

© Подденежный Е. Н. *, Бойко А. А. *, Алексеенко А. А. *,
Борисенко Н. В. **, Богатырев В. М. **

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЭРОСИЛОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

* Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
Беларусь, 246746, Гомель, пр. Октября, 48
** Институт химии поверхности НАН Украины,
Украина, 03164, Киев, ул. Генерала Наумова, 17

Разработан новый вариант золь-гель технологии синтеза кварцевых стекол и оптических композитов, содержащих ионы и наночастицы переходных металлов. С использованием аэросилов, модифицированных оксидами хрома, получены ксерогели и стекла, содержащие наночастицы в диапазоне 10–46 нм. С помощью методов РФА, ДТА, ТГА, ИК спектроскопии изучены структурные и физико-химические свойства кремнезёмов, модифицированных оксидом хрома. Исследованы оптические свойства прозрачных образцов (спектры пропускания, распределение показателя преломления по поперечному сечению заготовки). На основе системы тетрээтоксисилан—аэросил—нитрат меди сформированы ксерогели и стекла, содержащие наночастицы металлической меди, а также Cu₂Se. На основании изучения их оптических свойств показана возможность использования нанокompозитов SiO₂:Cu₂Se в качестве пассивных лазерных затворов.

Введение. Золь-гель процесс является весьма перспективным методом получения оптических материалов, в частности кварцевых стекол и нанокompозитов [1, 2], ввиду снижения температуры их синтеза, возможности регулирования структуры и степени чистоты кремнезёма, однако является малоизученным применительно к легированным материалам и требует систематического исследования взаимосвязи между природой исходных компонентов, методикой синтеза и свойствами конечного продукта.

Одной из проблем в золь-гель технологии является достижение однородности объёмного распределения легирующих компонентов и ультрадисперсных фаз в пористых и уплотнённых системах, важным представляется также влияние лигатур и наполнителей на механизм и кинетику золь-гель реакций. Изучение распределения легирующих примесей в золь-гель стеклах, получаемых традиционными методами, показало, что ионы лигатур имеют тенденцию к агрегированию, стремятся образовывать кластеры или «островки» кристаллической фазы [3]. На стадии влажного геля ионы свободно перемещаются в поровой жидкости и не входят в формирующийся каркас силикагеля, часто выносятся на поверхность объёмных образцов в ходе

Материалы доклада, сделанного на II Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (23—28 сентября 2002 г., Санкт-Петербург—Хилово).

Поступило 30 апреля 2003 г.

усадки пор и термического уплотнения ксерогеля, способствуют кристаллизации матрицы и ухудшают оптические, физико-химические и механические параметры материала, приводят к градиенту свойств [4].

В разработанном авторами варианте золь-гель синтеза кварцевых гель-стекло и стеклокерамики в качестве наполнителей в алкоксидно-формируемые золи используются аэросилы, модифицированные ионами переходных металлов (Cr, Cu и др.) [5]. Цель нового подхода к созданию оптических материалов — повышение однородности распределения легирующей примеси по объему образца, улучшение управляемости валентным состоянием ионов хрома и меди в силикатной матрице, создание возможности формирования в структуре упорядоченных по размеру кластеров или наночастиц заданного химического состава.

Экспериментальная часть. Последовательность процесса синтеза оптических материалов, содержащих наноразмерные частицы соединений переходных металлов, состоит из следующих этапов: гидролиз тетроэтоксисилана (ТЭОС) в трехкомпонентной системе исходных соединений $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{—H}_2\text{O—HCl}$, взятых в молярном соотношении 1:16:0.01; добавление аэросилов; тщательное диспергирование в ультразвуковой ванне; центробежная сепарация для отделения крупных примесей и агломератов; нейтрализация смеси до $\text{pH} = 5.5\text{--}6.5$ раствором гексаметилентетрамина (ГМТА); литье золя в пластиковые контейнеры; гелеобразование; сушка геля; спекание в муфельной печи и выдержка при температуре 1140—1200 °С в течение 1.5÷2 ч. Созревание гелей проводили в дистиллированной воде. Требуемая концентрация легирующих компонентов достигалась путем введения дополнительного объема чистого аэросила (по принципу «разбавления»). В качестве гелеобразователя использовали растворы ГМТА.

