

УДК 546.04:661.63

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ**Карапетян К.Г., Денисова О.В.***ГОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, e-mail: denisovaov @list.ru*

Исследованы процессы формирования наноструктурных областей в фоточувствительных стеклах, что открывает новые возможности при получении стекол специального назначения. Изменение условий синтеза стекол, их состава, введение активаторов демонстрируют возможность создания современных оптоэлектронных систем. В качестве модельных систем рассматриваются известные составы фоточувствительных силикатных и германатных стекол. Ионы серебра вводятся в исследуемое стекло методом ионообменной диффузии. Проведена оценка коэффициента диффузии серебра. Получены зависимости перепада показателя преломления и эффективной глубины диффузии от температуры отжига. Исследовано влияние концентрации серебра в равновесном расплаве на изменение показателя преломления при проведении низкотемпературной диффузии. Дана интерпретация спектров оптического поглощения для стекол, полученных в различных условиях, а также после проведения ионообменной обработки и термообработки. Возможности технологического воздействия: введение активаторов, первичные и вторичные термообработки, действие излучения – оказывают существенное воздействие на формирование наноразмерных областей в структуре стекла. Это открывает широкие перспективы для использования процессов формирования нанообъектов в технологии получения светофильтров, в процессах синтеза стекол для лазерных систем, радиационноустойчивых, фотолуминесцентных и фоточувствительных стекол для оптоэлектронных приборов.

Ключевые слова: наноструктурные области, микролинзы, фоточувствительные стекла, ионообменные процессы

FORMATION NANOSCALE STRUCTURES IN AMORPHOUS AND NON-CRYSTALLINE MATERIALS TO CREATE A MODERN OPTOELECTRONIC SYSTEMS**Karapetyan K.G., Denisova O.V.***The national mineral resources university «Gorny», St. Petersburg, e-mail: denisovaov @ list.ru*

The formation of nanoscale structures in the photosensitive glass that opens up new possibilities in the preparation of glasses for special purposes. Change in the conditions of synthesis of glasses, their composition, the introduction of activators demonstrated the ability to create modern optoelectronic systems. As model systems are investigated well-known compositions of photosensitive silicate and germanate glasses. The silver ions are introduced into the test glass by ion exchange diffusion. The diffusion coefficient of silver use are estimated. The dependences of the differential refractive index and the effective depth of the diffusion annealing temperature. The influence of the concentration of silver in the equilibrium melt to changes refraction during low-temperature diffusion. The interpretation of the optical absorption spectra for glasses obtained in different conditions, as well as after the ion exchange processing and heat treatment. Possible technological impact: the introduction of activators, primary and secondary heat treatment, the effect of radiation – have a significant impact on the formation of nano-sized areas in the glass structure. This opens up broad prospects for the use of the formation of nano-objects in the technology of light filters, in the synthesis of glasses for laser systems, radioresistant, photoluminescent and photosensitive glass for optoelectronic devices.

Keywords: nanostructured domains, microlenses, photosensitive glass, ion exchange processes

В настоящее время особо актуальны вопросы синтеза искусственных материалов с заданным пространственным распределением атомов, регулирования и управления их свойствами и сформированы основные подходы к атомному конструированию материалов и приборных структур.

В соответствии с современными представлениями о роли микро- и нанонеоднородностей в процессах формирования микрорельефа поверхности и задачей получения материалов с заданными свойствами необходимы целенаправленные исследования не только кристаллических, но и некристаллических, аморфных материалов. В этой связи интересны для рассмотрения не только

классические примеры формирования наноструктур на поверхности кристаллов, но и проблемы создания низкоразмерных структур в некристаллических материалах и возможности их практического применения.

Наиболее известным примером некристаллического состояния вещества является стеклообразное состояние. Стекло – это нестабильное термодинамически неравновесное состояние вещества, а его неоднородная и неупорядоченная структура есть естественное проявление принципов нанотехнологий. В ряде работ было показано, что именно наличие микро-и нанонеоднородностей может быть причиной проявления особых свойств стеклообразных материалов [1, 2, 5].

Введение активаторов, первичные и вторичные термообработки оказывают влияние на процессы формирования различных по свойствам наноразмерных структур в стеклообразных системах. Эти процессы приобретают особо важное значение при синтезе стекол, содержащих ионы редкоземельных элементов, для создания современных фотолуминесцирующих и фоточувствительных стекол для оптоэлектронных приборов [4].

