

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 661.183.7; 681.7.064.422; 681.7.064.423

АЛЕКСЕЕНКО АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ЛЕГИРОВАННЫХ
МЕДЬЮ СИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ
НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Минск 2006

Работа выполнена в учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины» и учреждении образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Мельниченко И. М.
(ООО Группа «Инвестиции и развитие»)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Боднарь И. В.
(Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»)

кандидат технических наук, доцент
Соловьев В. В.
(Учреждение образования «Высший государственный колледж связи»)

Опонирующая организация: Государственное научное учреждение «Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси»

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения является создание и изучение свойств функциональных элементов, обладающих заданными воспроизводимыми характеристиками. Золь-гель технология получения кварцевого стекла представляет собой один из перспективных методов формирования таких материалов. С использованием этого метода становится возможным создавать элементы интегральной оптики нового типа, состоящие из стекла, легированного наноразмерными частицами неорганических соединений металлов. Формируемые материалы представляют собой силикатные стекла, содержащие легирующую фазу в виде коллоидных частиц металлов, их оксидов или халькогенидов (до 1 мас%). Интерес к композиционным оптическим материалам, состоящим из диэлектрической матрицы и наночастиц различного химического состава связан с размерными эффектами, определяемыми типом и размером частиц. Однако большинство исследований посвящено в основном изучению свойств нанокристаллов, находящихся в локализованных состояниях с узкой дисперсией размеров, а интегральные свойства наночастиц, составляющих композиционный материал с матрицей, остаются неизученными. Проявляемые характеристики материалов подобного рода обусловлены как свойствами матрицы, так и, в большей мере, самими наночастицами, инкорпорируемыми в ней, особенностями их морфологии и локального состояния. В случае большой дисперсии размеров наночастиц положение и интенсивность спектров поглощения будет определяться состоянием границы раздела между наночастицей и матрицей стекла.

Халькогениды Cd, Zn, Pb являются наиболее распространенным типом полупроводников, которые могут быть сформированы в силикатных матрицах. В качестве металлических частиц чаще всего исследуются Ag, Cu, Au. Полупроводниковые соединения меди (халькогениды) в виде наночастиц в составе стекол изучены в гораздо меньшей степени. Вместе с тем наличие металла, способного иметь различное валентное состояние, в отличие от Cd, Zn, Pb, может привести дополнительные факторы, изменяющие конечные оптические свойства наночастиц наряду с размерными эффектами. Использование в процессе синтеза стекол золь-гель технологии позволило контролировать введение металл-содержащих добавок на разных стадиях процесса формирования стекла с возможностью их последующей физико-химической трансформации в халькогениды металлов. Преимуществом золь-гель технологии является структурообразующие свойства пористых SiO_2 -матриц (ксерогелей). При этом стекла высокого оптического качества получают за счет спекания SiO_2 -заготовок без стадии плавления, что позволяет отказаться от использования щелочных металлов и других легкоплавких добавок. Пористый силикатный каркас ксерогеля задает размер наночастиц. При этом ксерогель обеспечивает возможность их локализации в стабильной, химически инертной матрице, при

минимальном с ней взаимодействии.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа выполнялась в Учреждении образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого» в рамках следующих научно-исследовательских работ: Республиканской межвузовской программы «Фундаментальные основы новых лазерных систем и технологий» по заданию «Разработка прозрачных матриц, легированных красителями и полупроводниковыми элементами, и исследование их спектральных и нелинейных оптических свойств» (1996-2000 гг, ГР № 1995374); Республиканской межвузовской программы «Лазерные материалы, системы и технологии: физические основы создания и применения» по заданию «Разработка и исследование функциональных элементов лазерных систем на основе золь-гель матриц, содержащих наноразмерные полупроводниковые частицы» (2001-2005 гг, ГР № 20012098); проскте Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Ф00М-110 «Исследование формирования кварцевых стекол, содержащих наночастицы селенида меди и разработка на их основе нелинейно-оптических элементов» (2001-2003 гг, ГР № 20023846). Дополнительные исследования проводились в Учреждении образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины» в рамках: межвузовской программы фундаментальных исследований «Химия наноструктурированных систем» по заданию «Изучение формирования полупроводниковых наночастиц в оптических кварцевых стеклах с помощью золь-гель технологии» (1996-2000 гг, ГР № 1996960) и Государственной программы ориентированных фундаментальных исследований «Электроника» по заданию «Разработка и изучение физико-технологических основ формирования золь-гель методом квантово-размерных структур с требуемыми оптоэлектронными характеристиками» (2001-2005 гг, ГР № 2001620).

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось исследование условий формирования силикатной матрицы стекла с диспергированными в ней наноразмерными полупроводниковыми и металлическими частицами меди, изучение структуры, стехиометрического состава и оптических свойств синтезированных материалов, разработка технологии получения стекол, пригодных к использованию в качестве нелинейно-оптических элементов. Для достижения сформулированной выше цели решались следующие задачи:

- изучить процессы трансформации пористой силикатной матрицы ксерогеля в монолитное кварцевое стекло;
- определить влияние последовательной термообработки в контролируемой газовой атмосфере легированных нитратом меди пористых ксерогельных заготовок на характер формирования наноразмерных частиц халькогенидов меди в монолитной силикатной золь-гель матрице;
- исследовать фазовые и структурные превращения легирующих добавок в

процессе формирования силикатных стекол и пленок;

- установить оптимальную корреляцию между условиями получения и оптическими свойствами стекол, содержащих наноразмерные частицы соединений меди;

- построить модель встраивания наночастиц халькогенидов меди в структуру кварцевого стекла;

- разработать технологический процесс получения силикатных материалов, содержащих оксиды меди, селениды меди и восстановленную медь;

- изучить функциональные характеристики сформированных стекол при использовании в качестве пассивных просветляющих сред.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются композиционные силикатные пленки и стекла, содержащие наноразмерные полупроводниковые частицы халькогенидов меди.

Предметом исследования являются условия формирования синтезированных силикатных материалов, их структурный и фазовый состав, оптические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Гипотеза. Металлы подгруппы меди в высококремнеземных стеклах могут образовывать не только восстановленные до металла наночастицы, но и их полупроводниковые соединения. В этом случае формирование силикатных материалов с заданными структурными, оптическими и нелинейно-оптическими свойствами требует разработки специальных условий синтеза как самой силикатной матрицы, так и вводимых легирующих добавок.

Методология и методы проведенных исследований. Методология экспериментальных и теоретических исследований заключалась в изучении процессов структурообразования, стехиометрического состава и спектрально-люминесцентных характеристик силикатных покрытий и стекол, содержащих наночастицы соединений меди. Характер структурообразования чистых и легированных силикатных золь-гель матриц при переходе от ксерогельной заготовки к легированному гель-стеклу изучался с использованием методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ). Фазовый состав сформированных силикатных структур, легированных соединениями меди анализировался на примере тонких кварцевых гель-пленок с использованием метода рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр «HZG4A» в излучении линии K_{α} Cu с никелевым фильтром для $\lambda=0.154$ нм). Образцы для изучения методом РФА использовались без предварительной подготовки, а для электронной микроскопии пленка, находящаяся на подложке (полированный кварц или кремний), отделялась в разбавленном растворе плавиковой кислоты и наносилась на стандартные медные сетки, помещаемые в просвечивающий электронный микроскоп «УЭМ-100ЛМ». Методом ИК-спектроскопии (ИК-интерферометр «Nikolet Protege 460») определялось изменение спектров поглощения для чистых ксерогельных заготовок, огожденных на воздухе при $T=600-1200$ °С. Методом Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ-метод) оцени-