Высокодисперсные хромсодержащие кремнеземы синтезировали последовательной контролируемой адсорбцией паров оксохлорида хрома и гексана на поверхности пирогенных кремнезёмов — аэросилов А-300 и А-175 [6]. Образующийся темно-коричневый комплекс Этара имеет состав $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{14}$. Комплекс прочно сорбирован на поверхности и разлагается при нагревании на воздухе с образованием оксидов групп трехвалентного хрома.

Получение пористых ксерогельных заготовок, в структуре которых проводился синтез наночастиц соединений меди, осуществлялось аналогичным образом. Исходный золь готовился на основе гидролизата ТЭОС и добавки твердого наполнителя в виде частиц аэросила А-300. Дальнейшее формирование наноразмерной металлической или полупроводниковой фазы проходило в несколько технологических этапов, представляющих собой операции последовательной химической трансформации легирующих добавок, распределенных в структуре пористой матрицы ксерогеля. Легирование образцов медью проводили двумя способами: введением соединений меди в пористую кремнеземную матрицу или предварительным нанесением их на поверхность аэросила перед стадией формирования золя. Пористые матрицы SiO_2 , отожженные до 800 °С на воздухе (1ч), пропитывали спиртовым раствором нитрата меди с концентрацией 3 ммоль/л. Последующей обработкой в атмосфере водорода при (600 °С, 1ч) в системе открытых пор SiO_2 -каркаса ксерогеля образовывались коллоидные частицы восстановленной меди. При завершающем спекании таких ксерогельных заготовок в парах селена (1200 °С) получали монолитные кварцевые золь-гель стекла, легируемые наночастицами селенида меди типа Cu_xSe .

Характеристики хромсодержащих кремнезёмов исследовали с помощью методов РФА (ДРОН-3М, Россия), рентгеноспектрального химического анализа (микроанализатор JXA-5, Япония), ИК спектроскопии (Specord M-80, Германия). Удельную поверхность пористых образцов ксерогелей определяли стандартным методом низкотемпературной десорбции аргона. Для исследования параметров удельной поверхности при эволюции ксерогелей в ходе термообработки от 100 до 1000 °С бы-

ла приготовлена серия образцов по следующей программе: сушка при 60 °С в термошкафу (7 сут); помещение образцов в муфельную печь; подъем температуры со скоростью 100 град/ч до 600 °С, выдержка 2 ч; подъем температуры со скоростью 200 град/ч, выдержка при 800 °С в течение 2 ч; подъем температуры до 1000, 1100, 1200 °С с той же скоростью и выдержка при каждой температуре в течение 2 ч. После выдержки при заданной температуре один из образцов серии извлекали и оставляли в плотно закрытом кварцевом стакане. Далее на каждом образце из серии проводили измерения удельной поверхности. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы проводили с использованием дериватографа Q-1500 D (Венгрия). С использованием спектрофотометра, изготовленного на базе спектрального комплекса КСВУ-23, были измерены спектры поглощения гель-стеклол, полученных путем введения в золь соли хрома $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а также с использованием хромсодержащих аэросилол по новой методике, в диапазоне 400—800 нм. Распределение показателя преломления $n(x)$ по поперечному сечению заготовки измерялось с помощью сканирующего волноводного рефрактометра на длине волны $\lambda = 633$ нм [7].

