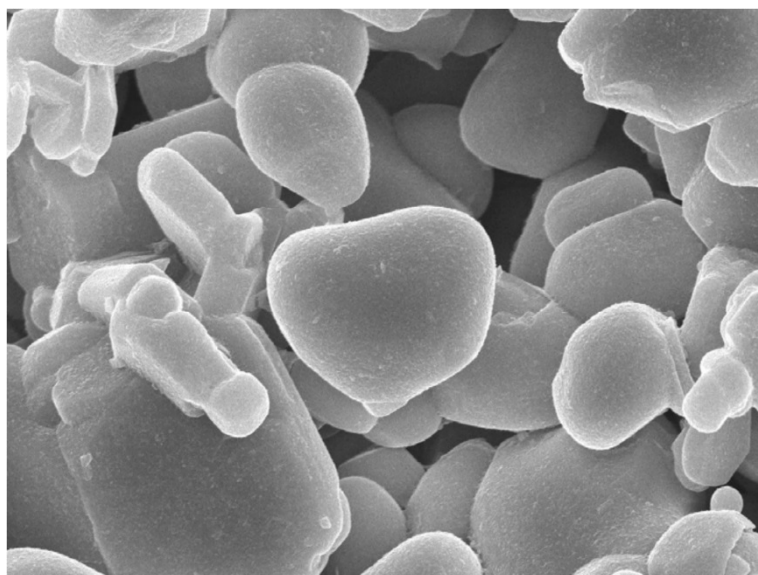


**С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров**

**ЖИДКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ОПТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**



**Санкт-Петербург**

**2018**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров**

**ЖИДКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ОПТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» в  
качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования магистратуры

**Учебное пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2018**

УДК 538.95

**Евстропьев С.К., Никоноров Н.В.** Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.

**Рецензент:** Венедиктов Владимир Юрьевич, д.ф.-м.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ».

Целью учебного пособия является формирование у студентов знаний, умений и навыков по одному из ключевых направлений оптического материаловедения – жидкостным методам формирования оптических наноматериалов, с целью последующего использования полученных компетенций при разработке и применении оптических наноматериалов в современной оптотехнике, фотонике и оптоинформатике. Данный курс лекций является первым учебным пособием по жидкостным методам получения оптических наноматериалов. В нем рассмотрены основные современные жидкостные методы формирования наночастиц в растворах – золь-гель синтез; полимерно-солевой способ; методы осаждения наночастиц из растворов; методики получения композиционных материалов при импрегнировании предварительно синтезированных матриц жидкими растворами. Пособие подробно описывает процессы получения жидкостными методами различных оптических материалов: функциональных нанопорошков; композиционных и оптических покрытий; органо-неорганических композиционных материалов; золь-гель стекол и керамики. Рассмотрены особенности формирования спектральных и оптических свойств материалов при использовании жидкостных методов их формирования.

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 12.00.00 Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии в качестве учебного пособия для реализации образовательных программ высшего образования магистратуры по направлению 12.04.03 “Фотоника и оптоинформатика” при изучении дисциплины “Физические основы нанотехнологий фотоники и оптоинформатики”, протокол № 3 от «05» «декабря» 2017 г.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2018

©С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, 2018

## Содержание

<b>Введение</b>	
<b>Общий обзор современных методов получения оптических наноматериалов</b>	4
<b>1. Жидкостные методы получения наноматериалов</b>	6
<b>2. Золь-гель метод</b>	9
2.1 Исходные материалы золь-гель синтеза	12
2.1.1 Органическая схема золь-гель синтеза	12
2.1.2 Неорганическая схема золь-гель синтеза	15
2.2 Формирование гелеобразующей композиции	16
2.3 Оптические свойства золь-гель материалов	18
2.3.1 Спектральные свойства золь-гель материалов	18
2.3.2 Показатель преломления золь-гель материалов	22
2.4 Золь-гель стеклообразные материалы с ионными красителями	23
2.5 Применение золь-гель метода для формирования прозрачных оксидных покрытий на стеклах	24
2.6 Золь-гель синтез монолитных оксидных наноматериалов	28
2.6.1 Введение дисперсных наполнителей в состав гелеобразующих смесей	29
2.7 Формирование градиента спектральных свойств в монолитных золь-гель материалах	29
2.8 Сушка монолитных гелей в пористом порошке	31
<b>3. Получение халькогенидных квантовых точек в водных растворах коллоидно-химическим методом</b>	33
3.1 Формирование квантовых точек сульфида свинца	34
3.2 Формирование квантовых точек сульфида цинка	38
3.3 Формирование квантовых точек CdS/ZnS	40
<b>4. Органические стабилизирующие компоненты</b>	45
4.1 Влияние структуры органического стабилизатора на свойства оптических наноматериалов	46
<b>5. Применение полимерно-солевого метода для формирования прозрачных оксидных покрытий на стеклах</b>	49
<b>6. Формирование защитных нанопокровов на поверхности кристаллофосфоров</b>	59
<b>7. Осаждение наночастиц из растворов</b>	63
<b>8. Коллоидный метод получения наночастиц в неполярных растворителях при повышенной температуре</b>	67
<b>9. Создание оптических нанокомпозитов методом импрегнирования</b>	68
<b>10. Формирование из растворов ансамблей наноструктур заданной морфологии и формы</b>	70
<b>11. Обработка кварцевой керамики гелеобразующими растворами</b>	71
<b>Литература</b>	74

## **Введение**

### **Общий обзор современных методов получения оптических наноматериалов**

В соответствии с официальной терминологией нанообъектами называются “структурные элементы, линейный размер которых хотя бы в одном измерении имеет величину, составляющую 1-100 нм, определяющие основные свойства и характеристики наносистемы” [1].

В настоящее время интенсивно развиваются технологические методы синтеза оптических наноматериалов. По агрегатному состоянию компонентов реакционной смеси эти методы можно разделить на:

#### **1) Газофазные.**

Газофазные методы основаны на формировании наночастиц в газовой фазе или парах реагирующих компонентов. К газофазным относятся многие распространенные методы – вакуумное напыление, лазерное распыление, химическое (Chemical Vapor Deposition (CVD)) или физическое (Physical Vapor Deposition (PVD)) осаждение частиц на подложку, высокотемпературный пиролиз органических или неорганических веществ. К недостаткам этих методов относятся высокая стоимость сложного технологического оборудования и исходных материалов, высокие требования по безопасности труда и экологической безопасности производства, наличие опытного и квалифицированного персонала. Газофазные методы обеспечивают получение оптических наноматериалов высокого качества, но во многих случаях их себестоимость довольно высока.

#### **2) Жидкостные.**

При использовании жидкостных методов синтез наночастиц осуществляется в жидкой фазе. Наиболее известным и распространенным жидкофазным методом является золь-гель синтез [2,3]. Осаждение порошкообразных материалов из растворов также широко применяется для получения оптических наноматериалов, например, люминофоров. В последние годы активно развивается жидкостной полимерно-солевой метод формирования наноразмерных оптических покрытий различного химического состава.

#### **3) Твердофазные.**

К твердофазным методам получения относятся традиционный высокотемпературный синтез материалов из высокодисперсных порошкообразных компонентов, а также процессы объемной кристаллизации стекол, приводящие к формированию ситаллов.

В [4] описан метод наночастиц алюмомагниевого шпинели, основанный на прокалке порошкообразной смеси баерита и сульфата магния при 800°C с последующей промывкой водой. Размер частиц шпинели составлял 12 нм при распределении частиц по размерам и слабой их агломерации. Образование  $MgAl_2O_4$  шпинели приписывалось твердотельной реакции между  $\gamma-Al_2O_3$  и  $MgSO_4$ .

Формирование стеклокристаллических материалов при объемной

кристаллизации стекол является хорошо известным и широко используемым на практике методом получения оптических наноматериалов. К числу таких материалов относятся лазерные и фоточувствительные стеклокристаллические материалы различного химического состава [5,6] и кобальтсодержащие ситаллы для пассивных лазерных затворов [7].

Низкотемпературный твердофазный метод формирования наноразмерных CdS-ZnS структур описан в [8]. К числу достоинств этого метода авторы [8] относят его простоту и отсутствие растворителей в исходной реакционной смеси.

В большинстве случаев скорость протекания химических реакций в твердой фазе мала. Поэтому для ускорения твердофазных реакций во многих технологических процессах используются высокие температуры. Это определяет специальные требования к технологическому оборудованию и оснастке, существенную энергоемкость производства, особые требования по экологической и пожарной безопасности.

## 1. Жидкостные методы получения наноматериалов

Жидкофазные методы являются простыми, высокопроизводительными и не требуют сложного технологического оборудования. Эти методы позволяют формировать различные одно- и многокомпонентные оксидные покрытия, характеризующиеся высокой прозрачностью и однородностью. Технологичность, экономичность и универсальность жидкостных методов определяет их высокую инвестиционную привлекательность.

Теоретической основой жидкостных методов получения оптических наноматериалов являются современные представления физической и коллоидной химии. Формирование наночастиц осуществляется в жидкой фазе при определенных условиях технологического процесса: химическом составе жидкости, ее температуре, наличии специальных добавок, продолжительности процессов и т.д.

К числу наиболее распространенных жидкостных способов получения наноматериалов относятся золь-гель методы, осаждение наночастиц из жидкой фазы, полимерно-солевой метод.

При выборе жидкостных методов получения наноматериалов необходимо учитывать ряд важных обстоятельств:

1) В большинстве жидкостных методов исходные реактивы должны быть растворимы в используемом растворителе. Так как во многих случаях в качестве растворителя используется вода или водные смеси с другими полярными растворителями (например, алифатическими спиртами), то в качестве исходных компонентов используются водорастворимые соли металлов и легкогидролизуемые органические соединения.

2) При использовании жидкостных методов синтеза необходимо строго соблюдать меры техники безопасности, особенно при работе с летучими, токсичными и легковоспламеняющимися веществами.

3) Во многих случаях в процессе синтеза формирующийся раствор является коллоидным. Свойства и структура такого раствора зависят от особенностей его получения и в большинстве случаев имеют ограниченную временную стабильность. Это обстоятельство определяет дополнительные требования к контролю всех условий технологического процесса, невыполнение которых может вести к плохой воспроизводимости полученных результатов.

4) При выделении наночастиц из растворов (отделение осадка; концентрирование раствора) происходит их сближение, часто приводящее к самопроизвольной агрегации и формированию более крупных образований.

Жидкостные способы синтеза являются наиболее распространенными методами, используемыми при разработке и совершенствовании современных полупроводниковых ZnS люминофоров [9]. Полупроводниковые нанокристаллы (CdS; PbS; ZnO), синтезированные жидкостными методами, перспективны для различных фотонных, фотоэлектронных и нелинейно-оптических приложений [10-12].

Процессы формирования наночастиц в жидкой фазе осуществляются как

при комнатной температуре ([13,14]), так и при повышенных температурах [15,16]. При этом в качестве растворителей используются как полярные жидкости – вода, спирты, их смеси, так и неводные неполярные растворители. В некоторых случаях процесс формирования наночастиц жидкостными методами осуществляется в атмосфере инертных газов. Полупроводниковые частицы, получаемые при повышенных температурах в неполярных растворителях, характеризуются высокими люминесцентными свойствами.

Жидкостные методы широко используются для нанесения оптических покрытий различного химического состава. Нанесение пленкообразующего раствора на поверхность подложки осуществляется различными методами.

Формирование покрытий на поверхности небольших по размеру оптических деталей (объективы, фильтры, входные окна) часто осуществляется путем нанесения небольших порций пленкообразующего раствора на закрепленную вращающую деталь (spinning method) (рис. 1).

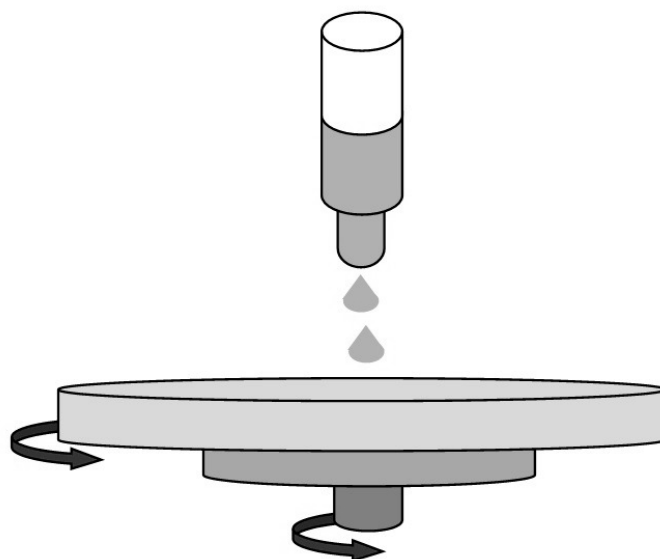


Рисунок 1 - Иллюстративная схема нанесения покрытий из растворов spinning методом. 1 - Емкость с пленкообразующим раствором; 2 – оптическая деталь; 3 – вращающийся держатель

Нанесение покрытий из растворов на крупногабаритные изделия или детали сложной формы осуществляется пульверизацией раствора (spray technique) или погружением изделия в раствор с последующим его извлечением (dipping method) (рис. 2).