вался характер изменения удельной площади поверхности ксерогельных матриц в зависимости от термообработки на воздухе ($T=600-1200$ °C). Порядок размерности и локализации наночастиц халькогенидов меди в матрице SiO_2 -стекла определялся методом электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Химический состав сформированных силикатных матриц, а также элементное соотношение для наноразмерных соединений меди устанавливался с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и обратного резерфордского рассеяния (ОРР) (для ОРР результаты эксперимента обрабатывались программой «RUMP»). С помощью методов оптической и УФ-спектроскопии (спектрофотометр «Specord M40»), возбуждения и фотолуминесценции (флуориметр «Fluoromat-2»), лазерной спектроскопии (твердотельные лазеры с модулированной добротностью) изучались механизмы возникновения и релаксации наведенных оптических и нелинейно-оптических эффектов.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

1. Установлено, что термообработка покрытий, полученных из алкоксидных растворов медьсодержащих композиций, приводит к образованию двухфазных систем стабильного химического состава, состоящих из SiO_2 -матрицы и наночастиц соединений меди: CuO (обработка на воздухе при $T>500$ °C), Cu^0 (обработка в водороде при $T>500$ °C), CuS (обработка в сероводороде, $T=400$ °C), CuSe (обработка в парах селена, $T=600$ °C). Предложено использовать полученные результаты для построения модели формирования полупроводниковых наночастиц в силикатных золь-гель материалах.

2. Показано, что использование для нанесения покрытий пленкообразующих растворов с легирующей добавкой в виде нитрата меди концентрацией более 20 мас % приводит при термообработке на воздухе к образованию двухфазных систем типа « $\text{CuO}:\text{SiO}_2$ -пленка» и повышению концентрации оксида металла на поверхности силикатного покрытия. Полученные данные позволили определить предельные концентрации легирующей соли меди в пленкообразующем растворе, при которых возможно получение фазы оксида металла на поверхности сформированного силикатного покрытия (20-50 мас %).

3. Отжигом на воздухе при $T=500$ °C в течение $t=15$ мин сформированы модифицированные фосфором и бором медьсодержащие пленки и показано, что по сравнению с медьсодержащей пленкой добавка бора увеличивает механическую прочность пленки в 1.5 раза, а фосфора – в 2 раза. Для различных концентраций модифицирующих добавок установлено образование композиционных боро- и фосфоросиликатных покрытий, что позволяет управлять процессом синтеза стекловидных пленок, содержащих легирующие добавки в виде оксидов меди Cu^+ и Cu^{2+} .

4. Показано, что каркас ксерогеля, формируемый из коллоидного раствора аэросила и поликремниевой кислоты, образован глобулами размером 100-200 нм, и установлено, что глобулярная структура стекол в процессе их термо-

обработки от 600 °С до 1200 °С сопровождается последовательным превращением в рентгеноаморфное стекло, близкое по свойствам плавленому кварцу. Найденная зависимость структуры ксерогеля от типа аэросила и катализатора гидролиза тетраэтоксисилана позволила управляемо влиять на структурообразование ксерогеля, создавая высокопористые SiO₂-заготовки, образованные из глобул с заданной дисперсией размеров.

5. Впервые термообработкой ксерогелей, содержащих частицы восстановленной меди в атмосфере паров селена при температуре не ниже 1200 °С получены высококремнеземные стекла, содержащие наноразмерные полупроводниковые частицы размерами 10-150 нм при концентрацией селенида меди 0.01-0.02 мас %, и установлено, что присутствие наночастиц селенида меди в стекле приводит к появлению дополнительной полосы поглощения в области 1.0-1.3 мкм. Показано, что стекла, содержащие селенид меди концентрацией 0.01-0.02 мас % могут быть применены в качестве пассивных просветляющихся сред.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов.

1. Определено влияние температуры отжига легированных медью пленок на воздухе при 600-1000 °С (для 30 мас % нитрата меди в пленкообразующем растворе) на химический и стехиометрический состав формируемых оксидов меди. В результате была установлена предельная температура термодеструкции оксида меди, влияющая на концентрацию ее соединений в конечном геле-стекле. Это позволило разработать технологический процесс получения композиционных материалов, состоящих из наноразмерных соединений металлов подгруппы меди, диспергированных в структуре силикатной золь-гель матрицы концентрацией 10¹²-10¹³/см³, обладающих заданными фототропными характеристиками в ближней ИК-области.

2. Создана лабораторная установка для проведения контролируемого синтеза халькогенидов меди в структуре стекол, полученных с применением золь-гель метода, отличительной особенностью которой является возможность обработки силикатных заготовок при давлении паров селена до 2 атм (при T=1200 °С). Установка представляет собой разборный кварцевый реактор, что позволяет проводить синтез геле-стекол, легированных селенидом меди, без реакционного остывания электропечей нагрева. Время, необходимое для получения готового геле-стекла в этом случае сокращается на 1.5 суток.

3. Найденные решения и технологические приемы могут быть учтены при синтезе геле-стекол, легированных халькогенидами переходных металлов, что позволит расширить рабочий диапазон длин волн для формируемых фототропных сред. Отличительной особенностью полученных с применением золь-гель метода фототропных силикатных материалов является возможность использовать такие стекла в приборах, работающих при длительных и высоких тепловых нагрузках (до 800 °С), а также в условиях агрессивных сред (исключено).

чая действие плавиковой кислоты).

4. Показано, что модифицирование исходного пленкообразующего раствора бором и фосфором не только увеличивает механическую прочность пленки в 1.5 и 2 раза, соответственно, но и приводит к образованию стекловидных пленок с температурой формирования 500 °С, что может быть использовано для получения герметизирующих неорганических покрытий для компонентов микроэлектронной техники.

Стекла, легированные наночастицами Cu_xSe , внедрены в качестве пассивных лазерных затворов в НИИ Оптических материалов и технологий БНТУ (г. Минск). Показано, что их функциональные характеристики остаются стабильными при использовании мощности лазерного излучения до 10 МВт/см². Наиболее эффективным является использование таких стекол для модуляции добротности в лазерах с непрерывной диодной накачкой (добротность увеличивалась на 1-10%).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Термообработка нанесенных из пленкообразующего раствора пленок на воздухе приводит к формированию медьсодержащих покрытий толщиной 0.2-0.4 мкм, адгезионные характеристики которых повышаются с введением легирующих добавок бора и фосфора (до 1 мас %).

2. Золь-гель методом синтезированы стекла, содержащие оксиды, селениды, сульфиды и частицы восстановленной меди в виде наночастиц металлической меди размером 20-50 нм и наночастиц халькогенидов меди размером 20-80 нм (среднеквадратичная погрешность составляет ±30%).

3. Наночастицы селенидов меди и восстановленной меди с формой, близкой к сферической, формируются конденсацией из расплавленного состояния внутри монолитной силикатной матрицы при ее инерционном остывании.

4. Процесс синтеза из гидролизата тетраэтоксисилана и водной суспензии аэросила ксерогелей, являющихся рентгеноаморфной силикатной матрицей, с внутренней структурой, образованной глобулами, более 70% которых имеет размер 100-200 нм.

5. Использование ксерогельных заготовок, пропитанных в спиртовом растворе, содержащем 3-6 ммоль/л нитрата меди, позволяет формировать стекла с селенидом меди концентрацией 0.01-0.02 мас % для применения в качестве пассивных просветляющихся сред в области 1.0-1.3 мкм.

Личный вклад соискателя. В диссертации изложены основные результаты работ, выполненных как лично автором, та и в соавторстве. Автором лично разработаны основные физико-химические принципы получения нового класса функциональных кварцевых стекол, легированных наноразмерными соединениями переходных металлов. Разработана установка для финишного формирования силикатных стекол, содержащих наноразмерные частицы халькогенидов меди. С использованием современных методов анализа структуры и

химического состояния наночастиц соединений переходных металлов описан характер локализации наночастиц, диспергированных в матрице силикатного стекла и тонких пленках. В совместно опубликованных работах автору принадлежат: постановка задач исследования и методик проведения экспериментов; анализ результатов экспериментальных данных; интерпретация наблюдаемых изменений оптических характеристик сформированных силикатных матриц и предположения о возможных вариантах получения силикатных стекол с новыми нелинейно-оптическими свойствами.

