

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТИПА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК И ПОЛУПРОВОДНИК-ДИЭЛЕКТРИК, ФОРМИРУЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.А. АЛЕКСЕЕНКО¹, В.С. ГУРИН², К.В. ЮМАШЕВ³, П.В. ПРОКОШИН³,
Л.В. СУДНИК⁴

¹Гомельский государственный технический университет

²НИИ физико-химических проблем, БГУ, г. Минск

³Международный лазерный центр, БГТУ, г. Минск

⁴НИИ порошковой металлургии, г. Минск

В последнее время значительный интерес вызывают композиционные оптические материалы, состоящие из диэлектрической матрицы и наноразмерных частиц различного химического состава. Необычные характеристики материалов подобного рода обусловлены как свойствами основной матрицы, так и наночастицами, инкорпорированными в ней, а также особенностями их состояния в такой среде. Наночастицы вносят значительные изменения в электрические и оптические свойства материалов.

Нами изучалась возможность получения наночастиц соединений меди в матрице кварцевого стекла, синтезированного золь-гель методом, включающем каталитический гидролиз тетраэтоксисилана. Получаемая при этом SiO_2 -матрица (ксерогель, рис. 1) благодаря системе открытых пор позволяет проводить различные химические превращения с легирующими добавками, формируя как аморфные, так и наноразмерные кристаллические соединения, стабилизированные при финишной термообработке матриц, превращающей ее из ксерогеля в стекло. При этом имеет место образование изолированных ионов меди Cu^+ , встроенных в силикатную золь-гель матрицу, и окисленных форм Cu_2O на поверхности кремний-кислородного каркаса. При сравнительно низкой концентрации легирующих добавок (от 0,1 мас. %), синтезированные материалы представляли собой оптически однородные стекла, спектроскопические свойства которых определяются природой легирующих добавок. Было получено три типа стекол [1].

Первый – силикатные золь-гель стекла, легированные наночастицами оксида меди. Формирование таких стекол проводилось путем спекания ксерогелей, допированных Cu^{2+} , на воздухе ($T_{\text{max}} \sim 1200^\circ\text{C}$) до состояния монолитного стекла. Оптические спектры поглощения (рис. 2) и люминесценции и данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) указывают на формирование частиц состава Cu_2O [2].

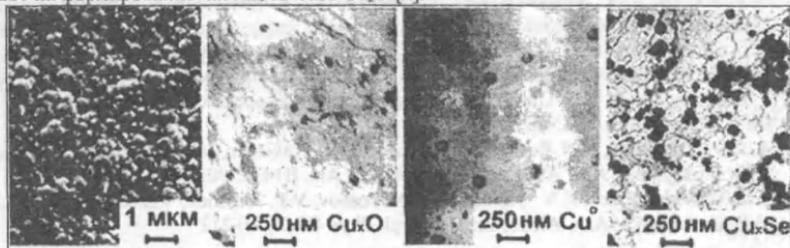


Рис. 1 Микрофотографии поверхности ксерогеля (слева) и монолитной стеклянной матрицы, содержащей наночастицы указанных соединений меди

Второй тип – стекла, легированные коллоидными частицами металлической меди. В этом случае происходило одновременное восстановление меди до коллоидных наночастиц размером 5-20 нм в системе открытых пор SiO_2 -каркаса ксерогеля и формирование структуры SiO_2 -матрицы.

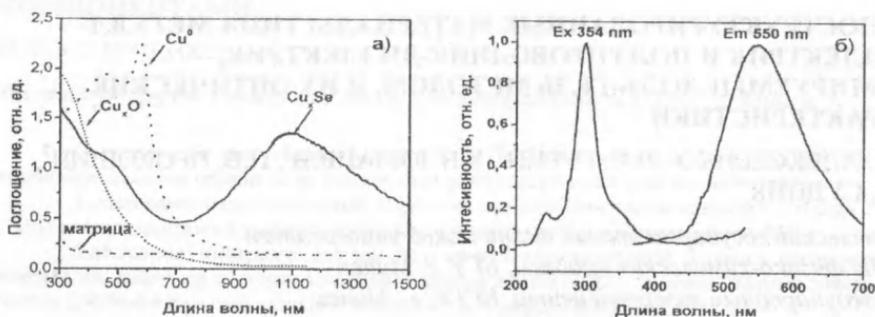


Рис. 2. Спектры поглощения кварцевых золь-гель стекол, легированных частицами указанных соединений меди (а) и спектры возбуждения и эмиссии фотолюминесценции стекол, легированных наночастицами Cu_2O (б)

Заданный температурный режим обеспечивал полную трансформацию меди в состояние коллоидных металлических частиц, что подтверждается приводимыми спектрами оптического поглощения (рис. 2а). Для таких стекол имеется характерный максимум поглощения $\lambda \sim 600$ нм, перемещающийся в область больших длин волн при увеличении концентрации частиц ($>10^{14}$ см⁻³). Этот максимум поглощения - пик плазмонного резонанса наночастиц меди, который представляет интерес для реализации нелинейно-оптического отклика в фемтосекундном диапазоне [3].

Третий тип – стекла, легированные наночастицами селенида меди, которые обладают перспективными нелинейно-оптическими свойствами в ближней ИК-области [4]. В этом случае ксерогели, легированные Cu^{2+} , отжигали в восстановительной атмосфере водорода до образования коллоидных частиц металлической меди и финишное спекание ($T_{\text{max}} \sim 1200^\circ\text{C}$) проводилось в замкнутом объеме, содержащем пары селена, что приводило к формированию монолитного золь-гель стекла с наночастицами состава Cu_2Se . Оптические спектры поглощения таких стекол (рис. 2а) имеют выраженный максимум поглощения в области 1,0-1,2 мкм, связанный с реализацией внутризонных переходов при участии уровней, образованных за счет поверхностного слоя наночастиц [5].

Таким образом, золь-гель методом нами был получен комплекс оптических наноконпозиционных материалов, состоящих из SiO_2 -матрицы и наноразмерных частиц соединений меди, при этом свойства материалов определяются как размерными факторами, так и особенностями химического состояния наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.S. Gurin, A.A. Alexeenko, V.B. Prakapenka, D.L. Kovalenko, K.V. Yumashev, P.V. Prokoshin // Mater. Sci. 20 (2002) 39.
2. G.E. Malashkevich, E.N. Poddenezhny, I.M. Melnichenko, A.A. Boiko, V.E. Gaishun, A.V. Semchenko, W. Strek, K. Maruszewski // Spectrochimica Acta A54 (1998) 1751.
3. K.V. Yumashev, V.S. Gurin, P.V. Prokoshin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko // Phys. Status Solidi (b)224 (2001) 815.
4. K.V. Yumashev, N.N. Posnov, I.A. Denisov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov, V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko // J. Opt. Soc. Am. B14 (2000) 572.
5. A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev, N.N. Posnov, V.P. Mikhailov, V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko // J. Appl. Phys. 87 (2000) 212.