После сушки оптические детали с нанесенным покрытием подвергаются термообработке, при которой происходит разложение исходных реагентов, удаление газообразных продуктов и закрепление материала покрытия на поверхности изделия. Температуру процесса термообработки выбирают в зависимости от состава пленкообразующего раствора и материала оптической детали.



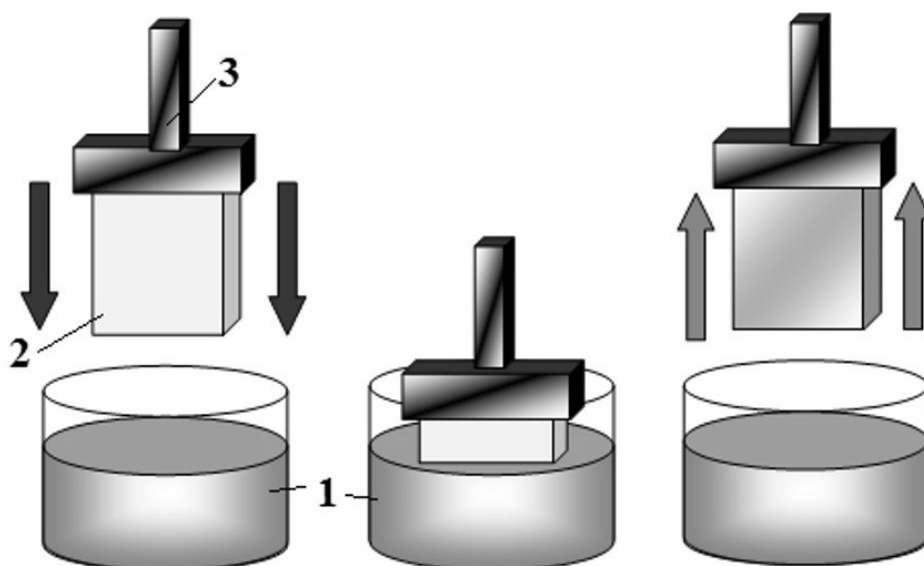


Рисунок 2 - Иллюстративная схема нанесения покрытий из растворов dipping методом. 1- Емкость с пленкообразующим раствором; 2 – подложка; 3 – держатель

При изготовлении многослойных покрытий процессы нанесения покрытий из растворов, сушки и термообработки изделий повторяются.

К числу наиболее распространенных жидкостных способов получения наноматериалов относятся золь-гель методы, осаждение наночастиц из жидкой фазы, полимерно-солевой метод.

## 2. Золь-гель метод

Золь-гель метод синтеза является очень распространенным жидкостным методом синтеза различных наноматериалов [2]. Интересно отметить, что первые документированные попытки преднамеренного получения гелей поликремниевой кислоты относятся к 1640 году, когда Ван-Гельмонт, сплавляя кремнезем с избытком соды, приготовил растворимую в воде массу. При действии кислоты на такой раствор происходило выделение белого аморфного осадка [17]. В 1648 году Иоганн Глаубер получил гель поликремниевой кислоты при действии на раствор жидкого стекла солей различных металлов. Он тогда тщетно пытался найти применение этому процессу, что было обусловлено низким уровнем развития промышленности. Наиболее широкое практическое применение золь-гель процесс получил еще в середине прошлого века как эффективный метод для промышленного производства различных оптических покрытий [3].

Основу золь-гель метода получения материалов составляют физико-химические процессы образования гелей из растворов исходных компонентов.

На рис. 3 приведена схема, иллюстрирующая эволюцию структуры материала на различных стадиях золь-гель синтеза.

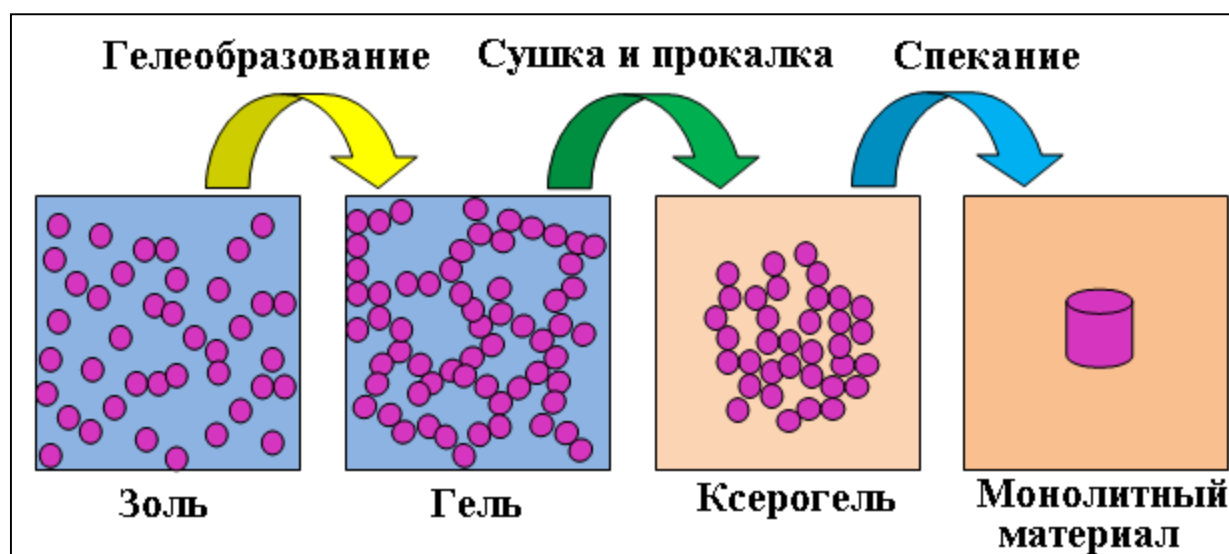


Рисунок 3 - Схема, иллюстрирующую эволюцию материала в процессе золь-гель синтеза

Как известно [18-20], золь-гель метод включает в себя следующие важнейшие стадии:

### 1. Создание коллоидного раствора (золя).

Жидкостные коллоидно-химические методы синтеза имеют принципиально важное ограничение, связанное с химическим составом формирующихся наночастиц. Наиболее целесообразно использовать этот метод для формирования наночастиц химических веществ, обладающих низкой растворимостью в жидкой фазе. Для водных растворов примером таких веществ являются кремниевая кислота (формируются наночастицы кремнезема),

гидроксиды различных металлов, халькогениды тяжелых металлов.

Согласно классическим представлениям коллоидной химии (см. напр. [21]) первой стадией формирования наночастиц является образование в растворах зародышей новой фазы, имеющих размер, превышающий критический. Для образования зародышей новой фазы необходимо, чтобы раствор являлся пересыщенным компонентом, т.е. его концентрация превышала предел растворимости. Скорость процесса образования зародышей прямо пропорциональна относительному пересыщению  $S$  и может быть выражена формулой [22]:

$$v = k \cdot S = k \cdot (c_{\text{пер.}} - c_{\text{нас.}}) / c_{\text{нас.}}, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $c_{\text{нас.}}$  – концентрация насыщенного раствора;  $c_{\text{пер.}}$  – концентрация пересыщенного раствора.

Изменение свободной энергии Гиббса системы при образовании новой фазы выражается уравнением [22]:

$$\Delta G = -\frac{4 \cdot \pi r^3}{V} k_B T \ln S + 4 \pi r^2 \gamma, \quad (2)$$

где  $V$  – молекулярный объем новой фазы,  $r$  – радиус зародыша,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия.

Первый член в правой части уравнения (2) отражает снижение энергии системы за счет химической (объемной) составляющей и его значение зависит от радиуса зародыша в третьей степени. Вторым членом связан с работой, затрачиваемой на образование новой поверхности раздела между образующейся частицей и окружающим раствором.

В соответствии с уравнением (2) зависимость суммарного изменения свободной энергии Гиббса от радиуса зародыша является немонотонной.

На рис. 4 приведена иллюстративная схема формирования энергетического барьера образования зародыша новой фазы в растворе.

После формирования в растворе зародышей частиц происходит их рост путем присоединения дополнительных количеств вещества непосредственно из раствора или за счет растворения более мелких частиц, обладающих большей избыточной поверхностной энергией. Процессами роста частиц можно управлять изменением химического состава и pH раствора, а также введением специальных химических добавок.

Для изготовления коллоидных растворов могут быть использованы различные компоненты. Так, для создания золь кремнезема или двуокиси титана часто используются элементоорганические соединения (алкоксиды). Для получения золь кремнезема также используются растворы силикатов щелочных металлов [23, 24], промышленно выпускаемые золи кремнезема [25, 26].

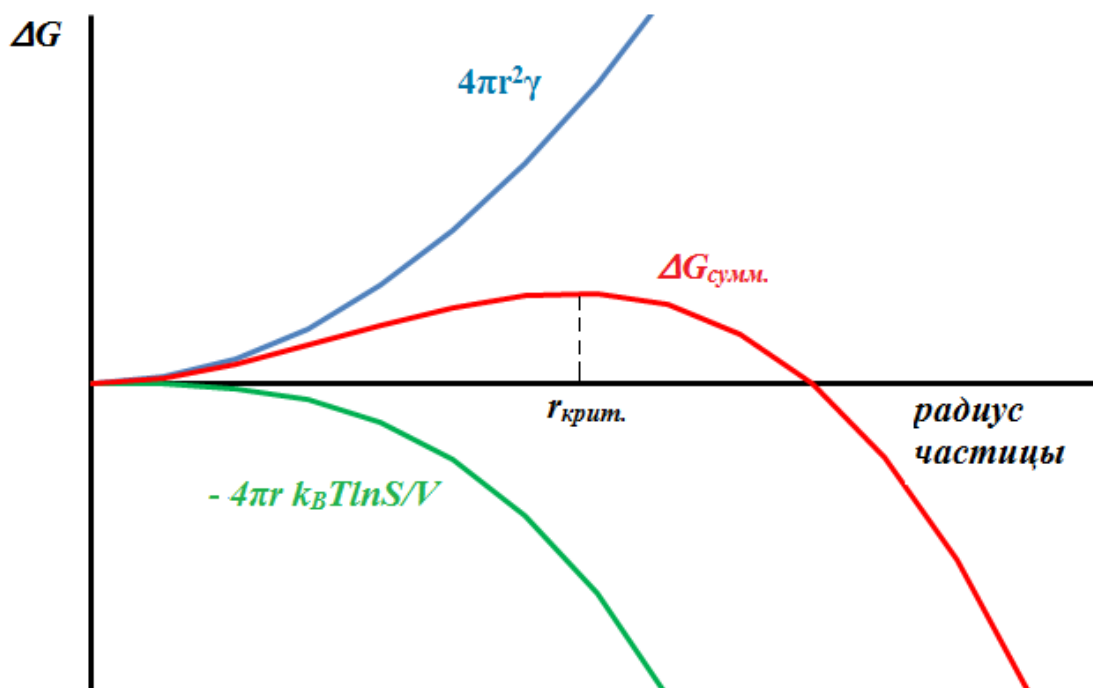


Рисунок 4—Зависимость свободной энергии Гиббса от радиуса зародышей, формирующихся в растворе

Во многих случаях для получения однородного и стабильного пленкообразующего раствора необходимо введение в его состав нескольких модифицирующих компонентов. Вводимые компоненты могут иметь различное функциональное назначение. Так, введение дополнительных растворителей уменьшает объемную концентрацию наночастиц, замедляя процессы их агрегации и увеличивая время образования геля. Поверхностно-активные вещества способствуют стабилизации коллоидного раствора, адсорбируясь на поверхности формирующихся наночастиц.

## 2. Формирование геля.

Образование геля из коллоидного раствора достигается его дестабилизацией, обычно осуществляемой путем изменения рН коллоидного раствора. При образовании геля формируется объемная сетка частиц и раствор теряет текучесть. Продолжительность перехода из золя в гель определяется условиями процесса и может составлять от нескольких секунд до многих месяцев.