Определение целей и задач исследования, интерпретация, обсуждение и обобщение основных научных результатов проводились совместно с научным руководителем д.т.н., проф. И.М. Мельниченко; д.х.н., доцентом Е.Н. Поддешным (УО «ГГТУ им. П.О. Сухого»); к.ф.-м.н. Бойко А.А. (УО «ГГТУ им. П.О. Сухого»).

Автор выражает благодарность: Гурину В.С. (НИИ ФХП, г. Минск) за помощь в проведении синтеза халькогенидов меди в структуре матрицы стекла и обсуждение данных по составу сформированных силикатных материалов; Юмашеву К.В., Прокошину П.В. и Золотовской С.А. (НИИ оптических материалов и технологий БНТУ, г. Минск) за проведение исследований нелинейно-оптических свойств стекол, содержащих наночастицы селенида меди.

Апробация результатов диссертации. Результаты проделанной работы докладывались и обсуждались на ряде международных научно-технических конференций: II конференции «НОМАТЕХ-96» (Минск, РБ, 1996 г.); V Республиканской научной конференции студентов и аспирантов (Гродно, РБ, 1997 г.); VI Республиканской научной конференции студентов и аспирантов «Физика конденсированных сред» (Гродно, РБ, 1998 г.); конференции «Низкоразмерные системы», (Минск, РБ, 1998 г.); Гомельской региональной конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования», (Гомель, РБ, 2001 г.); второй Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология», (С.-Петербург, Хилово, РФ, 2002 г.); конференции «Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь-Россия» (Москва, РФ, 2002 г.); Белорусско-польском научно-практическом семинаре (Брест, РФ, 2002); 7-й международной конференции «Structure of Non-Crystalline Materials; (Sardegna, Italy, 1997 г.); 1-й международной конференции «Supramolecular Science and Technology» (Zakopane, Poland, 1998 г.); симпозиуме «Chalcogenide Semiconductors for Photovoltaics» (Strasbourg, France, 1999 г.); международной конференции «Nanomeeting '99» (Минск, РБ, 1999 г.); 18-й Европейской конференции «Surface science» (Vienna, Austria, 1999 г.); международной конференции «Advanced materials. Symposium A: engineering of composites: investigations, technologies and perspectives» (Киев, Украина, 1999 г.); VII-й Европейской конференции «Solid state chemistry» (Madrid, Spain, 1999 г.); 8-й Европейской конференции «Solid State Chemistry» (Oslo, Switzerland, 2001 г.); 5-ой международной конференции «Excited states of transition elements» (Wro-

claw, Ladek Zdroj, Poland, 2001 г.); международной конференции «Sol-gel materials: research, technology, applications» (Wroclaw, Rokosowo, Poland, 2001 г.); Второй Балканской конференции «Glass Science and Technology» и 14-й конференции «Glass and ceramics» (Varna, Bulgaria, 2002 г.); Международной научной конференции по военно-техническим проблемам, проблемам обороны и безопасности, использованию технологий двойного применения (Минск, РБ, 2003 г.); II Гомельской региональной конференции молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, РБ, 2003 г.); Международной конференции «Sol-gel materials '03» (Szkłarska Poreba, Poland, 2003 г.); Международной школе-семинаре для молодых ученых «Наноматериалы в химии и биологии» (Киев, Украина, 2004 г.); IV Международной конференции «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии», (С.-Петербург, РФ, 2004 г.); III Международном семинаре «Наноструктурные материалы-2004: Беларусь-Россия» (Минск, РБ, 2004 г.); третьей научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности» (Москва, РФ, 2005 г.).

Опубликованность результатов. Основные результаты научных исследований по теме диссертации опубликованы в 38 печатных работах, из которых 14 – статьи в научных журналах, 5 – статьи в сборниках материалов конференций, 17 – тезисы докладов международных конференций, 1 – патент на изобретение, 1- патент на полезную модель. Общий объем опубликованных по теме диссертации материалов составляет 127 страниц. В совместно опубликованных научных работах автору принадлежит 40 страниц.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав с краткими выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников, списка публикаций автора и приложений. Полный объем диссертации составляет 150 страниц, в том числе 50 рисунков на 27 страницах, 11 таблиц на 5 страницах, список использованных источников, состоящий из 136 наименований на 10 страницах, список публикаций автора, содержащий основные научные результаты диссертации из 38 наименований на 5 страницах и 2 приложения на 4 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

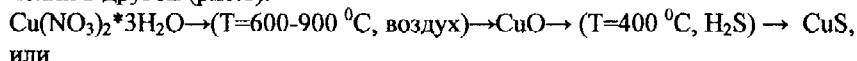
Во введении и общей характеристике работы обосновано направление выбора темы диссертации и перспективности направлений поставленных научно-исследовательских задач. Сформулированы защищаемые положения диссертации, рассмотрена актуальность практических и экспериментальных результатов проведенных научных исследований, определена новизна и область применения изучаемого класса синтезированных оптических материалов.

В первой главе представлен анализ литературных данных по методам формирования и свойствам наноразмерных соединений переходных металлов в силикатных матрицах различного состава. Сделаны выводы о том, что получение наноразмерных частиц полупроводниковых соединений металлов в структуре кварцевого стекла традиционным методом плавления шихты не представляется возможным. Из анализа ряда литературных данных установлено, что с использованием золь-гель метода возможно формирование силикатных золь-гель материалов, содержащих наноразмерные соединения меди типа: Cu^0 ; Cu_xO ; Cu_xSe ; Cu_xS . Сравнение имеющихся литературных аналогов синтеза наночастиц соединений металлов в силикатных матрицах сложного состава позволило констатировать, что с использованием золь-гель метода возможно получение нового класса оптически однородных функциональных кварцевых стекол, которые могут применяться в качестве элементов лазерных систем и оптоэлектронных устройств (в частности, в качестве пассивных лазерных затворов). На основании имеющихся литературных данных, описывающих механизм появления дополнительных полос поглощения в ближней ИК-области для стекол, содержащих наноразмерные полупроводниковые соединения переходных металлов, установлено, что положение дополнительной полосы поглощения при широкой дисперсии размеров частиц наноразмерной фазы определяется поверхностным состоянием наночастиц, в результате чего даже при широкой дисперсии размеров последние проявляют свойства единого квантового ансамбля и прямого влияния квантово-размерного эффекта на линейное оптическое поглощение не наблюдается.

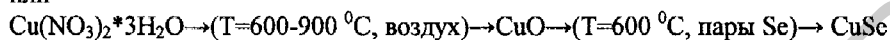
Во второй главе рассмотрены механизмы формирования тонких силикатных гель-пленок (0.15-0.4 мкм), содержащих 10-50 мас % легирующих добавок и определены основные закономерности синтеза соединений меди различного химического типа и стехиометрического состава. Показано, что тонкопленочные структуры, содержащие легирующие добавки от 25 мас.% могут быть применены при формировании оптически плотных материалов, представляющих собой гетерофазную систему из SiO_2 и соединений меди состава: Cu^0 ; CuO ; CuSe ; CuS .