Результаты и их обсуждение. При исследовании хромсодержащих кремнезёмов методом РФА модифицирующая фаза идентифицирована как нанокластеры $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. В дифрактограммах наблюдается уширение линий фазы оксида хрома, связанное с уменьшением размера кристаллитов (рис. 1). Средний размер кристаллитов

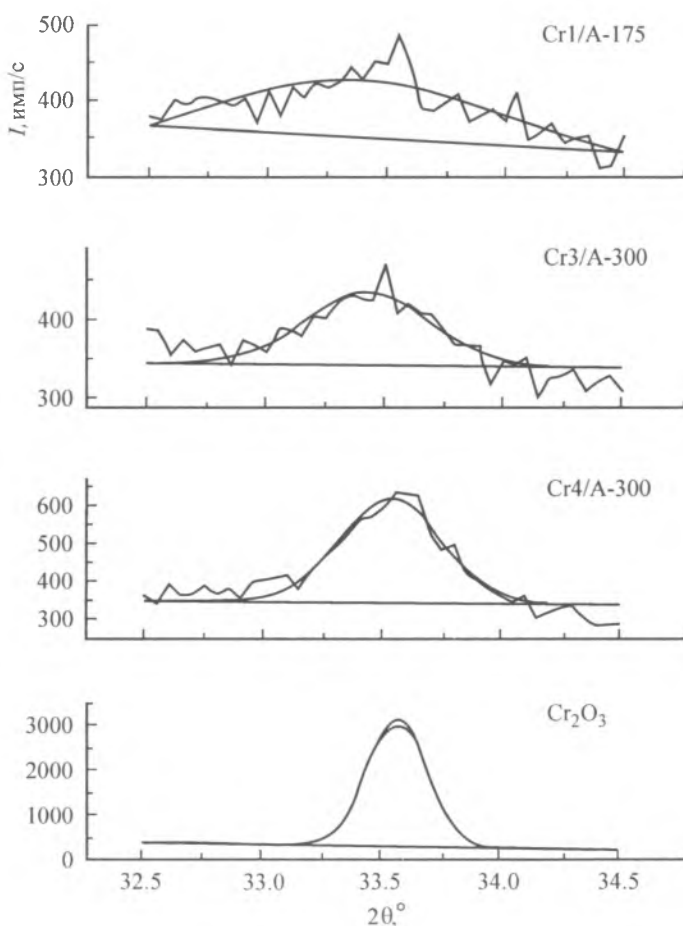


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы оксида хрома и хромаэросилол.

Характеристики хромосодержащих кремнезёмов

Образец	Концентрация хрома, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер кристаллитов Cr ₂ O ₃ , нм
Cr1/A-175	1.3	165	10
Cr2/A-300	0.9	205	11
Cr3/A-300	1.6	202	30
Cr4/A-300	5.1	198	46

рассчитывали по уширению самой интенсивной линии $2\theta = 33.61$ ($\lambda = 1.54178$) от плоскости (104) по уравнению Шеррера. С увеличением концентрации хрома в образцах от 0.9 до 5.1 % размер хромоксидных нанокластеров увеличивается с 10 до 46 нм. Характеристики хромосодержащих кремнезёмов приведены в таблице.

В ИК спектрах, модифицированных кремнезёмов (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения при 635 и 575 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям связи Cr—O.

На кривых ДТА (рис. 3, а) и ТГА (рис. 3, б) наблюдается несколько стадий термодеструкции ксерогеля. На первой стадии ($T_{\text{макс}} = 115$ °С) до 180 °С происходит удаление физически адсорбированной воды. На второй стадии в интервале 200—400 °С происходит термодеструкция внедренного в кремнезёмную матрицу гексаметилентетрамина и на третьей стадии (выше 400 °С, $T_{\text{макс}} = 560$ °С) — термоокислительная деструкция остатков углеродных карбонизованных продуктов разложения гелеобразователя. Кроме того, во всем интервале температур от 200 °С и выше происходят поликонденсационные процессы между силанольными группами структурных единиц геля



с образованием силоксановых мостиков и удалением паров воды. Таким образом, общая потеря массы в рассмотренных хромосодержащих образцах при нагревании до 1000 °С составила около 10 %.