## 3. Сушка геля.

Процесс сушки гелей заключается в удалении жидкости, заполняющей пространство между частицами, составляющими его сетку. На этой стадии исходно механически непрочный сырой гель претерпевает огромную усадку и приобретает свойства твердого тела. При синтезе монолитных материалов сушка является наиболее важной стадией процесса, в сушащемся монолитном геле возникают огромные напряжения, происходит растрескивание и

разрушение монолитных образцов. В результате интенсивных исследований были созданы теоретические модели, описывающие эволюцию монолитного геля в процессе сушки [27], предложены физико-химические механизмы, описывающие эволюцию материала [28,29] и разработаны практические технологические приемы, обеспечивающие получение бездефектных монолитных образцов [30].

Некоторые вещества (Drying Control Chemical Additives (DCCA)) способствуют уменьшению напряжений в структуре геля при его сушке, тем самым предохраняя его от растрескивания и обеспечивая сохранность монолитности изделий. Часто в качестве DCCA используются некоторые органические амины и амиды (формаид, диметилформаид и другие). В процессе термообработки высушенного материала происходит полное термическое разложение DCCA и удаление газообразных остатков.

#### **4. *Термообработка геля и его спекание.***

Для удаления остатков исходных компонентов и упрочнения структуры материала высушенные гели подвергают термообработке при медленном увеличении температуры. Процесс термообработки должен исключать резкие перепады температур во избежание растрескивания золь-гель материала.

### **2.1 Исходные материалы для золь-гель синтеза**

Выбор исходных компонентов золь-гель синтеза оказывает существенное влияние на протекание технологического процесса, а также на структуру и свойства получаемых материалов. По типу используемых исходных компонентов можно условно выделить органическую и неорганическую схемы золь-гель синтеза. Каждая из этих схем имеет свои достоинства и недостатки.

#### **2.1.1 *Органическая схема золь-гель синтеза***

В качестве основных исходных компонентов в органической схеме золь-гель синтеза обычно используются органические элементоорганические соединения, которые на начальных стадиях процесса подвергаются гидролизу и формируют соответствующие гидроксосоединения. В ходе эволюции этих соединений в растворе происходят процессы поликонденсации и образования наночастиц. К числу достоинств органической схемы синтеза относится высокая чистота формирующихся наноматериалов, возможность одностадийного синтеза органо-неорганических золь-гель композитов, применимость схемы для формирования широкого круга материалов различного химического состава и структуры. Органическая схема золь-гель синтеза используется для получения оптических покрытий [2,3,31], монолитных стекол и керамики [32], различных органо-неорганических композитов [33,34], люминофоров [35], упрочняющих композиций [36] и других применений.

Наиболее широкое практическое применение органическая схема золь-гель синтеза находит при формировании просветляющих оптических  $\text{SiO}_2$  покрытий. На рис. 5 показана общая схема химических процессов, протекающих в процессе золь-гель синтеза кремнеземистых материалов из алкоксидов кремния. Наиболее распространенными исходными компонентами для синтеза коллоидного раствора (золя) кремнезема являются тетраэтоксисилан (TEOS), вода и этанол. Скорость протекания процессов гидролиза и поликонденсации, размер формирующихся наночастиц и структура золя сильно зависят от концентрации исходных компонентов, pH раствора и температуры проведения синтеза.

Важную роль в золь-гель синтезе кремнеземистых материалов играет pH раствора. Для ускорения процессов гидролиза и формирования золь процесс осуществляется в кислой или щелочной среде.

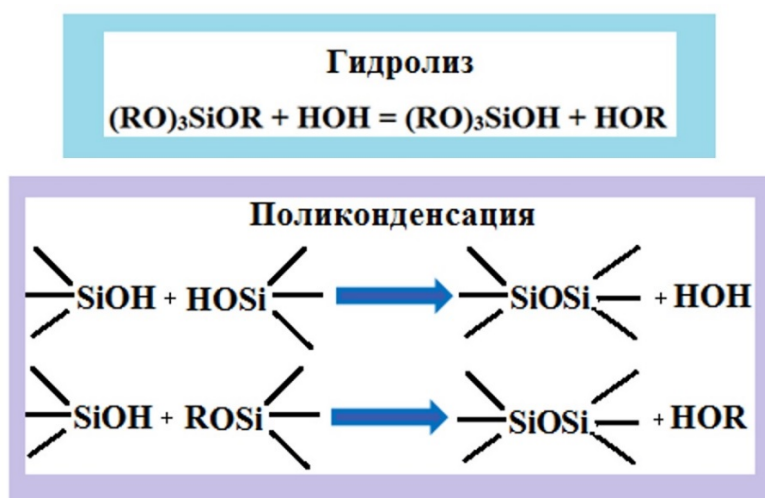


Рисунок 5 - Схема химических процессов, протекающих при золь-гель синтезе кремнеземистых материалов из алкоксидов кремния

При проведении процесса в кислой среде в реакционную смесь добавляют небольшое количество кислоты (соляной, азотной, уксусной и т.д.).

На рис. 6 представлена схема золь-гель синтеза кремнеземистых материалов при проведении процесса в кислой среде.

В кислой среде происходит образование множества мелких частиц, формирующих агрегаты частиц и, при дальнейшей эволюции, сетку геля. При сушке и прокалке таких гелей обычно образуется мелкопористый материал (диаметр пор менее 100 Å). Полученный материал характеризуется относительно малым уровнем рассеяния света и довольно высокой прозрачностью в видимой части спектра. Однако, при сушке такого мелкопористого материала в его структуре, из-за возникающего градиента содержания жидкой фазы, формируются большие внутренние напряжения, приводящие к дефектообразованию и растрескиванию монолитных образцов. Поэтому для этой схемы процесса наиболее важно введение ДССА в состав растворов.

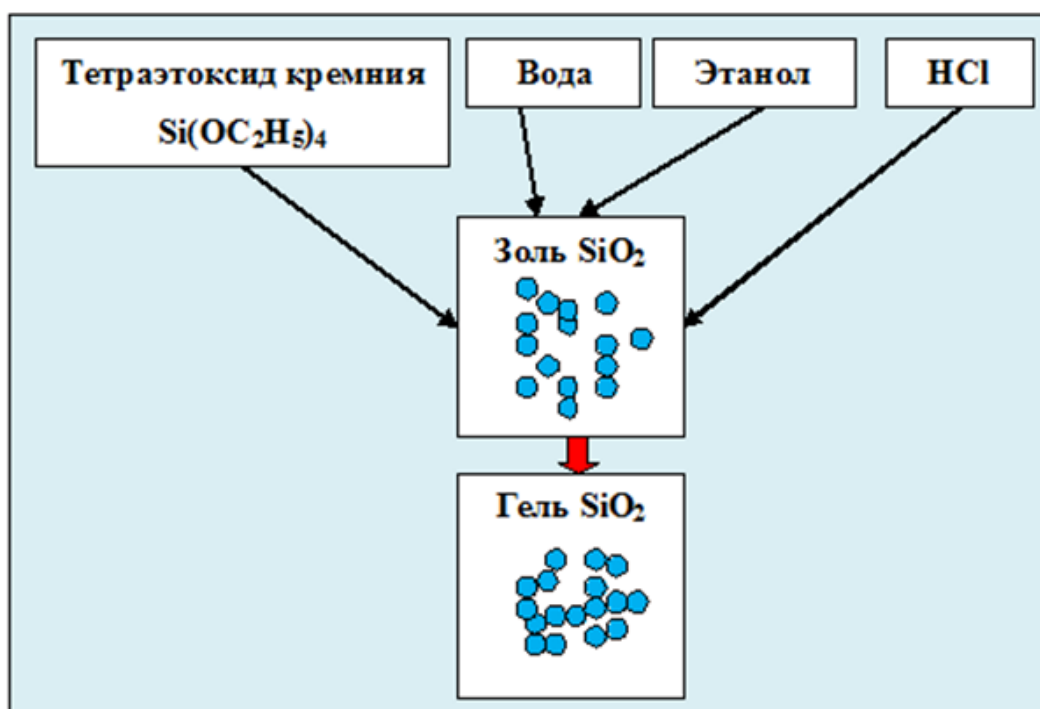


Рисунок 6 - Схема формирования золь-гель кремнеземистых материалов в кислой среде

Необходимо также отметить, что при проведении золь-гель синтеза в кислой среде продолжительность формирования золя очень сильно зависит от концентрации исходных компонентов, температуры и pH раствора и может изменяться от нескольких секунд до многих месяцев.

На рис. 7 представлена схема золь-гель синтеза кремнеземистых материалов в щелочной среде.

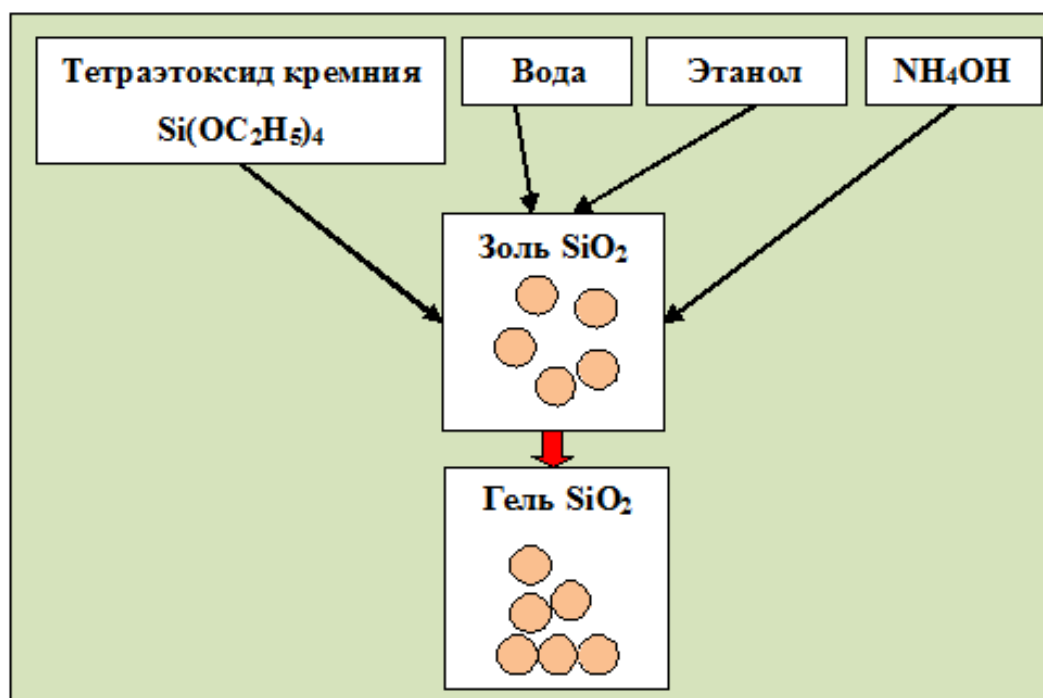


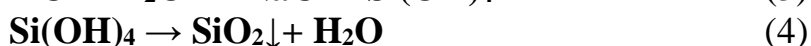
Рисунок 7 - Схема формирования золь-гель кремнеземистых материалов в щелочной среде

При осуществлении процесса в щелочной среде происходит быстрое образование относительно крупных частиц. Полученные золи часто характеризуются высоким уровнем светорассеяния и являются мутными. Эти коллоидные растворы характеризуются низкой седиментационной устойчивостью, быстро теряют однородность и сформированные частицы образуют рыхлый осадок.

### **2.1.2 Неорганическая схема золь-гель синтеза**

При неорганической схеме золь-гель синтеза в качестве исходных материалов могут быть использованы растворы неорганических веществ, промышленно выпускаемые золи неорганических оксидных частиц, некоторые природные минералы.

Эта схема золь-гель синтеза часто основана на разложении исходных материалов растворами сильных кислот. Например, при взаимодействии силиката натрия с раствором соляной кислоты происходит химическая реакция, приводящая к формированию хлорида натрия и выделению существенно более слабой, по сравнению с соляной, кремниевой кислоты:



Молекулы малорастворимой кремниевой кислоты формируют агрегаты, протекают процессы конденсации, сопровождаемые выделением воды и формированием коллоидных частиц кремнезема.

Известным примером растворов неорганических веществ, широко используемым в различных практических применениях, является жидкое стекло. Жидкое стекло представляет собой водный раствор силиката натрия (в некоторых случаях силиката калия) определенного химического состава. Промышленно выпускаемые типы жидкого стекла различаются по своим физико-химическим свойствам в зависимости от модуля – мольного соотношения концентраций  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в их составе.