Рентгенографические и электронномикроскопические исследования проведены с пленочными структурами как до, так и после термообработки. Определена временная зависимость перехода соединений меди в различное химическое состояние под действием последовательной термообработки в контролируемой газовой атмосфере (воздух, водород, сероводород, пары селена). С использованием результатов проведенных исследований была обоснована и построена модель формирования наночастиц халькогенидов меди в структуре силикатной золь-гель матрицы. Установлено, что в тонкопленочных структурах имеет место сегрегация части соединений легирующей добавки к поверхности пленки (при начальной концентрации легирующих добавок в золе >20 мас %). Показано, что путем термостимулированных химических реакций

в этом слое происходит взаимопревращение одного типа легирующих соединений в другой (рис.1):



или



Наблюдаемые изменения в приводимых РФА-спектрах обусловлены переходом поликристаллических частиц CuO размером 50-250 нм в наночастицы халькогенидов меди размером 10-20 нм. Предполагается, что подобные превращения могут протекать внутри пор SiO₂-каркаса ксерогеля, содержащих адсорбированные легирующие добавки солей меди.

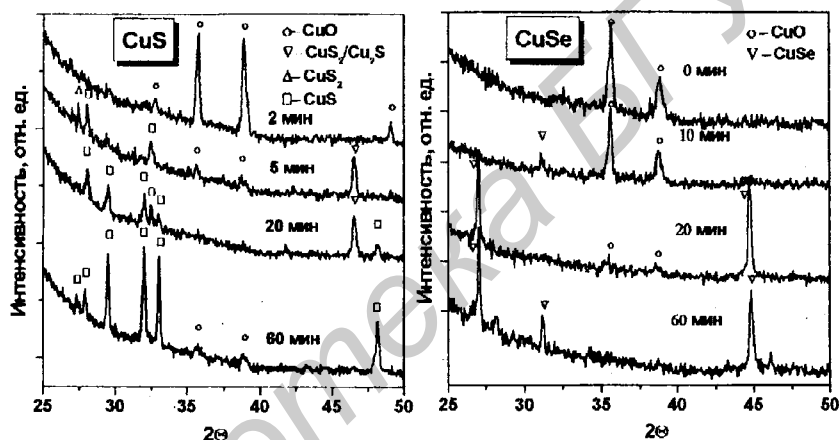


Рис.1. Изменение в спектрах РФА гель-пленок, содержащих изначально частицы CuO, в зависимости от времени термообработки в атмосфере H₂S (400 °C) и парах Se (600 °C)

В этом случае возможна последующая локализация наночастиц халькогенидов меди стабильного состава и размера, определяемая начальной внутренней структурой SiO₂-скелета и не зависящая от дальнейших превращений ксерогеля в монолитное золь-гель стекло.

В третьей главе рассматриваются результаты изучения основных физико-химических параметров, определяющих впоследствии структуру и химическое состояние частиц в формируемой матрице гель-стекла (ГС). Было установлено, что синтезированные стекла обладают высокой термостойкостью (за счет однофазного состава основной матрицы) и стабильностью имеющих оптических характеристик (благодаря возможности контролировать размер и состав частиц на всех этапах формирования стекла). Различными методами исследования изучался стехиометрический и фазовый состав формируемых соединений меди, а также структурные параметры SiO₂-матрицы при последовательном переходе от пористого ксерогеля к монолитному стеклу. Было опре-

делено, что на основе SiO_2 -матрицы ксерогеля в структуре стекла возможно получение наноразмерных соединений переходных металлов, типа: Cu^0 ; Cu_{x-2}O ; Cu_{x-2}Se ; Cu_xS . Микрофотографии частиц указанных соединений меди, и пористой матрицы ксерогеля, полученные с использованием метода просвечивающей и растровой электронной микроскопии, приводятся на рис.2.

Видно, что форма получаемых частиц близка к сферической, а сами наночастицы находятся в локализованном состоянии. Путем сопоставления данных о структуре формируемых наночастиц соединений меди и динамики превращения пористого SiO_2 -скелета ксерогеля в монолитное гель-стекло (под действием последовательной высокотемпературной обработки в контролируемой газовой атмосфере) была разработана оптимальная схема формирования силикатных матриц, содержащих заданную концентрацию частиц определенного химического состава и, как следствие, обладающих требуемыми оптическими характеристиками.

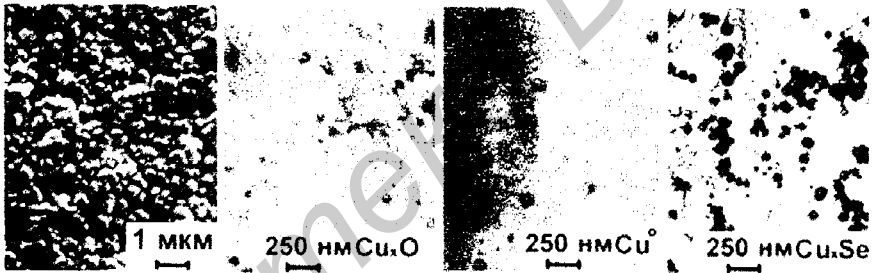


Рис.2. Микрофотографии ксерогельной заготовки (слева, $T_{\text{отж}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$) и наночастиц указанных соединений меди, полученные методом растровой и просвечивающей электронной микроскопии, соответственно

Процесс формирования включает в себя (для наночастиц селенида меди): получение ксерогеля и его отжиг на воздухе ($800\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) до формирования требуемой внутренней структуры существующей системы открытых пор; введение легирующей соли меди путем пропитки ксерогеля в спиртовом растворе нитрата меди; отжиг ксерогеля в атмосфере водорода ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) до формирования коллоидных частиц металлической меди; спекание ксерогеля в парах селена (до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) для получения монолитного гель-стекла, легированного наночастицами Cu_{x-2}Se .

В случае получения наночастиц сульфида меди легированный ксерогель обрабатывался сначала в парах сероводорода ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$), а затем спекался в замкнутом объеме в парах S до формирования монолитной матрицы стекла (при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащей наночастицы Cu_xS .

В четвертой главе приводится анализ экспериментальных данных по изучению структуры, фазового и химического состава как самих ксерогельных

заготовок, как и монолитных силикатных материалов (пленок и стекло), легированных различными соединениями меди: Cu^0 ; $\text{Cu}_x\text{-}_2\text{O}$; $\text{Cu}_x\text{-}_2\text{Se}$; Cu_xS .

Изучение процессов структурообразования пористой матрицы ксерогеля при последовательном переходе в состояние монолитного гель-стекла проводилась методом РФА и РЭМ: путем анализа топологии свежеослощенной поверхности ксерогельных заготовок, отожженных при различных температурах на воздухе (600-1300 °С).

Методом ИК-спектроскопии (ИК-интерферометр Nicolet Protege 460) определялось изменение внутренней структуры чистых ксерогельных заготовок в зависимости от температурной обработки на воздухе (600-1200 °С, рис.3).

Видно, что структура ксерогелей, а в дальнейшем и стекла (при увеличении $T_{\text{отж}}$ до 1200 °С) имеет изначально аморфное строение, что обусловлено неупорядоченным характером образования ксерогельного SiO_2 -каркаса.

Уменьшение протяженности мостиковых связей кремния с кислородом и исчезновение подвижности SiO_2 -скелета при $T=1200$ °С обуславливает смещение пиков валентных и деформационных колебаний к частотам, характерным для плавленого кварца (1120 и 480 cm^{-1} , соответственно). Значительное уширение пиков поглощения связано с процессами высокотемпературной деполимеризации и образованием немостиковых связей Si-O.

Методом просвечивающей электронной микроскопии была установлена дисперсия размера формируемых наноразмерных соединений меди в структуре кварцевого гель-стекла (при среднеквадратичном отклонении $\pm 30\%$, см.

