

«Гомельский ГТУ им. П.О. Сухого»  
НИИ физико-химических проблем Белорусского ГУ  
ООО Группа «Инвестиции и развитие»

## **Синтез функциональных гель-стекол для ближней ИК-области**

Авторы: Алексеенко А.А., Гурин В.С., Мельниченко И.М., Бойко А.А.,  
Авдеев Д.М.

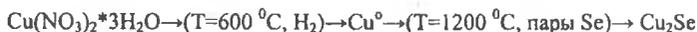
*В работе представлены разработки, выполненные в УО «ГТУ им. П.О. Сухого» в области формирования высококремнеземных стекол с использованием золь-гель метода. Показана возможность легирования таких стекол полупроводниковыми наночастицами переходных металлов с целью получения требуемых оптических характеристик синтезированных материалов в ближней ИК-области спектра. Разработанные материалы перспективны для создания нелинейно-оптических элементов оптоэлектронных приборов и устройств.*

Современный прогресс техники напрямую связан с возможностями, открывающимися при использовании материалов, свойства которых определяются оптическими явлениями на локализованных полупроводниковых наночастицах, а именно характером их взаимодействия с интенсивными световыми потоками, в частности, лазерным излучением. Этот принцип лежит в основе разработки и дальнейшего конструирования оптических элементов приборов, работающих на использовании особенностей процессов поглощения и испускания света материалами, представляющими собой оптически прозрачную диэлектрическую матрицу, содержащую локализованные в ней полупроводниковые наночастицы.

Цель проводимой работы состояла в получении наноразмерных полупроводниковых частиц переходных металлов в однофазной силикатной матрице. Такие материалы являются новым шагом в области синтеза твердотельных оптических элементов, обладающих заданными оптическими и нелинейно-оптическими характеристиками в ближней ИК-области спектра. В этом случае конечный материал представляет собой оптически однородное кварцевое стекло, содержащее до 0,01-0,04 мас. % легирующих добавок. Отличительной особенностью сформированных материалов является высокая химическая и термическая (до 1000 °С) стойкость, что является существенным преимуществом при их дальнейшем использовании в приборах, подвергающимся длительным тепловым нагрузкам или работающим при воздействии агрессивных сред.

Обычно синтез халькогенидов переходных металлов происходит или путем обменных химических реакций в соответствующих растворах или посредством прямого термостимулированного взаимодействия частиц

металла с парами халькогенида. В этом случае возможно получение как порошков частиц полупроводников, так и объемных поликристаллических образцов [1]. В нашем случае была решена задача не только по формированию полупроводниковых соединений переходных металлов, но и разработаны условия по дальнейшей локализации сформированных полупроводниковых наночастиц внутри монолитной матрицы гель-стекол. В частности, для получения гель-стекол с наночастицами халькогенида меди использовалась следующая последовательность химических реакций при обработке содержащих нитрат меди ксерогелей [2]:



Финишное спекание в парах селена проводилось в замкнутом объеме кварцевого реактора. Было установлено, что в отличие от оксидов, получение сферических наночастиц халькогенидов переходных металлов связано с процессом их конденсации из расплавленного состояния внутри монолитной силикатной матрицы.

Исходные образцы приготавливались путем УЗ-диспергирования аэросила марки А-380 в бидистиллированной воде с последующим применением центробежной сепарации ( $\omega=3000$  об/мин) с целью удаления крупных агломератов частиц. Начальный рН водной эмульсии составлял 4,8; конечный рН был повышен до 7,1 с целью увеличения скорости гелирования сформированных зелей путем добавления водного раствора аммиака (0,1 N), что в итоге составляло до 1-1,5 сут. Чистые  $\text{SiO}_2$ -ксерогели формировались путем сушки полученных гелей при 30-40 °С в течение 5 сут. Введение легирующих солей переходного металла проводилось посредством пропитки отожженных на воздухе при  $\text{T}=800^\circ\text{C}$  ксерогелей в спиртовом растворе заданной концентрации.

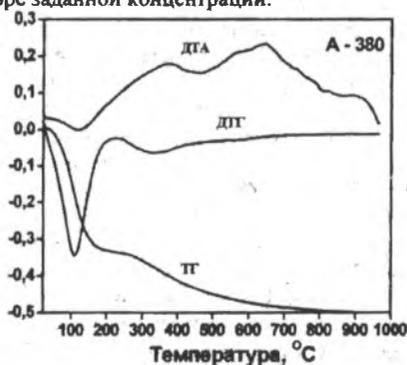


Рис.1 Дериватограммы ксерогельной матрицы, полученной на основе водной эмульсии аэросила А-380.

Для определения физико-химических процессов, протекающих при отжиге сформированных ксерогельных заготовок в интервале температур 20-1000 °С, использовался дериватографа «K1500D» (Венгрия) (рис.1). Для них же методом тепловой десорбции аргона (ГОСТ 23401-90) была определена удельная поверхность.