Традиционно промышленно выпускаемые сорта жидкого стекла предназначены для использования в качестве клеев, различных вяжущих композиций и содержат значительное количество красящих примесей. Поэтому их использование при создании оптических материалов ограничено. Тем не менее, использование специально изготовленных высокочистых растворов растворимых силикатов позволяет формировать различные оптические материалы – стекла [23,24] и различные композиты [37,38].

В некоторых работах по неорганическому золь-гель синтезу стеклообразных или композиционных материалов в качестве основных компонентов использовались промышленно выпускаемые стабилизированные золи кремнезема [23-26].

Помимо промышленных продуктов при получении материалов по неорганической схеме синтеза могут быть использованы некоторые природные



минералы, разлагающиеся в кислых растворах с образованием золь коллоидного кремнезема. Так, в [39,40] описано применение нефелина для получения стеклообразных материалов.

## 2.2 Формирование гелеобразующей композиции

При переходе золь-гель происходит пространственное структурирование и фиксация коллоидных частиц в растворе. Этот процесс сопровождается значительным увеличением вязкости раствора и, при образовании геля, потерей текучести. Реологические характеристики коллоидных растворов являются классическим объектом исследований в коллоидной химии.

В качестве примера изменения вязкости коллоидной композиции при переходе золь-гель на рис. 8 представлена зависимость структурной вязкости от продолжительности выдержки коллоидной кремнеземистой композиции, сформированной на основе промышленно выпускаемого золя К1 и высокодисперсного порошка аэросила ОХ-50. По структуре эта композиция исходно содержала сферические частицы кремнезема размером 10 нм из золя К1 и первичные частицы кремнезема из аэросила, имеющие размер 70 нм и формирующие рыхлые агрегаты.

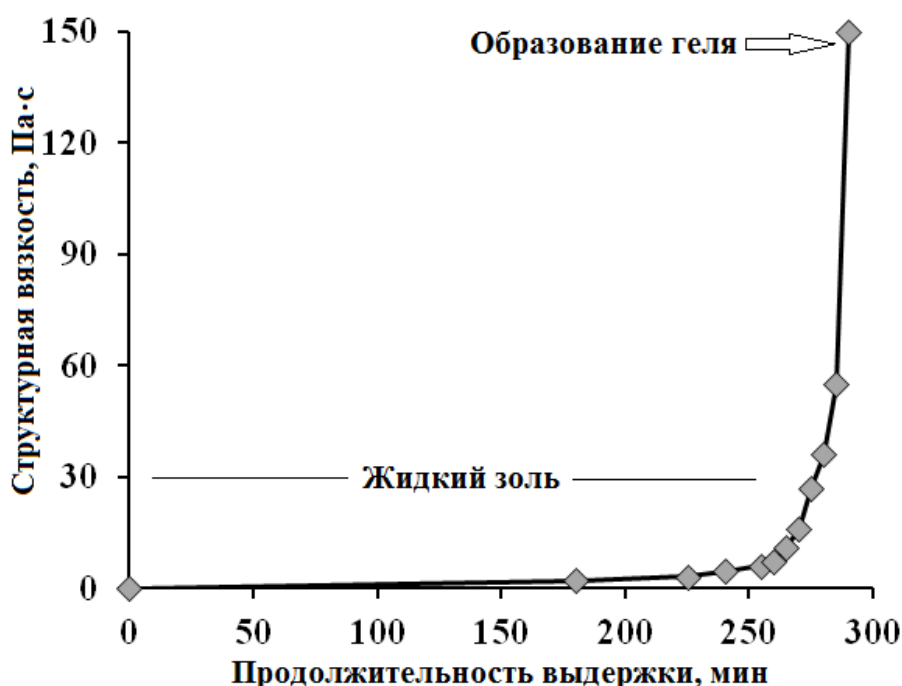


Рисунок 8 - Зависимость напряжения сдвига от времени при постоянной скорости сдвига для гелеобразующей композиции на основе кремнезоля К1 и аэросила ОХ-50

На практике при разработке золь-гель технологии материалов исследователи часто используют визуально определяемую эмпирическую величину продолжительности гелеобразования, которая отражает скорость формирования геля в растворе. Под продолжительностью гелеобразования обычно понимают отрезок времени, протекающий от смешения исходных

компонентов и формирования раствора заданного состава до момента потери текучести коллоидного раствора.

В качестве примера влияния различных факторов на процессы гелеобразования рассмотрим процесс формирования геля кремнезема из жидкой смеси, содержащей в качестве исходных компонентов промышленно выпускаемый золь кремнезема К1, формамид и гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). На рис. 9 показано влияние содержания  $\text{NH}_4\text{OH}$  (а) и формамида (б) в исходной смеси. Видно, что при увеличении содержания как  $\text{NH}_4\text{OH}$ , так и формамида время гелеобразования уменьшается, причем эта тенденция проявляется при низких температурах более сильно.

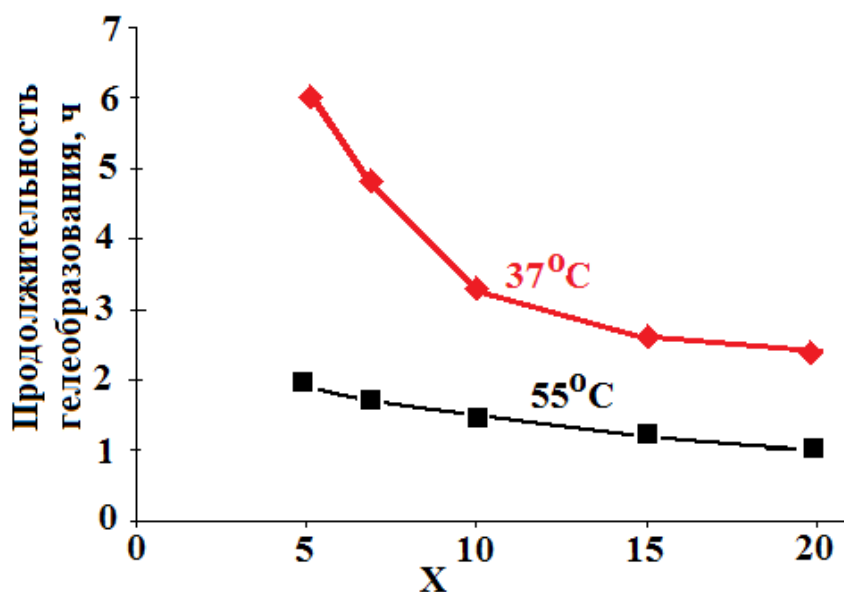


Рисунок 9а - Зависимость времени гелеобразования от содержания  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 % раствор) в системе кремнезоль К1-формамид- $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объемное соотношение компонентов 60:15:x

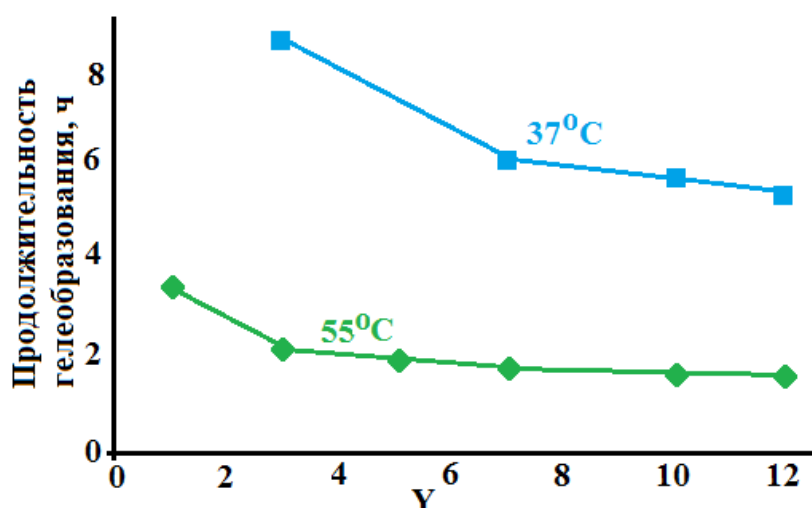


Рисунок 9б - Зависимость времени гелеобразования от содержания формамида в системе кремнезоль К1-формамид- $\text{NH}_4\text{OH}$ . Объемное соотношение компонентов 60:y:10

Рис. 10 иллюстрирует характерную температурную зависимость времени гелеобразования в системе кремнезоль К1 – формамид –  $\text{NH}_4\text{OH}$  при объемном соотношении компонентов 12:3:2. Увеличение температуры существенно ускоряет эволюционные процессы в коллоидном растворе и продолжительность гелеобразования при повышении температуры резко уменьшается. Для данного состава исходной смеси гелеобразование при комнатной температуре идет более 30 часов, поэтому процесс гелеобразования целесообразно осуществлять при температурах 40-50°C.

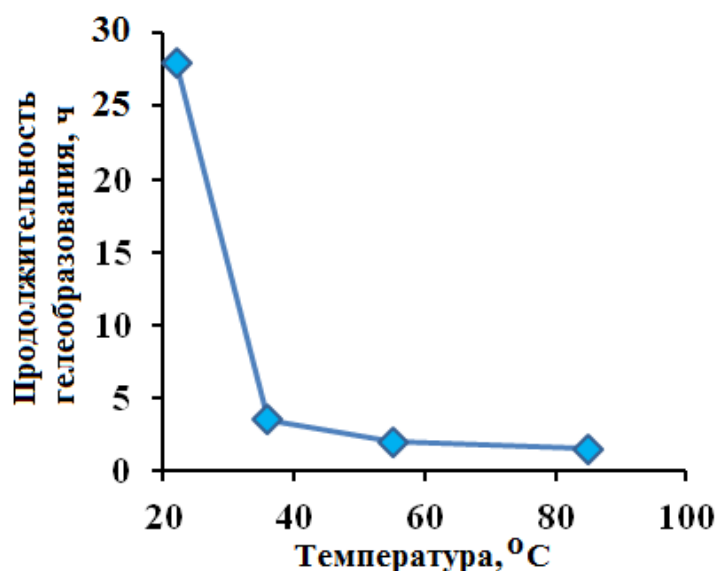


Рисунок 10 - Температурная зависимость времени гелеобразования в системе кремнезоль К1 – формамид –  $\text{NH}_4\text{OH}$  при объемном соотношении компонентов 12:3:2

## 2.3 Оптические свойства золь-гель материалов

### 2.3.1 Спектральные свойства золь-гель систем

Многочисленными исследованиями установлено, что важнейшую роль в оптических свойствах золь-гель материалов играет рассеяние света. Процессам рассеяния света различными коллоидными системами посвящены классические труды Фарадея, Релея, Ми, Тиндаля и других исследователей. Изменение оптических свойств (обратимое помутнение) постепенно обезвоживаемого геля кремниевой кислоты изучал в своих классических оптах J.M. van Bemmelen еще в 19 веке [41]. В те же далекие годы исследователи предпринимали первые попытки установить соответствие между результатами оптических измерений и структурой гелей [41].

Классические теории рассеяния света (Релей, Ми) хорошо описывают процессы рассеяния света в разбавленных коллоидных системах, содержащих частицы простой формы и структуры. Эти теоретические модели лежат в основе традиционного метода изучения коллоидных систем – нефелометрии (например, [42]). Однако при золь-гель синтезе даже исходные гелеобразующие растворы часто имеют сложный состав и характеризуются высокой

концентрацией коллоидных частиц. Поэтому во многих случаях использование классических теорий рассеяния света затруднительно. Развитие и совершенствование моделей, описывающих рассеяние света дисперсными системами, продолжается и в настоящее время.

Для целенаправленного синтеза золь-гель оптических наноматериалов необходимо понимание механизмов формирования их оптических свойств на всех стадиях синтеза. Стадия образования золя является первой и очень важной для всего технологического процесса.

Рассмотрим некоторые особенности формирования спектральных свойств золь-гелей, используя в качестве объекта рассмотрения водные золи, содержащие в различной концентрации относительно крупные и мелкие частицы кремнезема. Аморфный кремнезем характеризуется высокой прозрачностью в ближней УФ и видимой частях спектра, поэтому спектральные свойства золь-гелей  $\text{SiO}_2$  в этих спектральных диапазонах определяются рассеянием света. Водные золи кремнезема можно рассматривать как модельную среду для оптических композиционных наноматериалов, иллюстрирующую закономерности формирования их спектральных свойств.