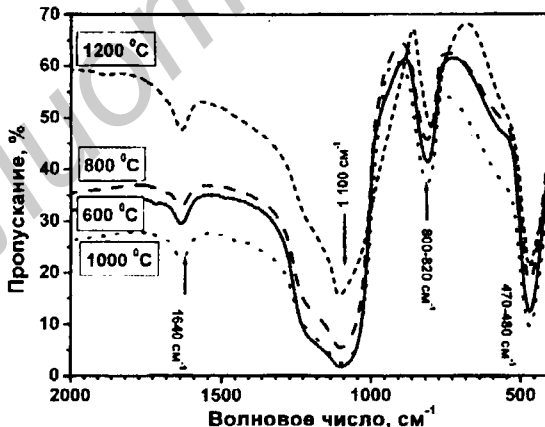


Рис.3. ИК-спектры ксерогельных матриц, прошедших температурную обработку на воздухе при $T=600-1200$ °С в течение 1ч

табл.). Методом ПЭМ ВР было установлено присутствие нанокристаллов размером 5-10 нм и определены параметры границы раздела для системы «наночастица - SiO_2 -матрица»: граница раздела составляет около 1-2 нм и находится,

вероятно, в окисленном состоянии в результате химического взаимодействия наночастицы с основной матрицей.

Таблица

Средний размер наночастиц соединений меди,
формируемых в матрице гель-стекла

Тип наноразмерной фазы в гель-стекле	Средний размер частиц, нм
Cu^0	20-50
Cu_xS	30-100
Cu_xSe	20-80

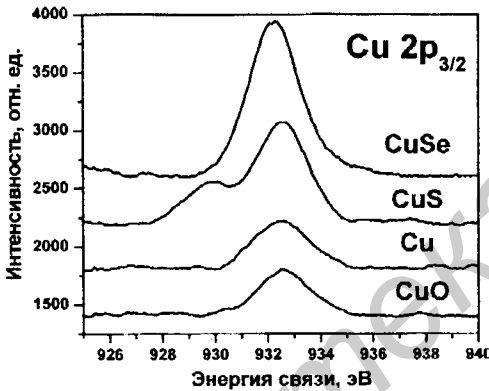


Рис. 4. РФЭС-спектры 1С, содержащих наночастицы меди различного химического состава

Валентное состояние наноразмерных частиц соединений меди (по основному уровню меди $2p_{3/2}$, рис.4) определялось методом РФЭС. Различие в экспериментальных данных, полученных для наночастиц комплексов меди, и известных для монолитных образцов такого же состава может быть объяснено эффектами переноса заряда на внешнем слое наночастиц, т.е. между поверхностными атомами, которые находятся в более окисленном состоянии вследствие непосредственного контакта с окружающей SiO_2 - матрицей.

При анализе химического состава гель-стекол и пленок применялся метод обратного резерфордского рассеяния. Изучение данных о составе поверхностного слоя монолитных ГС, различающихся концентрацией введенной меди на основе расчетов, проведенных с использованием программы «RUMP» показало, что в случае высоких концентраций легирующего раствора меди (порядка 0.3 ммоль нитрата меди/50 мл спирта) реализуется возможность получения наночастиц селенида меди состава Cu_2Se . При более низких концентрациях – Cu_{x-2}Se . При анализе состава окислированных силикатных гель-пленок (сформированных на кремниевых подложках из пленкообразующего раствора, содержащего 25 мас % нитрата меди) было установлено, что отношение атомов меди к кремнию на поверхности $\text{Si}/\text{Cu}=0.3$, а в глубине образца – 1.1. Такой результат указывает на сегрегацию легирующих добавок к поверхности сформированных слоев и делает возможным формирование двухфазных силикатных систем типа $\text{SiO}_2:\text{Me}_x\text{O}$.

Сопоставлением данных по концентрации легирующих добавок, уста-

новленных с применением метода ОРР и путем прямого подсчета, исходя из сорбционной способности ксерогельных заготовок, было установлено совпадение результатов с точностью до 15-20 %, что может объясняться улетучиванием части легирующих добавок при термообработке в контролируемой газовой атмосфере.

В пятой главе описана взаимосвязь оптических и спектрально-люминесцентных характеристик гель-пленок и стекол с химическим типом и стехиометрическим составом наноразмерной фазы.

Видно, что для стекол, в которых образуются частицы металлической меди, имеет место характерный максимум поглощения в области 550-600 нм (рис. 5, а). Он ассоциируется с пиком плазмонного резонанса и является обычным для систем типа "восстановленная медь - прозрачный диэлектрик".

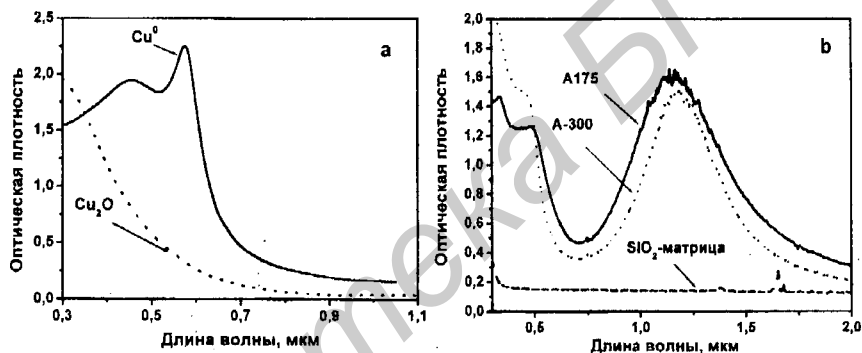


Рис.5. Спектры поглощения гель-стекло, содержащих соединения меди Cu_2O , Cu^0 (а) и селенидов меди Cu_xSe (б) (для ГС, полученных с использованием аэросилов А-175 и А-300) - концентрация легирующих добавок составляет порядка 0.02 мас %

Для оксида меди наблюдается невыраженное поглощение с пологим спадом в видимой области, что соответствует присутствию наночастиц непрямозонного полупроводника типа Cu_2O (ширина запрещенной зоны 2.18 эВ). Необходимо отметить, что в пленках имеет место преимущественно формирование наночастиц типа CuO , а в стеклах, согласно данным фотолюминесценции – Cu_2O . Наиболее интересно спектральное поведение материалов, содержащих наночастицы халькогенидов меди. При формировании оптических материалов с наночастицами селенидов меди положение края фундаментального поглощения наблюдается в области 500-600 нм - ширина запрещенной зоны монокристаллического Cu_2Se составляет ~1.2 эВ (рис. 5, б). Появление дополнительной полосы в ближней ИК-области с максимумом 1000-1300 нм является специфической особенностью стекол, содержащих халькогениды меди и не наблюдается в случае формирования наночастиц других полупроводников (рис. 5, б). Наблюдаемые изменения в спектрах оптического поглощения (широкий

максимум в области 1.0-1.3 мкм для Cu_2Se , рис. 5, б) является следствием высокой дисперсии общего размера наночастиц (5-150 нм), в результате чего, вероятно, спектры поглощения определяются их поверхностным состоянием, которое в соответствии с объемным распределением представляет собой сумму плотностей основных и дефектных состояний. Было установлено, что при уменьшении размеров и объема системы открытых пор ксерогеля (при температурах обработки ксерогелей ~ 1000 °С) происходит уменьшение процентного содержания наноразмерной фазы халькогенидов меди, что приводит к исчезновению фототропных свойств в формируемых ГС. Изучение функциональных характеристик стекол, легированных наноразмерными частицами Cu_{x-2}Se , показало возможность их использования в качестве пассивных затворов в лазерах с непрерывной диодной накачкой в области 1.0-1.3 мкм. Эффективность модуляции добротности при этом составляет порядка 1-10 %.

В приложениях представлен акт внедрения разработанных гель-стекол, легированных селенидом меди в качестве пассивных лазерных затворов в НИИ оптических материалов и технологий БНТУ (г. Минск), а также акт внедрения результатов проведенной научно исследовательской работы в учебный процесс в УО «ГТУ им. Ф. Скорины».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием золь-гель технологии синтезирован ряд образцов силикатных пленок и стекол, легированных наноразмерными соединениями меди. Показано, что для пленок трансформация одного типа соединений меди в другой протекает в поверхностном слое при обработке в контролируемой газовой атмосфере: воздух ($T > 500$ °С), водород ($T = 600$ °С), сероводород ($T = 400$ °С), пары селена ($T = 600$ °С). В стеклах формирование наночастиц халькогенидов меди возможно после предварительной обработки легированных ксерогелей в атмосфере водорода [2-4, 6, 10-15, 20-26, 30, 36].