Экспериментальная часть

При синтезе фоточувствительных стекол эффективным является введение ионов серебра в поверхностный слой. В качестве модельных стекол рассматриваются известные составы фоточувствительных силикатных и германатных стекол, содержащих FeO (таблица). Ионы серебра вводятся в исследуемое стекло, не содержащее изначально фоточувствительную добавку, методом ионообменной диффузии из равновесного расплава солей щелочных металлов при температуре ниже T_g . Образцы стекол (табл. 1) были подвергнуты ионообменной обработке в равновесном расплаве, содержащем $0,3 \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$, при 623 K в течение 4 часов. Установлено, что перепад показателя преломления составляет $8,2 \cdot 10^{-3}$ при глубине изменения показателя преломления 44 мкм. Это соответствует содержанию 1,71 масс.% Ag в слое толщиной 20,70 мкм и содержанию 1,3 масс.% Ag в последующем слое толщиной 24,85 мкм.

Оценка эффективного коэффициента диффузии серебра проводилась по известной формуле $D \sim l^2/4t$. Глубину диффузии l определяли методом интерферометрии поперечного тонкого среза. Для стекла состава 1 проведенная оценка дает величину $D \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, для стекла состава 2 коэффициент диффузии серебра составляет $\sim 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Влияние концентрации серебра в равновесном расплаве на изменение показателя преломления при проведении низкотемпературной диффузии отражает рис.1. В области концентраций $0,16 \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$ и более наблюдается отклонение от линейной зависимости, что объясняется эффектом блокировки диффузии ионов Li^+ (Na^+ , K^+) вследствие выделения смешанного оксида серебра на поверхности образца [3].

Проведение экспонирования ионообменных образцов стекол 1 и 2 в поле УФ излучения и последующий отжиг вызывали появление «коллоидной» окраски в поверхностном слое, что свидетельствует о появлении коллоидных частиц серебра и подтверждается спектроскопически [6].

На рис. 2 представлены зависимости перепада показателя преломления (Δn) и эффективной глубины диффузии ($l_{\text{эфф}}$) от температуры отжига для образца стекла 1, подвергнутого ионообменной диффузии в равновесном расплаве, содержащем $0,16 \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$, и последующему экспонированию в поле излучения азотного лазера в течение 1 часа.

Составы фоточувствительных стекол

Состав	Содержание компонентов, мол%	
	Силикатные стекла (1)	Германатные стекла (2)
SiO ₂	70-80	–
GeO ₂	–	70
Li ₂ O	12-20	20
Na ₂ O	1-2	–
K ₂ O	2-4	–
Al ₂ O ₃	1-3	–
Ga ₂ O ₃	–	10
ZnO	0-2	–
Ag	0,05	0,06
CeO ₂	0,05	–
Sb ₂ O ₃	0,05	–
FeO	–	0,05

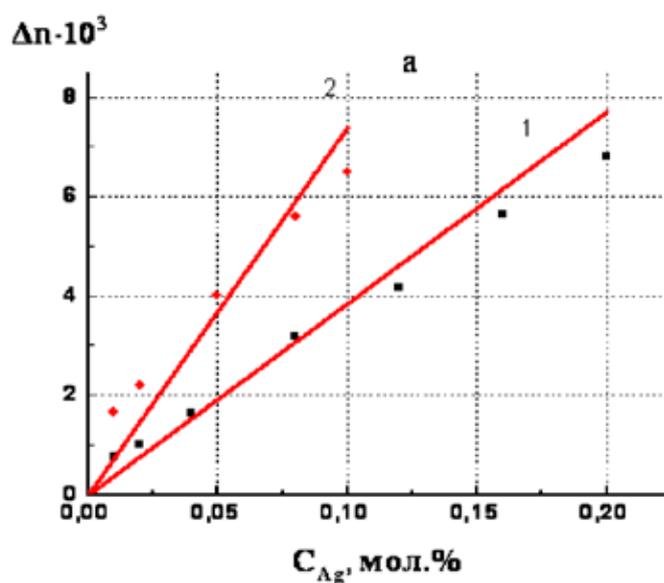


Рис. 1. Зависимости перепада показателя преломления для стекол составов 1 (1) и 2 (2) табл.1 от концентрации AgNO_3 в соответствующих равновесных расплавах

