

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛАХ

В настоящее время современная оптоэлектроника решает задачи, связанные с исследованием процессов обработки, передачи, хранения и воспроизведения информации, используя для этого новые конструкционные материалы и технологии. В этом отношении золь-гель метод синтеза стекол, покрытий и волокон, применяемых в соответствующих функциональных системах оптоэлектронных устройств, обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими стандартными технологиями:

- формирование стеклообразных структур (в том числе и композиционных) возможно при более низких температурах (в диапазоне 600-1200 °С);

- высокая химическая инертность пористой матрицы ксерогелей дает возможность получать конечные SiO₂-материалы, содержащие ультрадисперсные фазы в виде наночастиц металлов или полупроводников различной концентрации;

- в конечном стекле, порошках или пленках достижима высокая однородность и воспроизводимость состава компонентов, что обусловлено применением при их получении зольей, для приготовления которых использовались вещества со степенью химической чистоты о.с.ч.;

- существует возможность управления стехиометрией веществ-допантов, формируемых в конечных SiO₂-матрицах – путем их последовательной термообработки в контролируемых газовых средах.

В нашем случае, золь-гель методом были сформированы высококремнеземные материалы, содержащие микро- и наночастицы восстановленного германия (Ge⁰) или меди (Cu⁰). Цель проводимых исследований состояла в изменении структурных свойств и морфологии SiO₂-материалов (полученных в виде стекол, пленок или порошков) посредством создания в их структуре наночастиц Ge⁰ или Cu⁰ (а также комбинации наночастиц германия и благородных металлов). В результате предполагалось получение принципиально новых оптически активных конструкционных материалов для наноэлектроники. В частности, с применением золь-гель метода был синтезирован ряд наност-

руктурированных высококремнеземных стекол, допированных наночастицами Cu° , Ni° и Ag° , для которых были изучены оптические, нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные характеристики, связанные с условиями локализации и химическим составом наночастиц: <https://www.gstu.by/science/development>

Основной идеей, позволяющей влиять на дисперсию размеров наночастиц в таких стеклах является не только варьирование технологическими режимами их получения [1, 2], но и возможность провести термодеструкцию расплавленной наночастицы в матрице высококремнеземного стекла путем реализации термоудара в 600-800 °С. Как было показано в работе [2], при этих температурах наночастицы металла находятся в полностью расплавленном состоянии и скачок температур в $\Delta T=600-800$ °С приводит к «замораживанию» расплава металла.

На рисунке 1 представлены фотографии высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы восстановленных металлов, сформированные с использованием различных технологических приемов. Видно (рисунок 1, образец № 2), что при термоударе в $\Delta T \approx 800$ °С образец претерпевает структурные изменения и меняет цветовой оттенок (по сравнению с аналогичным образцом № 3, но не подвергшемся процедуре мгновенной закалки). Образцы № 4 и № 5 представляют собой оптически однородные высококремнеземные стекла, допированные наночастицами $\text{Cu}^\circ:\text{Ag}^\circ$ и Ni° , соответственно. Согласно данных работ [3, 4], чистые кварцевые плавные и золь-гель стекла могут выдерживать многократный термоудар в $\Delta T \approx 800$ °С. В нашем случае уже после однократного термоудара не наблюдается целостности структуры образцов 1, 2, 3 (рисунок 2). Такая зависимость может быть связана, скорее всего, со скрытыми дефектами в ксерогеле (например, присутствием микротрещин), что приводит к раскалыванию стекла вдоль этих трещин при проведении процедуры мгновенной закалки. В случае большого содержания меди в стекле (образец 4, рисунок 2) из-за высокой теплопроводности меди [5], вероятность сохранения целостности структуру высококремнеземной матрицы существенно повышается. В дальнейшем операции закаливания предполагается подвергать оптически однородные полированные стекла толщиной не более 1 мм, предварительно нагретые в среде водорода до $T=800$ °С, что позволит изучить влияние такого воздействия на формирование сверхмалых частиц восстановленного металла как на поверхности стекла, так и в объеме силикатной матрицы.

На рисунке 3 приводятся изображения поверхности композици-

онных $\text{SiO}_2:\text{Ge}^\circ$ матриц, полученные методом оптической микроскопии. Изучение подобных материалов методом растровой электронной микроскопии позволило установить наличие как микро-, так и наночастиц восстановленного германия.

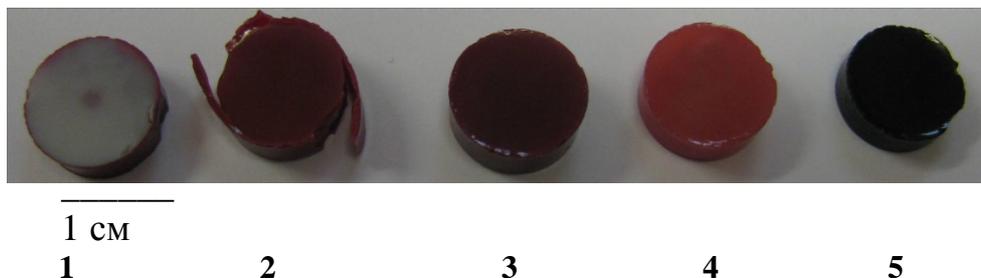


Рисунок 1 – Фотографии образцов SiO_2 -стекло, отличающиеся технологическими режимами формирования: 1 – образец вспененного стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,08 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H_2 при $T=1120^\circ\text{C}$ (7 мин). Поверхность отшлифована, образец перед обработкой в водороде не прокаливался на воздухе при $T=800^\circ\text{C}$ (1ч); 2 – образец SiO_2 -стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,04 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H_2 при $T=1120^\circ\text{C}$ (7 мин). Проведен этап мгновенной закалки наноструктурированного стекла путем охлаждения в дистиллированной воде до $T=20^\circ\text{C}$ (термоудар в $\Delta T \approx 800^\circ\text{C}$); 3 - образец SiO_2 -стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,04 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H_2 при $T=1120^\circ\text{C}$ (7 мин); 4 - образец высококремнеземного стекла, содержащий наночастицы Cu° : Ag° общей концентрацией $\sim 0,005$ масс. %; 5 - образец высококремнеземного стекла, содержащий наночастицы Ni° концентрацией $\sim 0,04$ масс. %