2. Методами РЭМ, ИК-спектроскопии и БЭТ-методом (адсорбцией азота) изучена динамика перехода пористых SiO_2 -заготовок к кварцевому стеклу. Показано, что структура монолитного стекла близка к структуре плавленого кварца. Определено, что температура обработки в диапазоне 800-900 °С является «критической точкой», при которой происходит переход SiO_2 -матрицы из состояния с максимальным объемом системы открытых пор к состоянию, близкому по структуре к монолитному стеклу [1, 13-14, 17, 20, 31].

3. Методами оптической спектроскопии, РФА, РФЭС, ОРР, ПЭМ ВР, РЭМ и ПЭМ определены условия встраивания ионов меди в структуру SiO_2 -матрицы пленок и стекол, сформированных по золь-гель технологии, а также особенности химического состояния и морфологии частиц формируемых соединений меди. Установлено, что в пленках имеет место образование наночастиц типа: CuO , Cu^0 , CuS , CuSe и они представляют собой двухслойный ком-

позиционный материал, в котором большая часть легирующей добавки локализована на поверхности и образует собой сплошное покрытие из агломератов частиц. В стеклах происходит формирование наночастиц типа Cu_2O , Cu^0 , Cu_xS , Cu_xSe , состояния которых определяется внутренней структурой исходной ксерогельной заготовки. Показано, что частицы имеют форму, близкую к сферической и находятся в изолированном состоянии с поверхностью, окисленной из-за химического взаимодействия с золь-гель матрицей (толщина контактной области составляет порядка 1-2 нм) [8, 12, 14-16, 26-33, 36].

4. Установлено, что для получения образцов оптимального оптического качества концентрация легирующих добавок в плёнкообразующем растворе для плёнок должна составлять 15-20 мас % легирующей соли меди, а для стеклов – $3\text{-}6 \cdot 10^{-3}$ моль соли меди на 1 л спиртового раствора, используемого для пропитки пористых SiO_2 -заготовок. Показано, что дисперсия размеров частиц не зависит от концентрации легирующей добавки, а положение и интенсивность дополнительной полосы поглощения в области 1.0-1.3 мкм определяется как температурой отжига ксерогеля, так и условиями последующей обработки в контролируемой газовой атмосфере [2, 17, 18, 33, 35, 37, 38].

5. Разработан технологический процесс получения композиционных материалов, состоящих из наноразмерных соединений переходных металлов, диспергированных в структуре силикатной золь-гель матрицы. Определено влияние температуры отжига легированным медью ксерогелей и плёнок на воздухе, атмосфере водорода и парах селена на тип, структуру и размерность формируемых наночастиц соединений меди [3, 7-9, 19, 28, 31, 32, 34, 37 38].

6. Стекла, легированные наночастицами Cu_xSe , внедрены в качестве пассивных лазерных затворов в Институте оптических материалов и технологий БНТУ (г. Минск). Показано, что их функциональные характеристики остаются стабильными при использовании мощности лазерного излучения до 10 МВт/см^2 [37, 38].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи в научных журналах

1. Gurin V.S., Prokopenko B.B., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Alexcenko A.A., Yumashev K.V. Formation of ultrafine particles of copper and copper sulfide in silica films and glasses prepared by sol-gel technique // *J. Non-Cryst. Solids*.-1998.- Vol. 232-234.-P. 162-168.
2. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A., Kovalenko D.L., Melnichenko I.M. Formation and properties of sol-gel films and glasses with ultrafine metal and semiconductor particles // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*-1999.- Vol. 35.-P. 291-297.
3. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexcenko A.A., Melnichenko I.M., Mikhailov V.P., Yumashev K.V., Malyarevich M.A. Formation and optical characteristics of copper chalcogenide nanocrystals in amorphous matrices // *Functional Materials*.-1999.-Vol. 6, № 3.-P. 464-468.
4. Prokopenko V.B., Gurin V.S., Alexeenko A.A., Kulikauskas V.S., Kovalenko D.L. Surface segregation of transition metals in sol-gel silica films // *J. Phys. D.: Appl. Phys.*-2000.-Vol. 33.-P. 3152-3155.
5. 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. - Vol. 11. - P. 149-152.
6. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A., Frantskevich A.V. Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure // *Intern. J. Inorg. Mater.*-2001.-Vol. 3.-P. 493-496.
7. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexcenko A.A., Shixin Wang, Prokoshin P.V. Cu₂Se nanoparticles in sol-gel silica glasses // *Mater. Science and Engin. C*.-2001.- Vol. 15.-P. 93-95.
8. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Prakapenka V.B., Kovalenko D.L., Yumashev K.V., Prokoshin P.V. Incorporation of copper and its oxides and chalcogenides into silica sol-gel materials // *Mater. Science.* - 2002. - Vol. 20, № 2. - P. 29-37.
9. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Kovalenko D.L., Alexcenko A.A. Sol-gel derived silica films with ultrafine copper, copper sulfide and copper selenide particles // *J. of Sol-Gel Science and Techn.* - 2003. - Vol. 26.-P. 961-966.
10. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Борисенко И.В., Богатырев В.М. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов // *Физ. и хим. стекла*.-2003.- Т. 29, № 5.-С. 654-661.
11. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Zhavnerko G.A. Structure and optical properties of Cu_xO and Cu_xSe-doped sol-gel silica glasses // *Mater. Science and Engin. C* - 2003, - Vol. 23. -P. 1063-1067.

12. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Юмашев, К.В., Золотовская С.А., Жавнерко Г.А., Судник Л.В. Особенности получения модифицированным золь-гель методом силикатных стекол, содержащих наноразмерные частицы соединений меди // Перспективные материалы. – 2004. - № 1. - С. 27-35.
13. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Алексеенко А.А., Стоцкая О.А., Гурин В.С. Силикатные ксерогели и вспененные материалы, формируемые золь-гель методом // Вестник ГТТУ им. П.О.Сухого. – 2005. – № 2. – С. 3-10.

Статьи в научно-технических сборниках

14. Gurin V.S., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Zolotovskaya S.A., Alexeenko A.A. Copper oxide and selenide nanoparticles embedded into sol-gel derived silica glasses doped with europium // Proc. of SPIE. - 2002. - Vol. 4808. - P. 123-129.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

15. Prokopenko V.B., Alexeenko A.A., Melnichenko I.M. Metal and semiconductor nanoparticles in sol-gel derived silica matrices / V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin eds. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes of Nanomeeting'99. - Minsk, 1999. - P. 208-211.
16. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Юмашев К.В., Прокопкин П.В., Коваленко Д.Л. Формирование и свойства наноразмерных соединений переходных и редкоземельных элементов с помощью золь-гель метода // Химия поверхности и нанотехнология: Материалы Второй Всероссийской конф., Хилово, 23-28 сент. 2002 г. – С.-Петербург, 2002.-С. 94-95.
17. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Подденежный Е.Н., Судник Л.В. Структурообразование и морфология силикатных ксерогельных матриц, полученных золь-гель методом // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь-Россия: Материалы III междунар. семина, Минск, 12-15 окт. 2004 г. / НАН Беларуси. Ин-т тепло и массообм. им. А.В. Лыкова. Ин-т физ. ТВ. Тела и полупр. Ин-т металлургии и материаловед. Им. А.А. Байкова РАН - Минск, 2004. - С. 248-249.
18. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Бойко А.А., Судник Л.В., Юмашев К.В., Прокопкин П.В., Золотовская С.А. Получение и оптические свойства золь-гель стекол, легированных соединениями меди // Лазерные материалы, системы и технологии нового поколения: физические основы создания и применения: Материалы республ. межвуз. научн. конф., Минск, 4 дек. 2004 г. / Мин обр. РБ. Межд. лазерн. центр - Минск, 2004. - С. 11-18.
19. Алексеев А.А., Гурин В.С., Мельниченко И.М., Бойко А.А., Авдеев Д.М. Синтез функциональных гель-стекол для ближней ИК-области // Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности - третья научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов: Статьи и

материалы конференции, Москва, 23-25 ноября 2005 г. / ОАО «Компания «Сухой». ОАО «ОКБ Сухого». - Москва, 2005. - С.588-591.