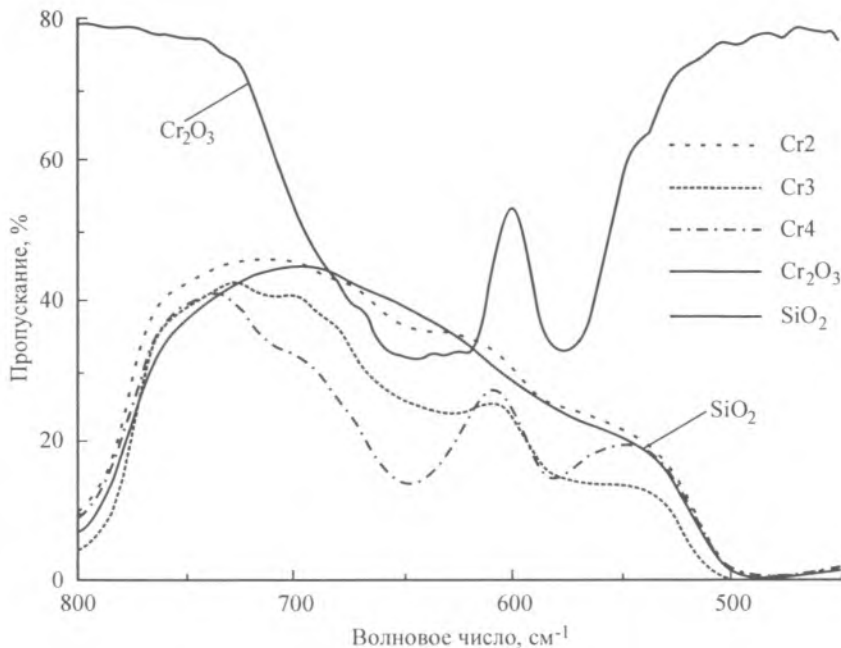


Рис. 2. ИК спектры SiO₂, Cr₂O₃ и хромосодержащих кремнезёмов.

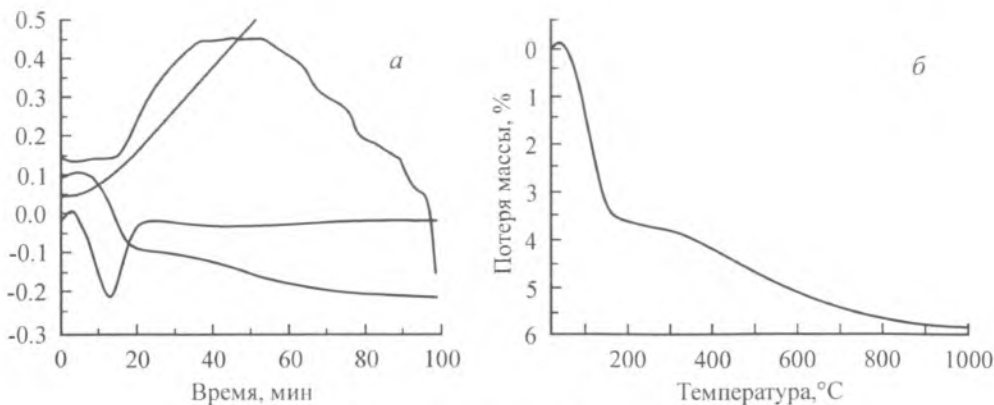


Рис. 3. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) ксерогеля.