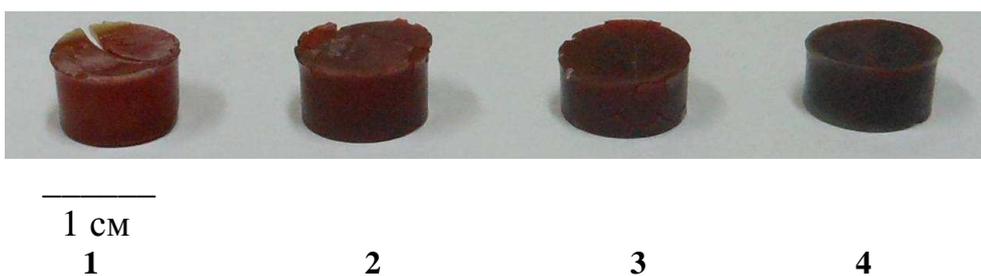
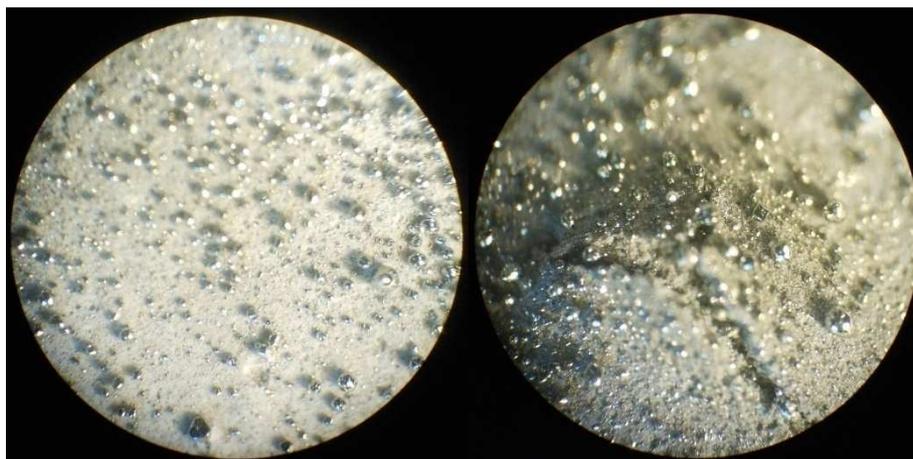


Рисунок 2 – Фотографии образцов SiO_2 -стекло, содержащих наночастицы Cu° , полученные при спекании ксерогелей в H_2 при $T=1120^\circ\text{C}$ (7 мин). Проведен этап мгновенной закалки наноструктурированного стекла путем охлаждения в дистиллированной воде до $T=20^\circ\text{C}$ (термоудар в $\Delta T \approx 800^\circ\text{C}$): 1 – концентрация наночастиц Cu° 0,04 масс. %, 2 - концентрация наночастиц Cu° 0,06 масс. %; 3 - концентрация наночастиц Cu° 0,08 масс. %; 4 - концентрация наночастиц Cu° 0,1 масс. %



—
300 мкм

Рисунок 3 – Фото центральной части ксерогеля $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ (начальное отношение компонент - 1:25 масс.%), прошедшего термообработку в водороде при $T=900\text{ }^\circ\text{C}$ (1ч).

Элементный состав высококремнеземных материалов, содержащих наночастицы восстановленных металлов и полупроводников изучался методом лазерного спектрального анализа (ЛСА), заключающегося в анализе эмиссионных спектров поглощения атомов вещества, локально атомизированных до состояния плазмы излучением лазера “LS 2131D”, работающим в режиме модулированной добротности ($\lambda=1,064\text{ мкм}$; $P_{\text{имп}}\leq 100\text{ мДж}$; $\tau_{\text{имп}}\leq 1-80\text{ мкс}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeshenko, Oleg A. Temperature dependence of photoluminescence from silver nanoparticles / Oleg A. Yeshenko, Ilyya S. Bondarchuk, Mykhaylo Yu. Losytskyu, Alexandr A. Alexeenko // Plasmonics. – 2013. - Vol. 8, No 2. – DOI 10/1007/s11468-013-9601-3.
2. Yeshchenko, O.A. Surface plasmon as a probe for melting of silver nanoparticles / O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.V. Kotko // Nanotechnology. – 2010. - Vol. 21, No. 4. - P. 045203-1 – 045203-6.
3. Лeko, В.К. Свойства кварцевых стекол. / В.К. Лeko, О.В. Мазурин – Л.: Наука, 1985. – 165с.
4. Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. – 210 с.
5. Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии: Справ. пособие. / А.И. Артеменко, В.А. Малеванный, И.В. Тикунова. - М.:Высш. шк., 1990. – 303 с.