Тезисы докладов

20. Прокопенко В.Б., Мельниченко И.М., Подденежный Е.Н., Алексеенко А.А. Легированные пленки диоксида кремния, полученные по золь-гель технологии // *Материалы, технологии, инструмент: Тез. докл. II конф. «Номатех-96»*, Минск, 15-17 мая 1996 г. / Ассоциация НОМАТЕХ. - Минск, 1996. - С. 118.
21. Алексеенко А.А. Формирование CuS в топких кварцевых золь-гельных пленках // *Физика конденсированных сред: Тез. докл. V Республ. науч. конф. студ. и асп.*, Гродно, 21-25 апр. 1997 г./ - Гродно, 1997.-С. 3.
22. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Alexeenko A.A., Yumashev K.V. Formation of ultrafine particles of copper and copper sulfides in silica films and glasses prepared by sol-gel technique // *7-th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials: Abstracts of Papers*, Grand hotel Chia Laguna, 15-19 sept. - Sardegna, 1997. - P. 47.
23. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A. Kovalenko D.L., Melnichenko I.M., Yumashev K.V., Malyarevich A.M. Formation and properties of sol-gel films and glasses with ultrafine metal and semiconductor particles // *1-th International Conference on Supramolecular Science and Technology: Abstracts of Papers*, Zakopane, 27 sept. – 3 oct. 1998. - Zakopane, 1998.-P. 161.
24. Алексеенко А.А., Коваленко Д.Л. Особенности формирования наноразмерных полупроводниковых частиц сульфида меди в тонких золь-гельных пленках // *Физика конденсированных сред: Тез. докл. VI Республ. науч. конф. студ. и асп.*, Гродно, 22-24 апр. 1998 г. - Гродно, 1998.-С. 6.
25. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Alexeenko A.A. Copper-indium sulfide nanoparticles in the sol-gel derived silica films: preparation, optical properties and pathways of application // *The European material conference: Symposium O Chalcogenide semiconductors for photovoltaics: Abstracts of Papers*, Strasbourg, 1-4 june 1999. / EMRS - Strasbourg, 1999. - P.17.
26. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M., Alexeenko A.A. Formation of nanostructured ternary compounds $CuInS_2$ within the sol-gel silica films // *VIIth European Conference on Solid State Chemistry: Book of Abstracts*, Madrid, 15-18 sept. 1999. - Madrid, 1999.-V.1.-P.42-43.
27. Alexeenko A.A., Gurin V.S., Prokopenko V.B., Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Kovalenko D.L. Luminescent features of the sol-gel glasses doped with copper and europium // *5th International conference on excited states of transition elements:*

Abstracts of Papers, Ladek Zdroj, 6-11 june 2001. - Wroclaw, 2001. – P01.

28. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Бойко А.А., Юмашев К.В., Прокошин П.В., Коваленко Д.Л. Синтез наночастиц соединений меди в силикатных золь-гель матрицах // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: Тез. докл. Гомельской регион. конф. молод. уч., Гомель, 30-31 окт. 2001 г. / НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимер. систем им. В.А. Белого. - Гомель, 2001.-С.9-11.
29. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Юмашев К.В., Прокошин П.В., Судник Л.В. Наноструктурированные материалы типа металл-диэлектрик и полупроводник-диэлектрик, формируемые золь-гель методом, и их оптические характеристики // Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь-Россия: Тез. докл. 2-ого науч.-техн. семина, Москва, 24-25 окт. 2002 г. - Москва, 2002.-С. 47-48.
30. Алексеенко А.А., Подденежный Е.Н., Гурин В.С., Прокошин П.В., Золотовская С.А. Новые оптические материалы, синтезированные золь-гель методом // Белорусско-польский научно-практ. семина: Тез. докл., Брест, 9-11 окт. 2002 г. / Комитет по науке и техн. при Совмине РБ. Белор. ин-т системат. анализа и науч.-техн. сферы информ. обеспеч. - Брест, 2002. - С. 150.
31. Alexeenko A.A., Gurin V.S., Zhavnerko G.A. Synthesis and structure of the Cu_xO -doped sol-gel glasses // Second Balkan Conference on Glass Science and Technology & 14th Conference on Glass and Ceramics: Abstracts of Papers, Intern. House of Scientists, 24-28 sept. 2002 / Bulg. Ceramic Society. Union of Chemists of Bulg. Union of Scientists in Bulg. - Varna, 2002. - P. 39.
32. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Золотовская С.А. Формирование золь-гель методом кварцевых стекол, содержащих полупроводниковые наночастицы // Военно-технические проблемы, проблемы обороны и безопасности, использование технологий двойного применения: Тез. докл. междунар. научн. конф., Минск, 13-16 мая 2003 г. / Комитет по науке и техн. при Совмине РБ. Минобороны РБ. - Минск, 2003. - С. 85-86.
33. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Мельниченко И.М. Золь-гель синтез композиционных материалов на основе кварцевых стекол, легированных наночастицами соединений меди // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: Тез. докл. II Гомельской региональной конференция молодых ученых, Гомель, 30-31 окт. 2003 г. / НАН Беларуси. Ин-т механики металлополимер. систем им. В.А. Белого. - Гомель, 2003. - С. 32-33.
34. Alexeenko A.A., Gurin V.S., Prakapenka V.B., Kovalenko D.L., Melnichenko I.M. Optical and structure properties of silica sol-gel materials doped with transition metals // International conference on sol-gel materials'03: Abstracts of Papers,

Szklarska Poreba, 15-20 June 2003. - Szklarska Poreba, 2003. - P.90.

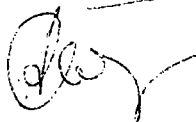
35. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Подденежный Е.Н. Формирование полупроводниковых наноразмерных частиц в кварцевых золь-гель стеклах // Наноматериалы в химии и биологии: Тез. докл. междунар. шк.-семина. для молодых уч., Киев, 18-21 мая 2004г. / Молодежн. Науч. центр «Поверхность». Ин-т химии пов-ти. НАН Украины. Укр. Хим. общ-во. - Киев, 2004. - С. 45.

36. Алексеенко А.А., Гурин В.С., Юмашев К.В., Прокошин П.В., Золотовская С.А., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Получение наночастиц соединений переходных металлов в силикатных стеклах золь-гель методом // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии: Тез. докл. IV междунар. конф., С.-Петербург, 28 июня – 2 июля 2004 г. / РАН. Минобр. РФ. С.-Петербургский гос. ун-т. Учебно-научный центр химии - С.-Петербург, 2004. - С. 128-129.

Патенты

37. Заявка МПК 7 С 03В 8/00. Способ получения легированного кварцевого стекла / Алексеенко А.А., Гурин В.С., Прокопенко В.Б., Бойко А.А., Юмашев К.В., Прокошин П.В., Золотовская С.А. - № а 20030907; Заявл. 29.09.2003; Решение на выдачу патента от 29.05.2006.