Параметры пористости ксерогелей в зависимости от температуры прокаливания приведены на рис. 4. Для изучения параметров пористости были приготовлены образцы ксерогелей, содержащих ионы хрома в трех- и шестивалентном состоянии. Как видно из рисунка, зависимости величины удельной поверхности от температуры прокаливания имеют экстремумы. Удельная поверхность образцов, полученных с использованием в качестве гелеобразователя аммиака (рис. 4, кривая 4), при повышении температуры меняется от 260 до 370 м²/г с максимумом при 600 °С. В то же время для образцов, получаемых с помощью ГМТА в качестве гелирующего агента, удельная поверхность резко увеличивается и достигает максимального значения 560 м²/г. Это связано, по-видимому, с выгоранием ГМТА, который в структуре ксерогеля служит в качестве темплата.

Спектр поглощения хромсодержащего гель-стекла (рис. 5) во многом подобен спектру плавленого кварцевого стекла с хромом [8], однако полосы поглощения в гель-стекле являются более диффузными и, скорее всего, характеризуют наличие ионов хрома в нескольких степенях окисления. Кроме того, нельзя исключить и

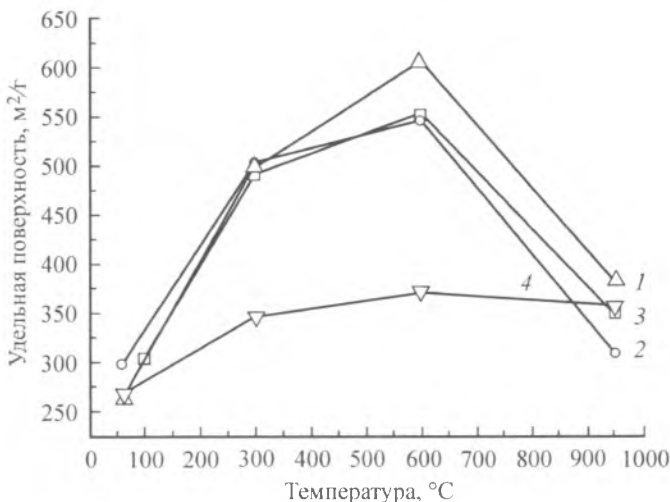


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности хромсодержащих ксерогелей от температуры обработки.

1 — ксерогель из 100%-го азросила (см. таблицу), гелеобразование ГМТА; 2 — ксерогель из разбавленного 1:24 азросила Cr₂/А-300, гелеобразование ГМТА; 3 — ксерогель из 100%-го азросила А-300 с Cr⁶⁺, гелеобразование ГМТА; 4 — ксерогель из 100%-го азросила А-300 с Cr⁶⁺, гелеобразование NH₄OH.

роль большого содержания гидроксил-ионов в данном стекле (до 2500 ppm), также оказывающем влияние на координацию ионов хрома.

Распределение показателя преломления по диаметру образцов нанокompозитов в сравнении с распределением в гель-стеклах, полученных путем импрегнирования кремнеземных матриц солью хрома [9], приведено на рис. 6. Из рисунка видно, что нанокompозиты, полученные с использованием модифицированных хромом аэросилов, имеют большую однородность распределения легирующих компонентов со сдвигом показателя преломления в область больших n , что связано, по-видимому, с повышенной плотностью золь-гель силикатной матрицы. Стекла, синтезированные с использованием хромосодержащих солей, являются менее однородными и характеризуются увеличением показателя преломления к периферийным областям, что приводит к градиенту оптических свойств заготовки.

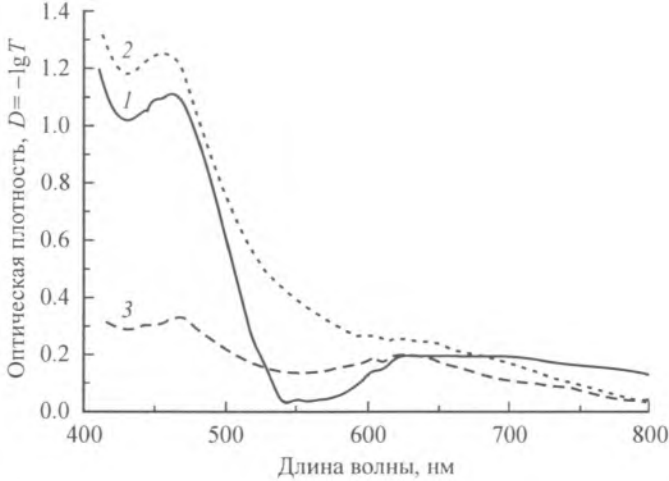


Рис. 5. Спектры поглощения хромосодержащих гель-стекло.