На рис. 11 представлены спектры пропускания водных золь-гелей кремнезема, помещенных в кварцевую кювету толщиной 10 мм. Золи, содержащие мелкие (10 нм) частицы кремнезема, даже при их высокой концентрации, характеризуются высокой прозрачностью в ближней УФ и видимой частях спектра (рис. 11б). Разница в показателях преломления частиц кремнезема и воды в видимой части спектра довольно велика ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$ ). Тем не менее, данные рис. 11б иллюстрируют возможность получения довольно прозрачных композиционных материалов, содержащих маленькие (диаметр порядка 10 нм) частицы модифицирующих компонентов.

Прозрачность золь-гелей, содержащих относительно крупные (100 нм) наночастицы, значительно ниже (рис. 11а). Из рисунка видно, что при существенной разнице в ПП наночастиц и окружающей их среды для получения прозрачного композита содержание относительно крупных частиц должно быть минимизировано. Это заключение можно отнести и к композиционным материалам, содержащим наночастицы различного размера. Рис. 11в показывает, что золи, содержащие частицы  $\text{SiO}_2$  различного размера, также характеризуются низкой прозрачностью, что определяется сильным рассеянием света на крупных частицах.

Влияние размера наночастиц на спектральные характеристики композиционных материалов иллюстрируется спектрами пропускания водных золь-гелей, содержащих 2 объемн.% частиц кремнезема различного размера (рис. 11г). Приведенные на этом рисунке спектральные зависимости демонстрируют резкое падение прозрачности золь-гелей при увеличении диаметра частиц кремнезема с 11-14 нм до 50 нм и более.

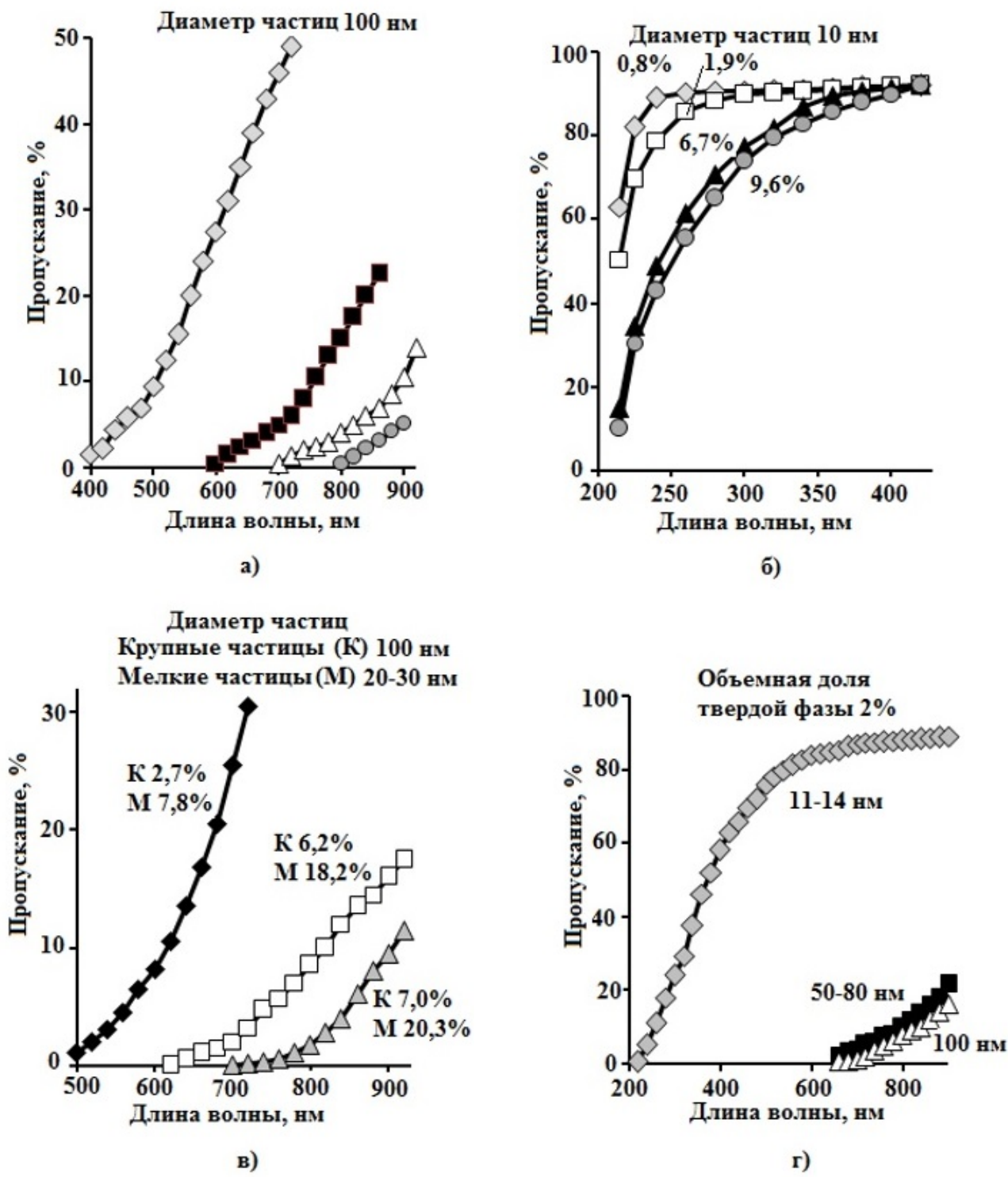


Рисунок 11 - Спектры пропускания водных зелей кремнезема. Толщина кюветы 10 мм. Объемное содержание  $\text{SiO}_2$  (а, б, в) или размер наночастиц (г) указано у соответствующих кривых. а) Золи с крупными частицами; б) Золи с мелкими частицами; в) Золи, содержащие смесь жидких и мелких частиц; г) Золи с фиксированной объемной долей твердой фазы, но содержащие частицы различного размера

Введение в состав коллоидного раствора жидкостей, повышающих показатель преломления (ПП) жидкой фазы и, соответственно, уменьшающих различия в ПП между коллоидными частицами кремнезема и жидкой фазы, приводит к значительному увеличению прозрачности растворов (рис. 12а). Данные, приведенные на этом рисунке, иллюстрируют возможность существенного повышения прозрачности композиционного материала при оптимизации ПП матрицы даже при наличии в его составе относительно крупных модифицирующих частиц.

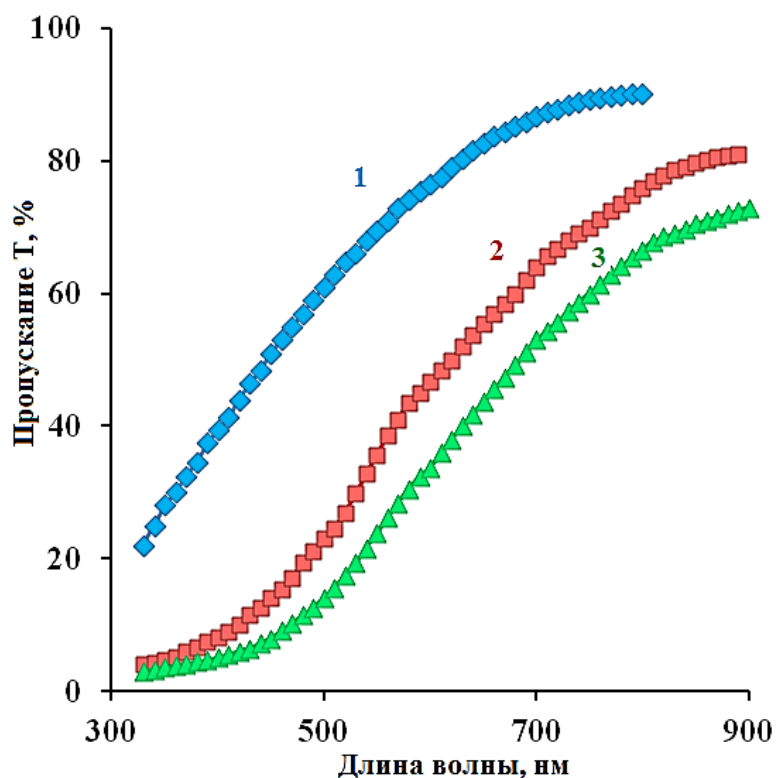


Рисунок 12а - Спектры пропускания золь SiO<sub>2</sub> (размер частиц 100 нм). Химический состав золь, объемн. %: SiO<sub>2</sub> 5,1; вода 44,9; глицерин 50 (кривая 1); SiO<sub>2</sub> 3,4; вода 29,9; глицерин 66,7 (кривая 2); SiO<sub>2</sub> 2,6; вода 22,4; глицерин 75 (кривая 3)

Рис. 12б иллюстрирует типичные изменения спектральных свойств при переходе от жидкого золя к гелю. Видно, что при переходе золь-гель прозрачность коллоидной системы уменьшается. Такой характер спектральных изменений наблюдается при переходе золь-гель как в кислой, так и в щелочной среде. Необходимо отметить, что в рассматриваемом случае гель формировался из первоначально стабилизированного золя, содержащего довольно однородные по размеру частицы кремнезема. Процессов, приводящих к уменьшению прозрачности системы – росту отдельных коллоидных частиц или микронеоднородной агрегации при переходе золь-гель, может быть несколько и установить по данным только спектральных измерений ход эволюции материала затруднительно.

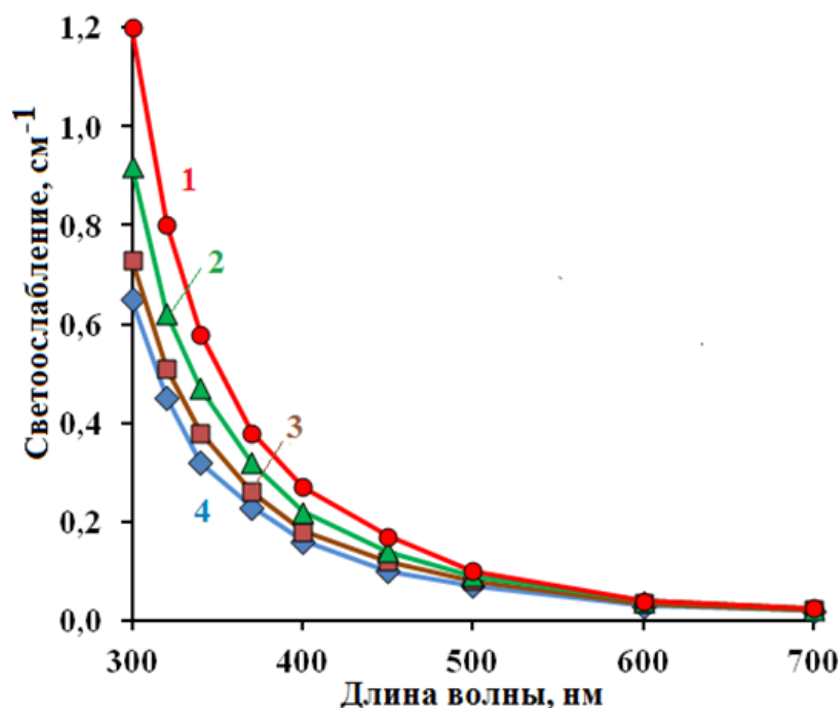


Рисунок 12б– Изменения спектров светоослабления при переходе золь-гель смеси кремнезоль K1 – формамид – аммиачная вода (25% раствор) (объемное соотношение компонентов: 60-15-10). Продолжительность времени после смешения компонентов: 18 ч (кривая 1); 168 ч (кривая 2); 432 ч (гель) (кривая 3); 456 ч (гель после старения) (кривая 4)

### 2.3.2 Показатель преломления золь-гель материалов

Наличие пористой структуры и низкая плотность гелей определяет низкие значения их показателя преломления. Это находит широкое практическое применение при создании просветляющих оптических покрытий [3].

