. На участке 30—180 °C наблюдается эндотермический пик, обуслов-

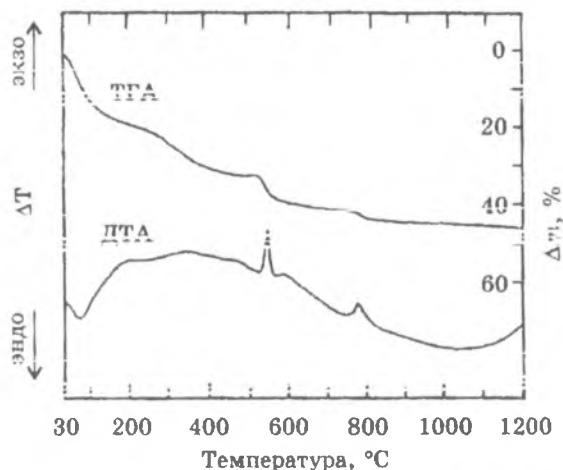


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА для образцов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , формируемых на воздухе

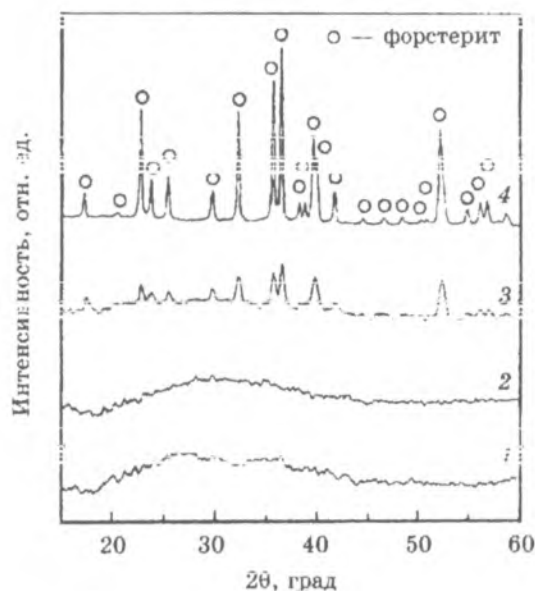


Рис. 3. Дифрактограммы порошков системы  $MgO-SiO_2$ , обработанных при различных температурах на воздухе: 1 — 100 °С; 2 — 400 °С; 3 — 600 °С; 4 — 1100 °С

ленный 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. После 600 °С масса практически не меняется, однако на кривой ДТА появляется эндоэффект при 1000 °С, по-видимому, обусловленный формированием кристаллической структуры  $Mg_2SiO_4$  и полным удалением кристаллизационной воды.

Данные ИК-спектров и ДТА коррелируют с данными РФА (рис. 3). На дифракционных кривых образцов, полученных при 100 и 400 °С пиков, соответствующих формированию кристаллических фаз, нет. Только при 600 °С наблюдаются слабые максимумы, соответствующие начальной стадии формирования форстерита. При обработке в интервале 1000—1100 °С формирование кристаллической структуры  $Mg_2SiO_4$  завершается, о чем свидетельствуют максимумы на дифракционных кривых, соответствующие фазе форстерита [4].

Хромсодержащие стеклообразные материалы, активированные ионами магния были получены прямым золь-гель методом с использованием модифицированных аэросилов [8]. Схема синтеза нанокмпозитов с использованием золь-гель технологии приведена на рис. 4.

Гидролиз ТЭОС проводили в течение 30 мин во фторопластовом стакане при соотношении компонентов  $Si(OC_2H_5)_4 : H_2O : HCl = 1 : 14 : 0,01$ . Затем добавляли аэросил А-380 до содержания твердой фазы 10—12 % в композиционном коллоиде. УЗ-диспергирование осуществляли в установке УЗО-025 мощностью 250 Вт при частоте 18 кГц в течение 40 мин, а центробежную осара-



Рис. 4. Схема синтеза нанокомпозитов с использованием золь-гель метода

цию (ЦБ) — в центрифуге ШС-6М на скорости вращения 1500 об/мин в течение 30 мин. Полученный композиционный золь имел pH 2,5. Далее добавляли гелеобразователь ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) до pH 5,5—6,0. После этого золь разливали в пластиковые формы, где и происходило самопроизвольное гелеобразование при стоянии на воздухе в течение 30—40 мин. Затем формы с гелем помещали в сушильный шкаф для дегидратирования при температуре  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ . После высушивания до постоянной массы образцы подвергали термической обработке при 600, 800, 1000 и  $1200^\circ\text{C}$ .

Пропитку пористых золь-гель матриц осуществляли спиртовыми растворами хлоридов магния или кальция в течение 12 ч до достижения состояния полной прозрачности образцов.

Спектры люминесценции стеклокомпозитов, состоящих из стекломатрицы и хромсодержащих аэросилов, приведены на рис. 5 в сравнении со спектром люминесценции монокристалла  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , легированного Cr(IV).