1 — стекло, полученное с использованием соли хрома; 2 — стекло, полученное с использованием хромосодержащего аэросила (обработка на воздухе); 3 — стекло, полученное с использованием хромосодержащего аэросила (обработка в водороде).

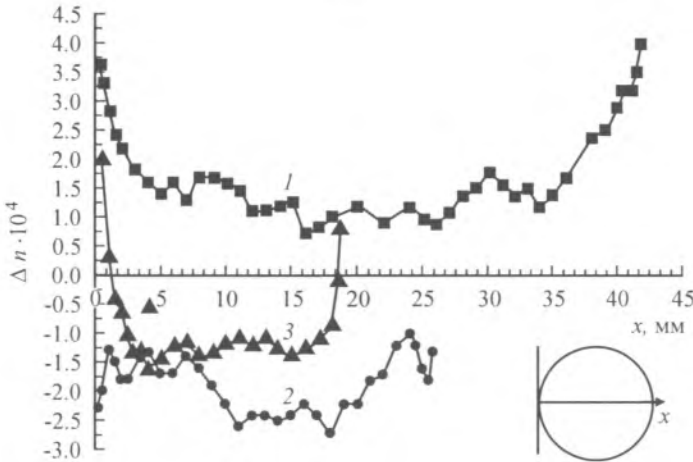


Рис. 6. Распределение показателя преломления ($\Delta n = n_{SiO_2} - n_{SiO_2 \cdot Cr}$) по диаметру образцов (x) хромосодержащих ($SiO_2 \cdot Cr$) гель-стекло.

1 — введение соли хрома в золь, 2 — спекание на воздухе, 3 — спекание в водороде.

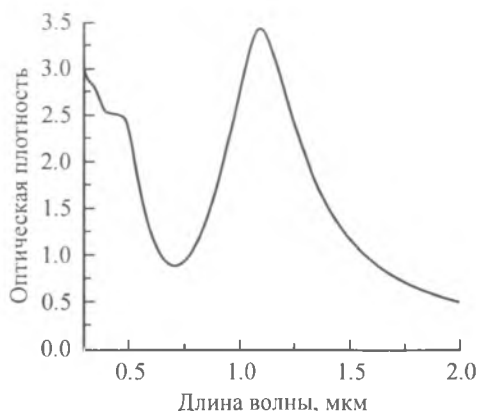


Рис. 7. Спектр поглощения золь-гель стекла, содержащего наночастицы Cu_xSe (концентрация $3.5 \cdot 10^{11} \text{см}^{-3}$).

Изменения в спектрах оптического поглощения силикатных золь-гель стекол, содержащих соединения меди, изучали в зависимости от характера последующей обработки легированных ксерогелей в контролируемой газовой атмосфере вплоть до формирования монолитного золь-гель стекла. В этом случае открываются широкие возможности регулирования процессов химической трансформации оксидов или солей (в частности, нитрата) меди в ее халькогениды (типа Cu_xSe). Возникающая при этом дополнительная полоса поглощения (в области 1—1.3 мкм) (рис. 7) напрямую зависит от характера формирования наноразмерной полупроводниковой фазы, и положение ее максимума будет определяться степенью оксидирования поверхностного слоя локализованных в стекле наночастиц. Трансформация легирующих солей меди в наноразмерные соединения происходит на микроуровне, согласно принципу сохранения минимума свободной энергии при формировании наночастиц. Все частицы как восстановленной меди, так и ее халькогенидов имеют сферическую форму. Тем не менее промежуточное и конечное состояние наночастиц в значительной степени зависит от условий введения и последующих стадий обработки синтезируемых материалов. Это определяет как ширину, так и положение максимума поглощения в ближней ИК области. В случае легирования матрицы путем пропитки ксерогеля в легирующем спиртовом растворе нитрата меди, по-видимому, происходит встраивание комплексов меди в SiO_2 -каркас ксерогеля с образованием оксидированных частиц (при последующем отжиге на воздухе). Дальнейшая трансформация их в состояние восстановленных частиц меди, а затем ее халькогенидов происходит, скорее всего, с сохранением большого процента оксидированных наночастиц Cu_xSe сложного стехиометрического состава [10].