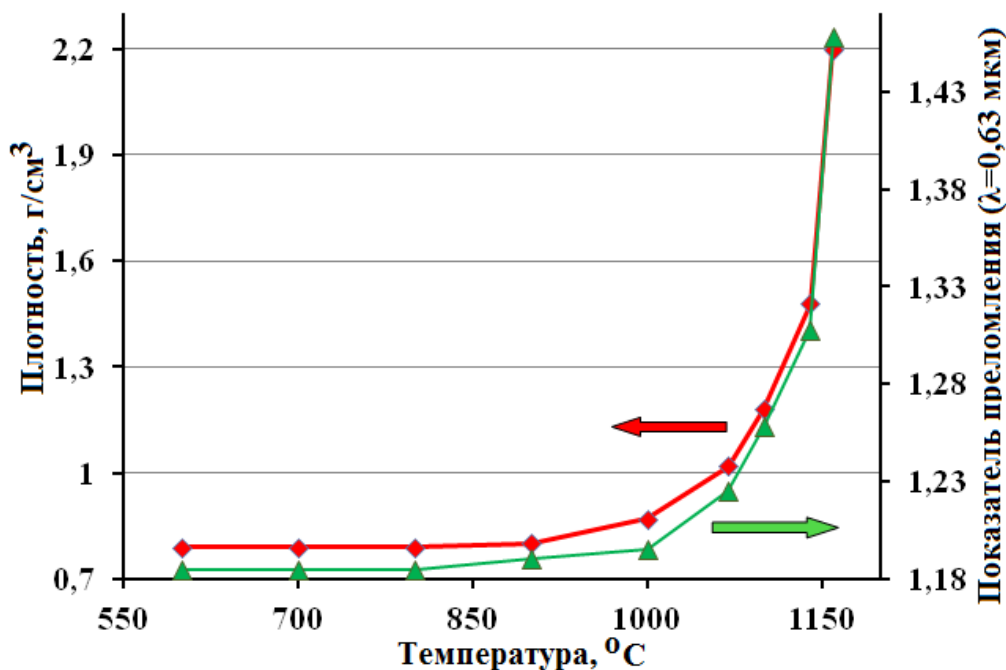


Рисунок 13 - Зависимости плотности и показателя преломления от температуры термообработки геля кремнезема



Изменение плотности гелей при их обработке влечет за собой соответствующие изменения их показателя преломления (ПП) [43]. На рис. 13 приведены зависимости плотности и ПП гелей кремнезема от температуры термообработки. Видно, что в температурном интервале 600-950°C величины плотности и ПП практически постоянны, а при  $T > 1000^\circ\text{C}$  наблюдается их резкое возрастание. Гели кремнезема, термообработанные при  $T \leq 900^\circ\text{C}$ , характеризуются высокой общей пористостью (70%) и низкими значениями ПП и плотности. При нагревании геля до  $1150^\circ\text{C}$  эти значения достигают величин, характерных для кварцевого стекла (плотность  $2,2 \text{ г/см}^3$ ; ПП  $1,458$ ).

На рис. 14 показана зависимость, иллюстрирующая связь между плотностью геля кремнезема и значением его ПП. Из приведенного графика видно, что связь между ПП  $n$  и плотностью  $\rho$  близка к линейной и может быть описана выражением:

$$n - 1 = r_{\text{Г-д}} \rho, \quad (5)$$

где  $r_{\text{Г-д}}$  – удельная рефракция  $\text{SiO}_2$  по Гладстону-Далю. Совокупность данных, приведенных на рис.12, удовлетворительно описывается уравнением (1) с  $r_{\text{Г-д}}(\text{SiO}_2) = 0,205 \text{ см}^3/\text{г}$ . Это значение близко к величине удельной рефракции, рассчитанной в предположении объемной аддитивности ПП в системе  $\text{SiO}_2$ -воздух ( $r^*_{\text{Г-д}}(\text{SiO}_2) = 0,208 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Таким образом, в широком диапазоне значений плотности и ПП связь между этими величинами для  $\text{SiO}_2$  удовлетворительно описывается линейной зависимостью.

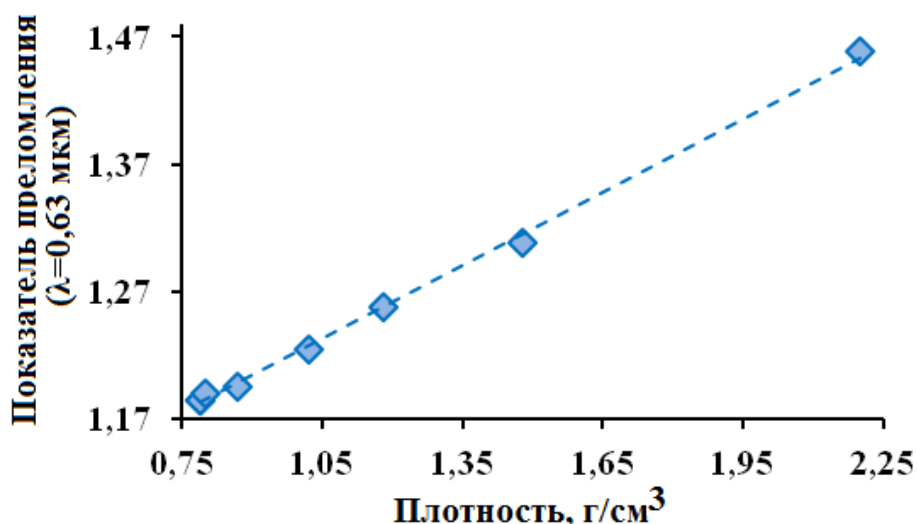


Рисунок 14 - Связь между плотностью и показателем преломления геля кремнезема

## 2.4 Золь-гель стеклообразные материалы с ионными красителями

Важным достоинством золь-гель метода является легкость введения в состав материала модифицирующих компонентов. Многочисленные разработки были связаны с введением в состав материалов различных ионов-красителей (Co, Ni, Fe, Nd, Ce, Sm, Tb и других) для получения лазерных сред, цветных



светофильтров и других применений. Томасом и другими [44] была показана возможность золь-гель синтеза легированных кварцевых стекол, обладающих оптическим качеством, необходимым для генерации лазерного излучения. Большое число научных работ посвящено золь-гель синтезу Er-содержащих стеклообразных материалов для оптических усилителей в волоконно-оптических линиях связи.

## **2.5 Применение золь-гель метода для формирования прозрачных оксидных покрытий на стеклах**

Золь-гель метод является наиболее известным и широко используемым жидкостным методом формирования оптических покрытий [2,3,45]. Предварительно сформированный золь заданного химического состава используется в технологии оптических покрытий в качестве пленкообразующего раствора. Технология формирования таких пленкообразующих растворов подробно описана в литературе [3]. Нанесение покрытий на подложку может быть осуществлено различными методами:

- окунанием подложки в пленкообразующий раствор с последующим ее извлечением (dipping method);
- постепенным нанесением пленкообразующего раствора на закрепленную вращающуюся подложку (spinning method);
- пульверизацией раствора на поверхность подложки (spraying).

Свойства и морфология получаемых покрытий существенно зависят от метода их нанесения и технологических условий процесса. Тщательный подбор химического состава, структуры пленкообразующего раствора и строгое соблюдение технологических условий нанесения обеспечивают формирование однородных золь-гель покрытий с требуемыми свойствами.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях использование в качестве пленкообразующих растворов золь определяет наличие в их структуре уже сформировавшихся коллоидных частиц и их агрегатов. Эти коллоидные частицы в пленкообразующем растворе обычно выступают структурными фрагментами материала покрытия при его формировании [45]. В ходе последующей сушки и термообработки покрытия происходят процессы их эволюции. Тем не менее, формирование структуры материала покрытия и протекание процессов агрегации и укрупнения частиц начинается еще на стадии пленкообразующего коллоидного раствора [45]. Поэтому оптические свойства и качество золь-гель покрытий сильно зависят от химического состава и структуры пленкообразующих коллоидных растворов.

При создании многокомпонентных оксидных покрытий возникают технологические трудности при использовании некоторых вариантов золь-гель метода. Во многих случаях формирование золь гидроксидов металлов происходит в среде с  $pH > 7$ . Различия в растворимости гидроксидов различных металлов приводит к формированию коллоидного раствора, содержащего сложную и неоднородную смесь коллоидных частиц, имеющих различный

химический состав, структуру и размеры. Поэтому при создании многокомпонентных покрытий выбору химического состава пленкообразующего раствора необходимо уделять особое внимание.

В качестве примера рассмотрим технологическую схему формирования золь-гель  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытий на стеклах. На рис.15 приведена одна из возможных органических схем золь-гель синтеза прозрачных оксидных  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытий на стеклах. В качестве основных исходных материалов в приведенной схеме использованы растворы тетраэтоксид титана и перхлората магния в смеси ацетона и циклогексанона. Добавка ПВП в этот раствор предназначена для улучшения его адгезии к стеклянной поверхности и повышения однородности покрытия.

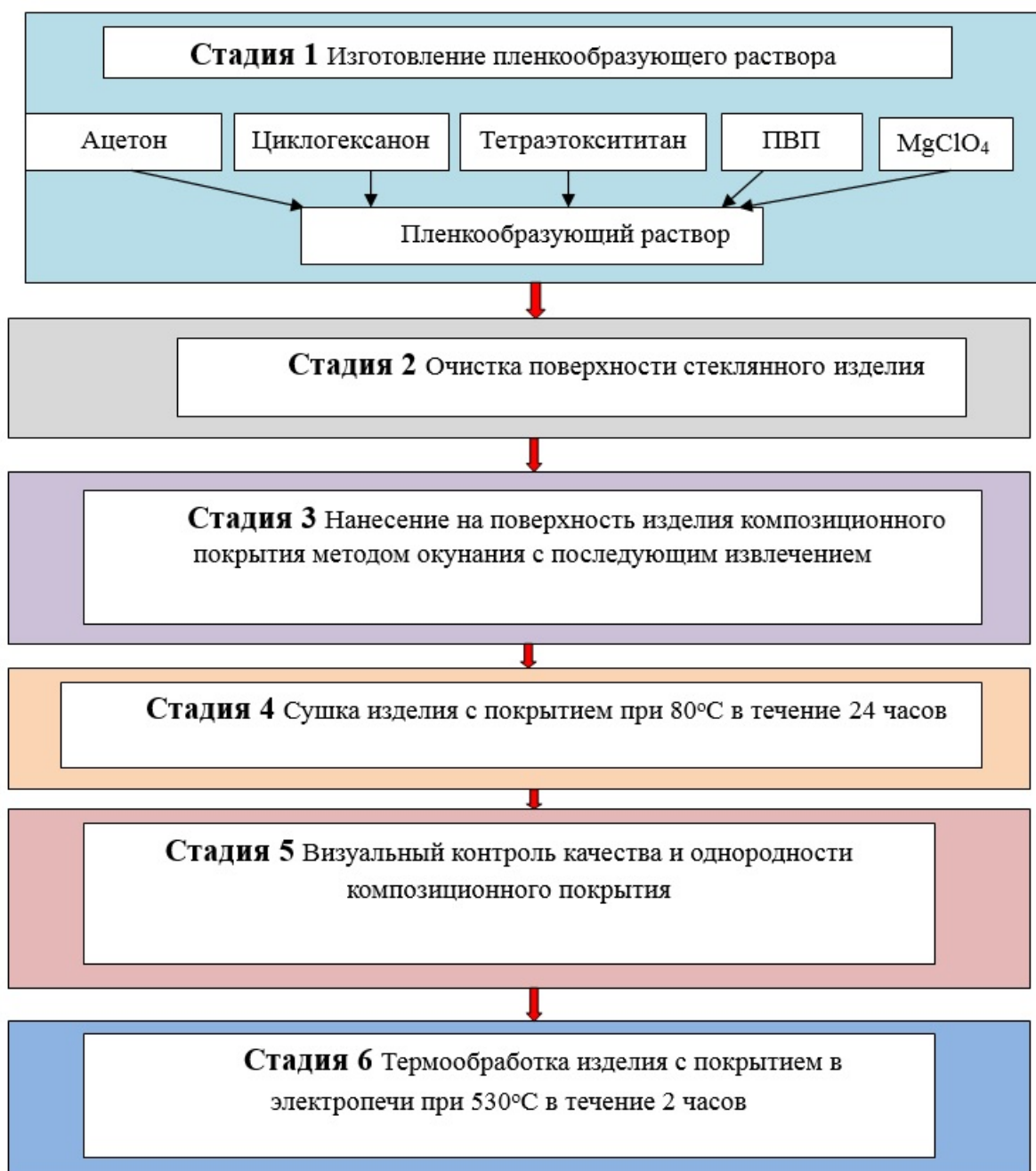
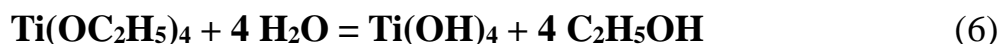


Рисунок 15- Органическая схема золь-гель синтеза прозрачных оксидных  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытий на стеклах

На первом этапе процесса осуществляется изготовление пленкообразующего раствора путем растворения навесок ПВП и перхлората магния в смеси органических растворителей.

Перед нанесением покрытия на подложку осуществляется очистка и обезжиривание ее поверхности путем протирки тканью или тампоном, смоченными спиртом.