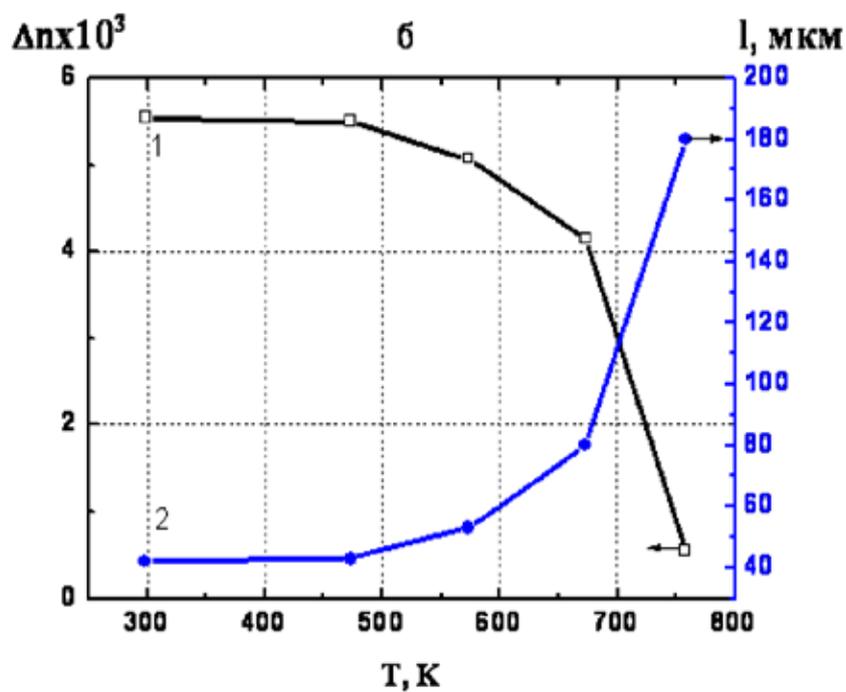


Рис. 2. Зависимости перепада показателя преломления и эффективной глубины диффузии в стекле 1 от температуры обработки (после ионообменной обработки в равновесном расплаве, содержащем $0,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$, в течение 4 часов)

С увеличением температуры отжига эффективная глубина диффузии растет, а величина перепада показателя преломления уменьшается (рис. 2). Обе зависимости, очевидно, связаны с диффузией ионов серебра вглубь образца.

В германатных стеклах (состав 2) в качестве сенситизатора выступают ионы Fe^{2+} . При этом коллоидные центры формируются в поверхностном слое уже на стадии ионного обмена [1].

Рассмотрим спектры германатных стекол, содержащих FeO (рис. 3).

Наиболее ясная интерпретация может быть дана спектрам стекла, синтезированного в восстановительных условиях (рис. 3, а). Появление полосы поглощения, связанной с коллоидами серебра (23100 см^{-1}) в спектре 2 (рис. 3, а) означает, что восстановление серебра и формирование коллоидных частиц в исследованном стекле наблюдается непосредственно в процессе ионного обмена при температуре 618 К. Таким образом, получено прямое подтверждение формирования коллоидных частиц при низких температурах в германатных стеклах

с содержанием железа 0,1 масс.%. Очевидно, что восстановление серебра с помощью двухвалентного железа протекает согласно реакции $Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Fe^{3+} + Ag^0$.

Данное предположение подтверждается тем, что в результате ионного обмена уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 9500 см^{-1} , за которую ответственны ионы Fe^{2+} , и увеличивается интенсивность поглощения в области 30000 см^{-1} , что связано с образованием Ag^0 . Экспонирование приводит лишь к незначительному увеличению интенсивности поглощения в области 30000 см^{-1} (рис. 3, а), при этом дополнительного образования коллоидных частиц серебра не происходит. Термообработка при 673 К и выше, вызывает рост интенсивности полосы поглощения вблизи 23100 см^{-1} как в спектре облученного, так и необлученного образцов, что, очевидно, связано с диффузией Ag^0 к ранее сформированным центрам коллоидообразования. Видно, что интенсивности обсуждаемой полосы в спектрах обоих образцов (спектры 4 и 4') отличаются незначительно.