38. Пат. МПК 7 С 03В 8/02. Устройство для легирования материалов халькогенидами и галогенами / Алексеенко А.А., Бойко А.А., Россол А.И., Подденежный Е.Н. - № 2150 ВУ; Заявл. 27.12.2004; Опубли. 30.09.2005 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. - 2005. - № 3, ч.2. - С. 63.



РЭЗІЮМЭ

Аляксеянка Аляксандр Анатольевіч

Фарміраванне золь-жэль метадам легіраваных медзю сілікатных пакрыццяў і шкла для элементаў нелінейнай аптыкі

Ключавыя словы: золь-жэль тэхналогія, жэль-пленка, ксеражэль, структураўтварэнне, сілікатная матрыца, кантралюемая атмасфера, тэрмаапрацоўка, нананамерныя часціцы, аптычныя ўласцівасці.

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца кампазіцыйныя сілікатныя пленкі і шкло, утрымліваючыя нананамерныя часціцы халькагенідаў медзі. **Прадметам даследавання** з'яўляюцца умовы фарміравання сінтэзіраваных сілікатных матэрыялаў, іх структурны і фазавы састаў, аптычныя і спяктральна-люмінісцэнтныя характарыстыкі.

Мэтаю работы з'яўлялася даследаванне ўмоў фарміравання матрыцы шкла з дыспіргіраванымі ў ёй нананамернымі наўправадніковымі і металічнымі часцічкамі медзі, вывучэнне структуры, стэхіяметрычнага саставу і аптычных уласцівасцей сінтэзіраваных матэрыялаў, распрацоўка тэхналогіі атрымання шкла, прыдатнага для выкарыстання ў якасці нелінейна-аптычных элементаў.

Распрацаван тэхналагічны працэс атрымання гелі-шкла, утрымліваючага наначасціцы селеніда медзі. Паказана, што ўмовы атрымання наначасціц селеніда медзі вызначаюцца памерам пор SiO_2 -каркаса ксеражэля, канцэнтрацыі легіравальнай дабаўкі і параметрамі тэмпературнай апрацоўкі ў кантраляванай газавай атмасферы. Характэрнай асаблівасцю сінтэзіраваных сілікатных матрыц з'яўляецца фактар асобнага фарміравання наначасціц і SiO_2 -каркаса шкла.

Эксперыментальна ўстаноўлена, што прычынай, абумоўліваючай сферычную форму наначасціц аднаўленай медзі і яе селенідаў з'яўляецца канцэнтрацыя адзначаных тыпаў злучэнняў з расплаўленага стану ў хімічна інертнай матрыцы шкла і дысперсія іх памераў не залежыць ад канцэнтрацыі медзі ў шкле.

Вобласць практычнага выкарыстання атрыманага сілікатнага шкла - новыя фотатропныя асяроддзі з зададзенымі нелінейна-аптычнымі характарыстыкамі для аптыкі, оптаэлектронікі і лазэрнай тэхнікі. Шкло, утрымліваючае наначасціцы селеніда медзі, скарыстана ў якасці пасіўных лазэрных засаўках у вобласці даўжынь хваль 1.0 – 1.3 мкм. (НДІ аптычных матэрыялаў і тэхналогій БНТУ, г. Мінск). Атрымленыя высокапорыстыя ксеражэльныя загатоўкі з аднароднай унутранай структурай могуць быць выкарыстаны ў якасці матрыц-носьбіт каталізатараў, дастасаваных пры фотакаталітычным сінтэзе складаных арганічных злучэнняў.

РЕЗЮМЕ

Алексеевко Александр Анатольевич

Формирование золь-гель методом легированных медью силикатных покрытий и стекол для элементов нелинейной оптики

Ключевые слова: золь-гель технология, гель-пленка, ксерогель, структурообразование, силикатная матрица, контролируемая атмосфера, термообработка, наноразмерные частицы, оптические свойства.

Объектом исследования являются композиционные силикатные пленки и стекла, содержащие наноразмерные полупроводниковые частицы халькогенидов меди. **Предметом исследования** являются условия формирования синтезированных силикатных материалов, их структурный и фазовый состав, оптические и спектрально-люминесцентные характеристики.

Целью работы являлось исследование условий формирования силикатной матрицы стекла с диспергированными в ней наноразмерными полупроводниковыми и металлическими частицами меди, изучение структуры, стехиометрического состава и оптических свойств синтезированных материалов, разработка технологии получения стекол, пригодных к использованию в качестве нелинейно-оптических элементов.

Разработан технологический процесс получения гель-стекло, содержащих наночастицы селенида меди. Показано, что условия получения наночастиц селенида меди определяются размером пор SiO_2 -каркаса ксерогеля, концентрацией легирующей добавки и параметрами температурной обработки в контролируемой газовой среде. Характерной особенностью синтезированных силикатных матриц является фактор отдельного формирования наночастиц и SiO_2 -каркаса стекол.

Экспериментально установлено, что причиной, обуславливающей сферическую форму наночастиц восстановленной меди и ее селенидов является конденсация указанного типа соединений из расплавленного состояния в химически инертной матрице стекла и дисперсия их размеров не зависит от концентрации меди в стекле.

Область практического использования полученных силикатных стекол - новые фототропные среды с заданными нелинейно-оптическими характеристиками для оптики, оптоэлектроники и лазерной техники. Стекла, содержащие наночастицы селенида меди, применены в качестве пассивных лазерных затворов в области длин волн 1.0-1.3 мкм (НИИ оптических материалов и технологий БНТУ, г. Минск). Полученные высокопористые ксерогельные заготовки с однородной внутренней структурой могут быть использованы в качестве матриц-носителей катализаторов, применяемых при фотокаталитическом синтезе сложных органических соединений.

SUMMARY

Alexander A. Alexeenko

The formation of silicate coverings and glasses doped with copper for non-linear elements by sol-gel method

Key words: sol-gel technology, gel-film, xerogel, structurization, the silicate matrix, a controllable gas medium, heat treatment, nanosize particles, optical properties.

Object of investigation: the composite silicate films and glasses, containing copper halcogenide semiconductor nanosize particles. **Subject of investigation:** the formation conditions of the synthesized silicate materials, their structural and phase composition, optical and spectral-luminescent characteristics.

The aim of the work was research of formation conditions of silicate glass matrix with allocated within copper nanosize semiconductor and metal particles, of composition, stoichiometrical structure and optical properties of the synthesized materials studying, development of glasses reception technology, suitable to use as nonlinear-optical elements.

Technological process of reception of the gel-glasses containing of copper selenide nanoparticles was developed. It was shown, that the conditions of copper selenide nanoparticles reception are determined by SiO_2 -skeleton xerogel pore size, of the doped additive concentration and heat treatment parameters in a controllable gas medium. Prominent feature of the synthesized silicate matrixes is the factor of separate nanoparticles and a SiO_2 -skeleton of glasses formation.

It is experimentally established, that the reason caused the spherical nanoparticles form of reduced copper and its selenides is condensation of the specified type of compounds from the fused condition in chemically inert glass matrix and the dispersion of their sizes does not depend from copper in glass concentration.

The area of practical use of the received silicate glasses - new phototropic media with the set nonlinear-optical characteristics for optics, optoelectronics and laser techniques. The glasses containing of copper selenide nanoparticles are applied as saturable absorber in the field of 1.0-1.3 μm wavelengths (SRI of optical materials and technologies BNTU, Minsk). Received high-porosity xerogel preparations with homogeneous inside structure can be used as of the catalysts carriers matrixes, applied in photocatalysis synthesis of complex organic compounds.

АЛЕКСЕЕНКО АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ
СИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ
НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ**

Специальность 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Подписано в печать	05.07.2006.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.		Усл. печ. л. 1,5.
Уч.-изд. л. 1,63.	Тираж 60 экз.		Заказ 472.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛПІ №02330/0131666 от 30.04.2004.

220013, Минск, П. Бровки, 6.