При взаимодействии тетраэтоксититана с водой, присутствующей в растворе, или атмосферной влагой происходит быстрая реакция гидролиза этого соединения:



В результате конденсации молекул  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , образующихся в результате гидролиза, происходит быстрое формирование в растворе коллоидных частиц двуокиси титана.

Нанесение покрытия на поверхность подложки осуществляется путем ее погружения в пленкообразующий раствор с последующим извлечением и сушкой при  $80^\circ\text{C}$ . После визуального контроля качества и однородности полученного композиционного покрытия изделия с покрытиями помещаются в электропечь, где осуществляется их термообработка для разложения и удаления остатков органических соединений и прочного спекания образующегося оксидного покрытия с поверхностью изделия.

На рис. 16а представлен спектр пропускания стекла, на поверхность которого нанесено наноразмерное оксидное  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытие. На рис. 16б приведена фотография образца этого стекла с покрытием. Из рисунка видно, что образец характеризуется высокой прозрачностью, не искажает изображение и нанесенное покрытие невидимо.

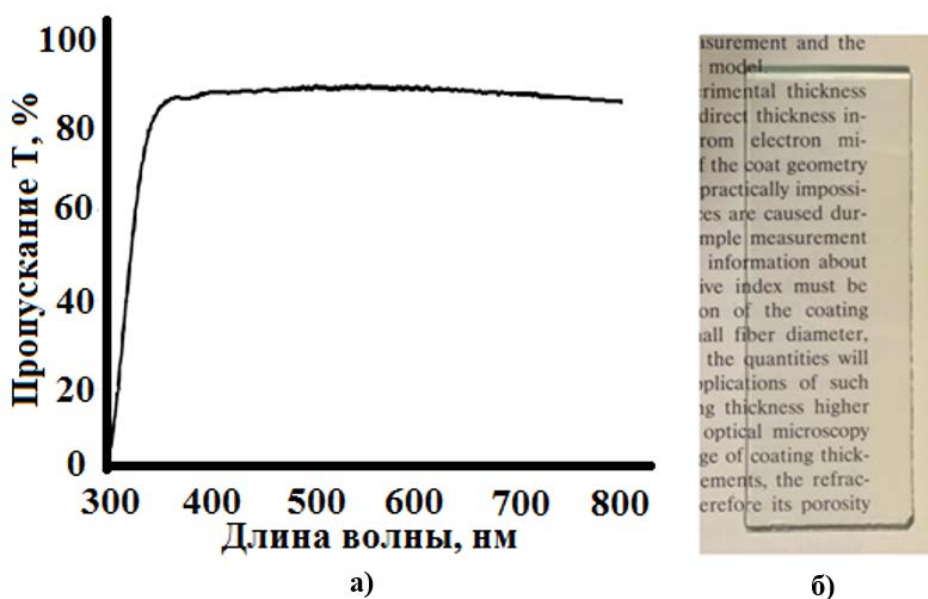


Рисунок 16 -а) Спектр пропускания щелочносиликатного стекла на поверхность которого нанесено оксидное  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытие. б) Фотография образца стекла с покрытием

Приведенные на рис. 16 экспериментальные данные иллюстрируют возможности золь-гель синтеза тонких прозрачных покрытий.

На рис.17 приведен электронно-микроскопический снимок поверхности золь-гель  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  ( $\text{TiO}_2$  57 вес.%,  $\text{MgO}$  44 вес.%) покрытия. Структура материала покрытия состоит из однородных оксидных наночастиц (размер 10 - 15 нм), полностью покрывающих поверхность стеклянной подложки.

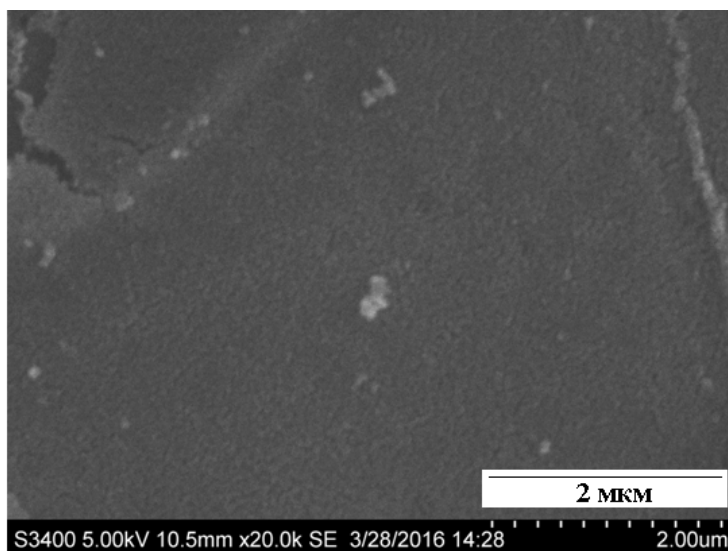


Рисунок 17 - Электронно-микроскопический снимок поверхности золь-гель  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытия на поверхности стекла

При облучении  $\text{MgO-TiO}_2$  покрытий УФ излучением наблюдается фотолюминесценция в ближней ИК области спектра. В спектрах фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{ex.}} = 370$  нм) присутствует характерная для химически активного синглетного кислорода полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 1270$  нм (рис. 18) [46]. Наличие в спектрах люминесценции этой полосы свидетельствует о генерации покрытиями синглетного кислорода, играющего важную роль в фотокаталитических процессах и бактерицидном действии покрытий [47].

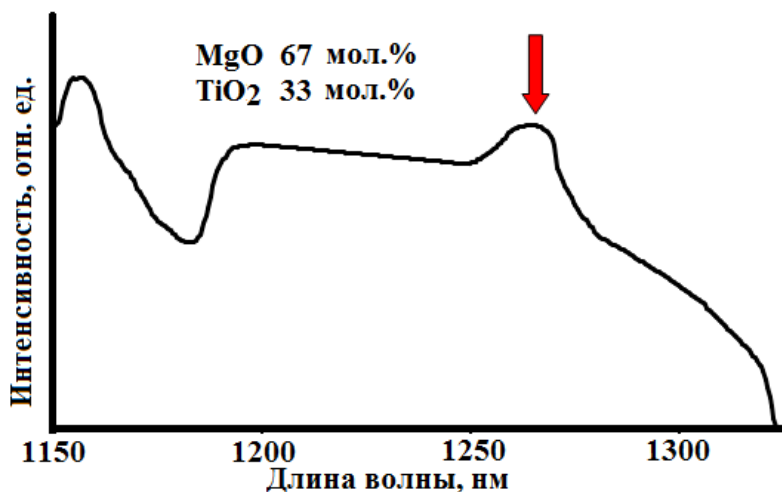


Рисунок 18 - Спектр люминесценции покрытия  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  при возбуждении УФ излучением ( $\lambda_{\text{ex.}} = 370$  нм).

Под действием светового излучения золь-гель  $\text{MgO-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$  покрытия способны эффективно генерировать активный синглетный кислород, который способен воздействовать на органические загрязнения и примеси на поверхности изделия и придавать бактерицидные свойства покрытиям. Это определяет перспективность их использования в медицинских приложениях, в строительстве при остеклении зданий, при нанесении на поверхность дисплеев различных информационных систем.

## 2.6 Золь-гель синтез монолитных оксидных наноматериалов

Быстрое развитие в последние десятилетия золь-гель методов синтеза, использование различных добавок, стабилизаторов, исследования и совершенствование технологических процессов обусловило интерес к созданию золь-гель монолитных композиционных материалов, стекол и керамики. Исследования и разработки золь-гель методов синтеза монолитных материалов проводятся как научными центрами и университетами во многих странах мира (Россия, США, Франция, Япония, Китай, Южная Корея и т.д.), так и ведущими мировыми производственными корпорациями, такими, как “Corning” (США), “LucentTechnology” (США), “Samsung” (Южная Корея) и другими.

На рис. 19 приведена фотография образца кварцевого стекла, полученного спеканием при температуре  $1100^\circ\text{C}$  монолитного ксерогеля. Приведенная фотография демонстрирует прозрачность полученного стекла и отсутствие в нем видимых технологических дефектов.

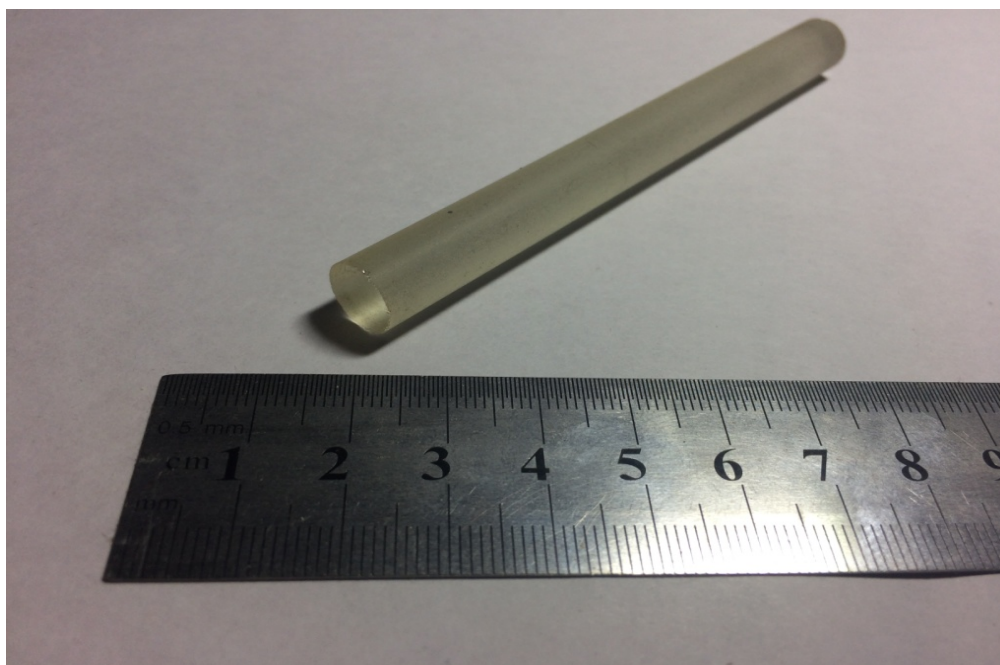


Рисунок 19 - Фотография образца кварцевого стекла, полученного золь-гель синтезом. Температура спекания  $1100^\circ\text{C}$

### **2.6.1 Введение дисперсных наполнителей в состав гелеобразующих смесей**

При получении монолитных материалов в состав гелеобразующей смеси часто вводят высокодисперсные порошкообразные добавки [48]. Введение этих порошков позволяет значительно увеличить объемную долю твердой фазы в гелеобразующей смеси и, таким образом, уменьшить объемную усадку геля в процессе сушки и снизить вероятность растрескивания монолитного образца на этой технологической стадии.

Химический состав используемых порошков обычно соответствует химическому составу синтезируемого золь-гель материала. Так, в качестве порошкообразных добавок при создании золь-гель кварцевых стекол используется промышленно выпускаемые аэросилы [48] или специально синтезируемые порошки кремнезема.

Необходимо отметить, что при введении аэросилов в состав гелеобразующих смесей наблюдается резкое снижение прозрачности растворов и увеличение их вязкости. Это связано с тем, что в структуре аэросилов присутствуют крупные (1 мкм и более) «ажурные» агрегаты частиц, которые трудно разрушить или удалить на стадии гомогенизации гелеобразующей композиции. Поэтому использовать введение порошкообразных дисперсных кремнеземистых материалов для получения монолитных пористых ксерогелей и оптических композитов на их основе нецелесообразно из-за высокого уровня светорассеяния получаемых пористых матриц. Для гомогенизации гелеобразующих смесей, содержащих дисперсные наполнители, рекомендуется использовать их ультразвуковую обработку, при которой удастся разрушить значительную часть крупных неоднородностей и агрегатов частиц.

Также отметим, что при введении дисперсных наполнителей в состав гелеобразующих смесей для получения беспористых стеклообразных материалов требуется существенно повысить температуру спекания гелей, что связано с присутствием существенно более крупных частиц и пор в их структуре. Это обстоятельство может создавать дополнительные технологические трудности, связанные с увеличением вероятности развития кристаллизационных процессов в процессе спекания при повышенных температурах.

Разработка однородных по химическому составу и структуре гелеобразующих композиций с использованием дисперсных наполнителей является трудоемкой задачей. Тем не менее, этот технологический подход является довольно эффективным методом получения монолитных золь-гель стеклообразных и керамических материалов.