Использование медьсодержащих кварцевых стекол в качестве пассивных лазерных затворов открывает возможность тонкой регулировки положения максимума поглощения в области 1—1.3 мкм, что является определяющим условием расширения типов лазеров, в которых синтезированные материалы могут применяться в качестве модуляторов добротности [11].

Заключение. Модифицированным золь-гель методом получены оптические стекла и нанокомпозиты, содержащие наночастицы оксида хрома, металлической меди и полупроводниковых соединений типа Cu_xSe . С использованием современных методов физико-химического и структурного анализа проведены исследования поведения наноразмерных частиц в силикатной матрице. Установлено, что в структуре SiO_2 формируются кристаллы Cr_2O_3 с размером от 10 до 46 нм, а наночастицы селенида меди имеют оксидированную поверхность и влияют на положение максимума полосы поглощения композиционного материала в области 1—1.3 мкм. Стекла и

композиты, полученные с использованием золь-гель метода, перспективны для применений в оптике и лазерной технике.

Список литературы

1. Горелова А. В., Евстропьев С. К., Ефремов А. М., Коновалов А. В., Петровский Г. Т., Семенов А. Д., Шашикин В. С. Неорганический золь-гель синтез монолитных кварцевых стекол с использованием аэросилолов // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 363—372.
2. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002. 210 с.
3. *Poddenezhny E. N.* Formation of Co-containing glasses and nanocomposites using sol-gel process // Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and short notes to nanomeeting'99. Belarus, Minsk, 1999. P. 212—214.
4. *Roy S., Kundu D., Ganguli D.* Optical inhomogeneities in nickel ion containing silica gels // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 194. P. 210—212.
5. Подденежный Е. Н., Бойко А. А., Борисенко Н. В., Богатырев В. М., Войтенков А. И. Золь-гель синтез хромсодержащих функциональных материалов // Вест. ГГТУ им. П. О.Сухого. 2002. № 2. С. 11—18.
6. Богатырев В. М., Борисенко Н. В., Чуйко А. А. Способ получения кремнезема, модифицированного группами окисного трехвалентного хрома. А.с. 1105465.
7. Войтенков А. И., Могилевич В. Н. Об определении профиля показателя преломления маломодовых планарных волноводов // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 10. С. 2128—2130.
8. *Schultz P. C.* Optical absorption of the transition elements in vitreous silica // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. N 7. P. 309—313.
9. *Deren P. J., Lukowiak E., Suszynska M.* et al. Spectroscopic properties of Cr-doped silica gel-glasses // Ж. прикл. спектр. 1995. Т. 62. № 4. С. 53—57.
10. *Gurin V. S., Prokopenko V. B., Alexeenko A. A., Frantskevich A. V.* Transformation of porous doped silica xerogels into multicomponent bulk amorphous monoliths with interesting optical properties // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 149—152.
11. *Yumashev K. V., Gurin V. S., Prokoshin P. V., Prokopenko V. B., Alexeenko A. A.* Non-linear optical properties and laser applications of copper chalcogenide quantum dots in glass // Phys. Status Solidi B. 2001. V. 224. N 3. P. 815—818.