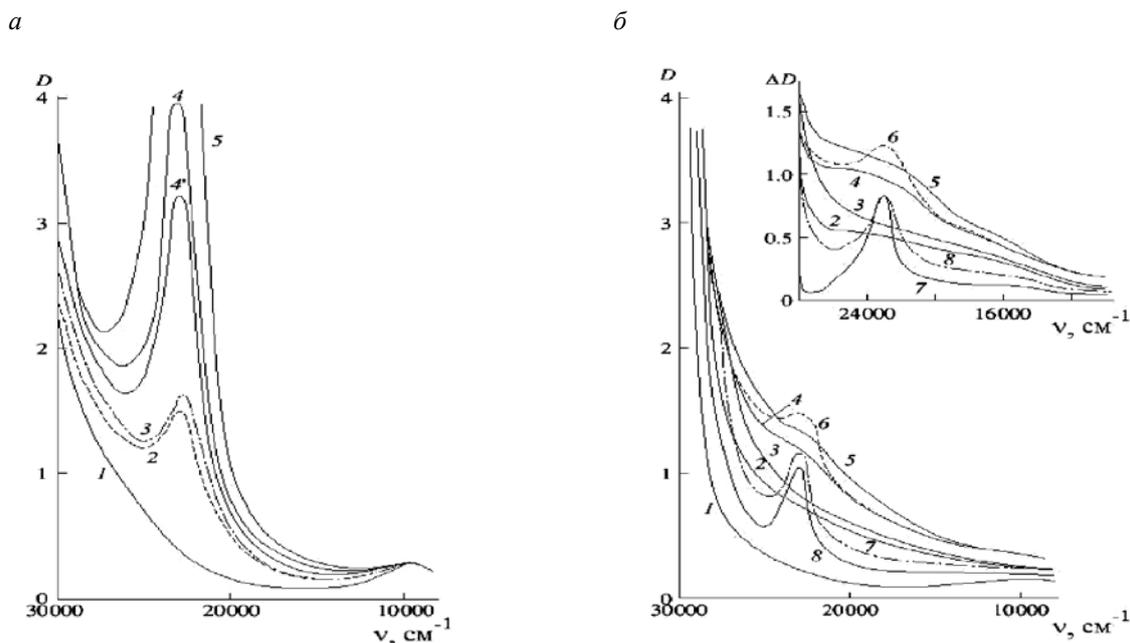


Рис. 3. Спектры оптического поглощения германатного стекла: а – восстановительные условия: исходные (1), полученные после проведения ионообменной обработки при $T = 618\text{ К}$ в течение 38 часов (2), дальнейшего облучения в поле излучения ртутной лампы (3) и термообработок при 673 К (4), 713 К (5), ионообменный образец стекла 5 после термообработки при 673 К (4'); б – окислительные условия: исходные (1), полученные после проведения ионообменной обработки при $T = 618\text{ К}$ в течение 38 часов (2), дальнейшего облучения (3) и термообработок при 673 К (4), 713 К (5), 753 К (6), 520 К (7), 813 К (8). На вставке: спектры добавочного поглощения этого же стекла. Толщина образцов 4,8 мм

Оценки количества выпавших коллоидных частиц и их размеров дают $n \sim 1,69 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $2R \sim 2,5 \text{ нм}$, соответственно. Эти величины представляются вполне разумными, если учесть, что в результате ионного обмена при $T = 618 \text{ К}$, до проведения термообработок, могут возникнуть только коллоидные частицы малого радиуса.

Интерпретации спектров стекла, синтезированного в окислительных условиях (рис. 3, б) может быть проведена с учетом предыдущего рассмотрения. Из рис. 3 видно, что после ионного обмена полоса в области 9500 см^{-1} , обусловленная Fe^{2+} , исчезает, при этом проявляется суперпозиция полос поглощения в области $13500 - 24000 \text{ см}^{-1}$, принадлежность которой внутрицентровым переходам Fe^{3+} доказана. Таким образом, на стадии ионного обмена имеет место окисление железа по схеме $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, сопровождающееся образованием наноструктурных областей в виде коллоидных частиц серебра размерами 2-3 нм.

Заключение

Исследованы процессы формирования наноструктурных областей в фоточувствительных стеклах. Показано, что формирование наночастиц коллоидного серебра в структуре германатного стекла приводит к изменению его физико-химических свойств.

Изменение условий синтеза стекол, их состава, введение сенсibilизатора демонстрируют возможность управления образованием наноструктурных областей в стеклообразных материалах, что приобретает особое значение в процессах синтеза стекол для создания современных оптических систем, радиационноустойчивых, фотолуминесцентных и фоточувствительных стекол в оптоэлектронных приборах.

Список литературы

1. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. – М.: Машиностроение, 1981. – 464 с.
2. Бочарова Т.В. Модель объема захвата свободных носителей во фторофосфатных стеклах, активированных тербием // Физика и химия стекла. – 2005. – Т.31, № 2. – С. 161-173.
3. Денисова О.В., Карапетян К.Г. // Тезисы докл. Пятой Всероссийской конф. «Химия поверхности и нанотехнология», 24-30 сент. 2012, Хилово, Псковск. обл. – С.299-300.
4. Карапетян К.Г., Сениченков В.А., Зенин Г.С. Исследование кинетики растворения стеклообразных удобрений // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.75, вып. 9. – С. 1409-1412.
5. Карапетян К.Г., Кузнецов А.Р., Никитина С.И. Спектрально-люминесцентные исследования фторофосфатных стекол, активированных неодимом // Физика и химия стекла, 1996, Т.16, № 5. – С.774-776.
6. Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин Е.В. Особенности синтеза наночастиц серебра в кварцевом стекле при низкоэнергетической ионной имплантации // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, №. 7-8. – С. 60-63.