На рис. 1 приводятся спектры термогравиметрического (ТГ), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) сформированных ксерогельных заготовок. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин. На спектрах ДТА в интервале температур 20-1000°С имеет место наличие нескольких пиков, соответствующих эндо- и экзотермическим эффектам. Наблюдаются три выраженных пика с максимумами на 120, 375 и 640 °С. Первый пик в области температур 120 °С связан с эндотермическим эффектом, происходящим из-за интенсивного испарения физически связанной воды, что обуславливает существенные потери массы образца – до 6,5 % (рис.1). Второй пик с максимумом на 375 °С является экзотермическим эффектом и может быть обусловлен выгоранием привнесенных органических загрязнений на стадии приготовления ксерогельной матрицы. Экзотермический эффект с максимумом на 640 °С связан, вероятно, с началом дегидратации химически связанной воды (в виде ОН групп) как с поверхности кремний-кислородного каркаса, так и из системы закрытых пор ксерогеля, а также началом процесса термостимулированной поликонденсации SiO<sub>2</sub>-скелета. В среднем потеря массы образцов при повышении температуры до 800 °С составляет порядка 10 % и при дальнейшем подъеме температуры ее потерь не наблюдается. Для более высоких температур (порядка 1000 °С) уменьшение удельной поверхности образцов составляет до 2,3 раза по сравнению с начальным значением, что также указывает на протекание термодинамически необратимых реакций перехода высокопористого ксерогеля в состояние монолитного гель-стекла.

В итоге при температурах порядка 1150-1200 °С происходит формирование оптически однородного стекла по основным характеристикам (составу, внутреннему строению, плотности) близкому плавленому кварцу [2]. Типичный для таких материалов спектр поглощения представлен на рис.2. Конечная концентрация химически связанных [ОН]-групп в таком стекле обычно составляет порядка 800 ppm.

Из спектра поглощения гель-стекла, содержащего селенид меди, приводимого на рис.2, видно, что такие стекла имеют дополнительную полосу в области 1,0-1,3 мкм. Для оптического материаловедения они могут быть использованы в качестве фототропных сред, обеспечивающих, например, модуляцию добротности твердотельных лазеров, излучающих в спектральном диапазоне 1,0-1,3 мкм, с импульсной ламповой и непрерывной диодной накачкой. Эффективность модуляции добротности

при этом может составлять составляет порядка 1-7 % [2].

Можно предположить, что расширение рабочего спектрального интервала представляемых материалов в ближней ИК-области возможно путем введения малых концентраций легирующих добавок в виде фосфора, алюминия и фтора (до 0,1 мас %), а также солегирированием редкоземельными элементами.

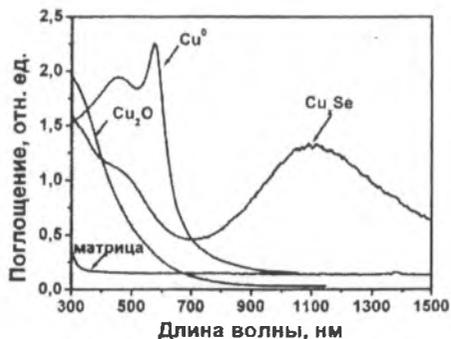


Рис. 2 Спектры поглощения чистого и легированного указанными соединениями меди геля-стекла, сформированного на основе водной эмульсии азросила А-380.

Для геля-стекло, содержащих частицы металлической меди (рис.2), практическое приложение определяется высоким значением кубической восприимчивости для пикосекундных и фемтосекундных лазерных импульсов [3]. В данном случае приводимый спектр линейного поглощения с широким максимумом на 580 нм является следствие плазмонного резонанса на частицах восстановленной меди (рис.2). Гель-стекла и порошки, содержащие  $Cu^+$  могут представлять интерес в качестве эффективных люминесцентных материалов (при высоких концентрациях меди – выше 0,4 мас%).

**Список литературы:**

1. Халькогениды (свойства, методы получения и применение) / под ред. Г.В. Самсонова: Материалы I семинара по химии и техническому применению халькогенидов. – Киев.- Наукова думка. - 1967. - 192 С.
2. А.А. Алексеенко, В.С. Гурин, К.В. Юмашев, С.А. Золотовская, Г.А. Жавнерко, Л.В. Судник Особенности получения модифицированным золь-гель методом силикатных стекол, содержащих наноразмерные частицы соединений меди // Перспективные Материалы, №1, 2004, С.27-35
3. Р.А. Ганеев, А.И. Рясинский, А.Л. Степанов, Т. Усманов Нелинейное поглощение в диэлектрических слоях, содержащих наночастицы меди // ФТТ, Т.45, вып. 7, 2003, С.1292-1296