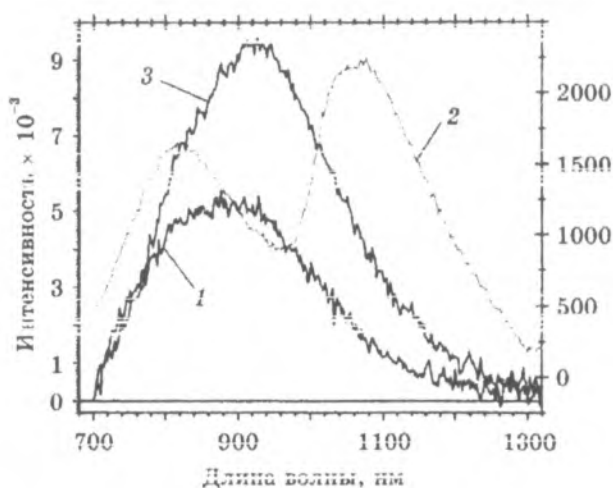


Рис. 5. Спектры люминесценции хромсодержащих стеклокомпозигов:  
1 — золь-гель композит; 2 — Cr-форстерит; 3 — Bi-стекло с пигментом

Из рассмотрения рис. 5 видно, что оба образца (золь-гель стекло с Cr-содержащим аэросилом и композит  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , Cr(IV)) имеют максимум люминесценции в области 900—950 нм, что свидетельствует о наличии в составе стекломатрицы хрома в степени окисления +3.

Образцы форстеритной легированной хромом керамики, спеченной при 1000, 1100 и 1200 °С (рис. 6), имеют в спектрах люминесценции максимумы при 900 и 1150 нм, что указывает на наличие Cr(IV) в 4-координированном состоянии. Интенсивность люминесценции зависит также от температуры спекания керамики — наиболее интенсивная люминесценция наблюдается для керамических образцов, спеченных при температуре 1200 °С.

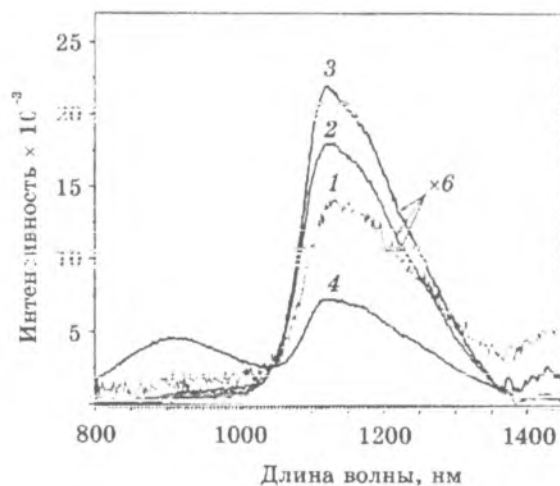


Рис. 6. Спектры люминесценции керамики  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , легированной Cr(IV):  
1 — обработка 1000 °С; 2 — 1100 °С; 3 — 1200 °С; 4 — аморфнокристаллический форстерит

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны схемы получения форстеритной керамики коллоидно химическим способом и хромсодержащего нанокompозита золь-гель методом. Форстерит  $Mg_2SiO_4$ , легированный хромом, получен по модифицированной схеме, включающей синтез гидратированного промежуточного соединения из золя  $SiO_2$ , соли  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  и легирующего оксида  $CrO_3$ .

2. По данным ИК-спектроскопии и РФА установлено, что аморфно-кристаллическая фаза форстерита начинает формироваться при температуре около  $600^\circ C$ , при температуре  $1100^\circ C$  образуется кристаллическая фаза, а также в качестве примеси присутствует некоторое количество  $SiO_2$  (рентгеноаморфная фаза).

3. Исследованы спектры люминесценции в ИК-области материалов, активированных ионами хрома. Показано, что при формировании хромсодержащих композитов золь-гель методом оптически активная примесь представляет собой атомы хрома в степени окисления +3, а в составе кристаллической фазы форстерита — атомы хрома в степени окисления +4.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Felice V., Dussardier B., Jones J. U. et al. // *Optical Mater.* 2001. Vol. 16. P. 269—277.
2. Beall H., Duke D. A. // *J. Mater. Sci.* 1969. Vol. 4. P. 340—352.
3. Гаустер А. Б., Жариков Е. В., Тенянов С. Ю., Лебедев В. Ф. // *Квант. электроника.* 2004. Т. 34, № 8. С. 693—694.
4. Sujatha Devi P., Gafney Harry D., Petricevic V., Alfano R. R. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1996. Vol. 203. P. 78—83.
5. Vinoy Thomas, Gin Jose, Gijo Jose et al. // *Mat. Chem. and Phys.* 2002. Vol. 77. P. 826—830.
6. Felice V., Dussardier B., Jones J. K. et al. // *Optical Mater.* 2001. Vol. 16. P. 269—277.
7. Mu-Tsun Tsai // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, № 2. P. 453—458.
8. Ворысенко М. В., Богатыров В. М., Поддenezhny Е. N. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2004. Vol. 27. P. 1—5.