### **2.7 Формирование градиента спектральных свойств в монолитных золь-гель материалах**

При определенных режимах конвективной сушки удаляемая влага переносится внутри сушащегося монолитного геля из центральных областей образца к его периферии в виде жидкости [49,50]. При испарении жидкости



растворенный в ней компонент осаждается в поверхностных слоях геля и по мере протекания сушки при углублении зоны испарения этот процесс распространяется вглубь образца. При таком режиме сушки в высушенном геле обогащенными растворенным компонентом будут области, в которых происходило испарение основной части жидкости – приповерхностные слои образца.

Рассмотрим, в качестве иллюстрации, эволюцию образцов однородных по химическому составу и структуре гелей  $\text{SiO}_2$ , насыщенных раствором хорошо растворимой в воде соли  $\text{FeCl}_3$ .

На рис. 20 приведена зависимость светоослабления ксерогеля, насыщенного водой, от приведенной координаты ( $r(x)/R = 1$  в центре образца) для света с длиной волны  $\lambda = 600$  нм (кривая 1). Видно, что светоослабление в центральных и поверхностных слоях ксерогеля одинаково.

Пропитка ксерогеля в водном растворе  $\text{FeCl}_3$  приводит к изменению его окраски – светоослабление образца резко возрастает в коротковолновой части спектра из-за полосы поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом градиент светоослабления в образце, пропитанном до насыщения раствором  $\text{FeCl}_3$ , отсутствует (рис. 20, кривая 2), что свидетельствует об однородном распределении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по объему образца.

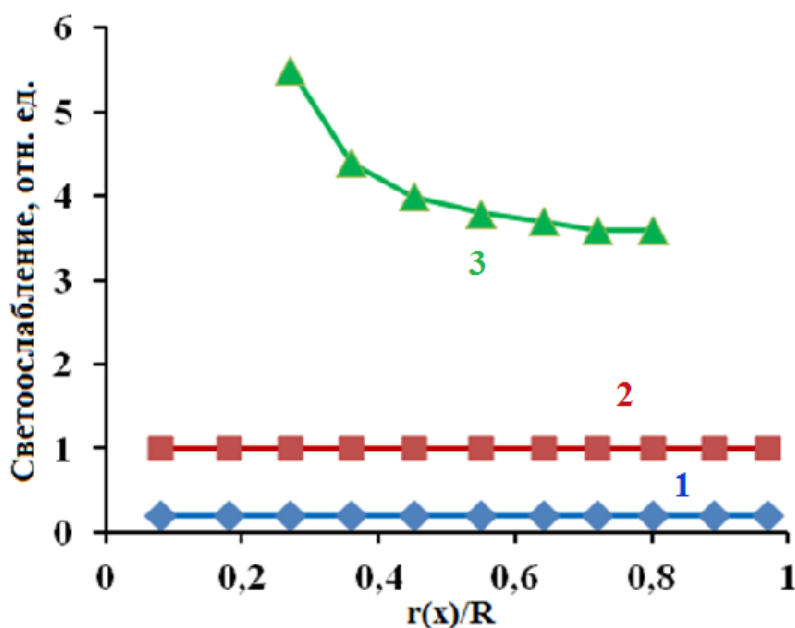


Рисунок 20 - Зависимость коэффициента светоослабления сырого геля  $\text{SiO}_2$ , насыщенного водой (кривая 1), водным раствором  $\text{FeCl}_3$  (кривая 2) и высушенного и термообработанного при  $600^\circ\text{C}$  ксерогеля  $\text{SiO}_2$ , модифицированного ионами  $\text{Fe}^{3+}$  (кривая 3), от приведенной координаты ( $r(x)/R=1$  в центре образца) для света с длиной волны  $\lambda=600$  нм

Сушка и последующая термообработка при  $600^\circ\text{C}$  приводит к удалению воды из пор геля, при этом потери света в образце возрастают (рис. 20, кривая 3). При испарении воды преимущественно в поверхностных слоях гелей происходит перераспределение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  между поверхностными и центральными областями образца и возникает градиент светоослабления

(рис. 20, кривая 3). Видно, что при переходе от центральных к поверхностным слоям ксерогелей наблюдается возрастание светоослабления. Сравнение кривых 2 и 3 показывает, что формирование градиента светоослабления в образцах происходит именно в процессе сушки. При спекании градиентных ксерогелей и получении плотных беспористых стекол перераспределения ионов  $Fe^{3+}$  не наблюдается.

На рис. 21 представлена фотография образца градиентного по светопоглощению золь-гель стекла, модифицированного ионами железа. Рисунок иллюстрирует сильное влияние процесса перераспределения растворимых компонентов при сушке на оптическую однородность монолитных золь-гель материалов. Экспериментально показано, что распределение ионов  $Fe^{3+}$  и градиент светопоглощения в монолитных ксерогелях и золь-гель стеклах зависит от условий конвективной сушки и характеристик пропитывающего раствора (тип растворителя, концентрация раствора). При увеличении содержания в растворе ионов  $Fe^{3+}$  толщина окрашенного слоя возрастает.



Рисунок 21- Фотография образца градиентного по светопоглощению золь-гель стекла, модифицированного ионами железа

Необходимо отметить, что наряду с перераспределением растворимых компонентов, в монолитном геле, при конвективной сушке может происходить формирование градиента свойств из-за неоднородной, по объему материала, усадке. В процессе сушки поверхностные слои сушащегося монолитного геля имеют меньшее влагосодержание.

## 2.8 Сушка монолитных гелей в пористом порошке

В качестве примера технологических способов, позволяющих снизить вероятность растрескивания монолитных гелей при сушке, рассмотрим метод сушки материалов в пористом порошке. Этот метод позволяет значительно снизить перепад влагосодержания по объему образца и, соответственно, уменьшить возникающие в нем при сушке напряжения.



Сущность способа заключается в том, что сырой монолитный гель сушится в пористом порошке (предварительно измельченный силикагель), насыщенном водным раствором поверхностно-активного вещества (например, диметилформамида). Сырой гель помещается в сосуд и засыпается приготовленным порошком таким образом, чтобы образец был со всех сторон равномерно окружен порошком (рис. 22).

Использование пористого порошка позволяет увеличить давление паров жидкости вблизи поверхности образца и значительно снизить напряжения, связанные с градиентом влагосодержания в сушащемся геле. В процессе сушки порошок силикагеля испытывает усадку вместе с монолитным образцом, что исключает возможность образования воздушного зазора вблизи поверхности образца и, следовательно, увеличения перепада влагосодержания по его объему. При применении этого способа сушки значительно уменьшается вероятность растрескивания монолитных гелей и выход годных образцов (диаметр сырого геля  $\text{SiO}_2$  40 мм, высота 25 мм) увеличивается с 30-50% (сушка на воздухе) до 80-90% (сушка в порошке).

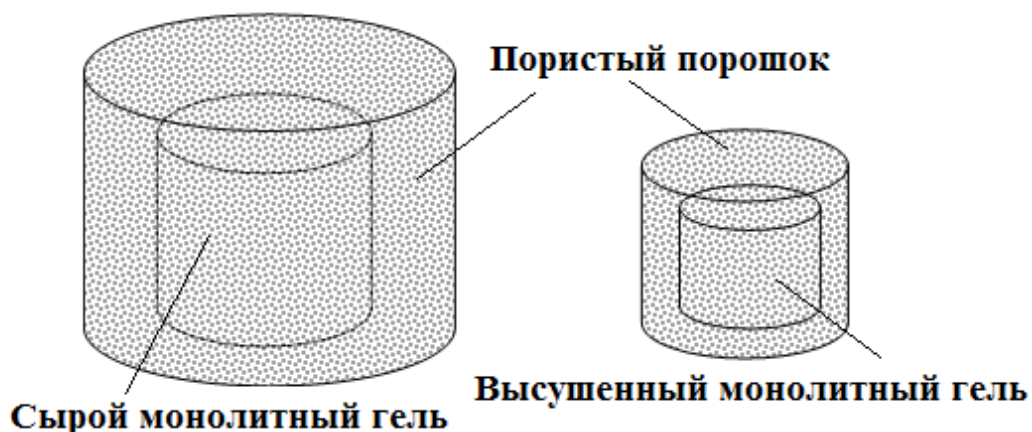


Рисунок 22- Схема, иллюстрирующая сушку монолитного геля в пористом порошке

### **3. Получение халькогенидных квантовых точек в водных растворах коллоидно-химическим методом**

Полупроводниковые квантовые точки являются перспективными материалами для применения в различных областях оптики, фотоники, оптоэлектроники, солнечной энергетики.

Жидкостные методы являются одним из самых распространенных методов получения халькогенидных квантовых точек. В литературе описано получение этими методами различных нанопорошков или покрытий, содержащих наночастицы PbS [51,52], ZnS [53,54], CdS [55,56] и других халькогенидов.

В качестве исходных материалов для синтеза используются как элементоорганические, так и неорганические соединения. По экономическим и экологическим причинам для практического применения целесообразно использовать в качестве исходных материалов для получения наночастиц сульфидов металлов недорогие и экологически безопасные неорганические соединения, такие как растворимые сульфиды и соли металлов.

В основе жидкостного метода синтеза халькогенидных наночастиц лежит химическая реакция между соединением металла и халькогенидным соединением. В качестве соединения металла наиболее часто используются его водорастворимые соли – нитраты, ацетаты, сульфаты и другие. В качестве халькогенидных соединений применяются соли – халькогениды металлов или тиомочевина.

Стабильность и свойства золь квантовых точек зависят от их химического состава и концентрации, типа растворителя, а также типа и содержания стабилизирующего компонента. Структура и свойства коллоидных материалов, находящихся в метастабильном состоянии, зависят и от условий их получения на всех стадиях синтеза. Поэтому для их практического использования важно учитывать влияние условий синтеза на свойства этих материалов.

Стабилизированные золи полупроводниковых квантовых точек могут быть использованы в качестве жидких люминесцентных сред для биомедицинских и других приложений, компонентов различных функциональных оптических композитов, пленкообразующих растворов.

Также, во многих случаях после образования стабилизированных наночастиц заданного размера полученные золи целенаправленно дестабилизируют для формирования осадка, содержащего наночастицы. После промывки и сушки осадка получают высокодисперсные порошки, содержащие стабилизированные полупроводниковые квантовые точки. Этот технологический метод широко применяется для получения порошкообразных люминофоров.

При испарении жидкой фазы вязкость коллоидных растворов возрастает, структура материала существенно изменяется, происходит значительное увеличение объемной концентрации наночастиц, увеличивается вероятность

формирования их агрегатов. Хорошо известно, что оптические свойства суспензий квантовых точек сильно зависят от их размера и концентрации наночастиц, степени их агрегации, типа стабилизатора, природы жидкой фазы.

### 3.1 Формирование квантовых точек сульфида свинца

В основе синтеза квантовых точек сульфида свинца PbS может быть положена химическая реакция между нитратом свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и сульфидом натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ :



В отсутствие стабилизирующих компонентов протекание в водном растворе химической реакции (7) приводит к быстрому образованию черного осадка сульфида свинца. В присутствии стабилизатора, ограничивающего рост формирующихся частиц PbS, при сливании растворов исходных веществ происходит образование однородного прозрачного раствора красно-коричневого цвета. Полученный коллоидный раствор (золь) может сохранять однородность и прозрачность при хранении при комнатной температуре в течение длительного времени (несколько месяцев и более). Однородность и прозрачность синтезированных растворов, их временная стабильность подчеркивают эффективность их стабилизации, учитывая низкую растворимость сульфида свинца в водных растворах и других полярных растворителях (произведение растворимости  $\text{PP} = 2,5 \cdot 10^{-27}$  [57]).

На рис. 23 представлена схема синтеза квантовых точек сульфида свинца в водно-спиртовых растворах в присутствии высокомолекулярного ПВП и формирования композиционных покрытий на их основе.

На первом этапе синтеза осуществляется взвешивание заданных количеств порошков сульфида свинца, нитрата свинца и поливинилпирролидона (ПВП). Обычно соотношение используемых количеств солей является эквимолекулярным и определяется уравнением реакции (7). Отмеренные количества солей и ПВП используются для приготовления растворов исходных компонентов в соответствующих растворителях.

На втором этапе синтеза происходит смешивание водного раствора нитрата свинца с раствором ПВП в пропанол-2. При необходимости для уменьшения вязкости раствора к смеси добавляют дополнительное количество воды. Полученная смесь представляет собой бесцветный прозрачный раствор.

К полученному раствору медленно, при перемешивании, добавляют водный раствор сульфида натрия. Изготовленный раствор является золем PbS и может быть использован для формирования композиционных PbS/ПВП покрытий на поверхности различных материалов.

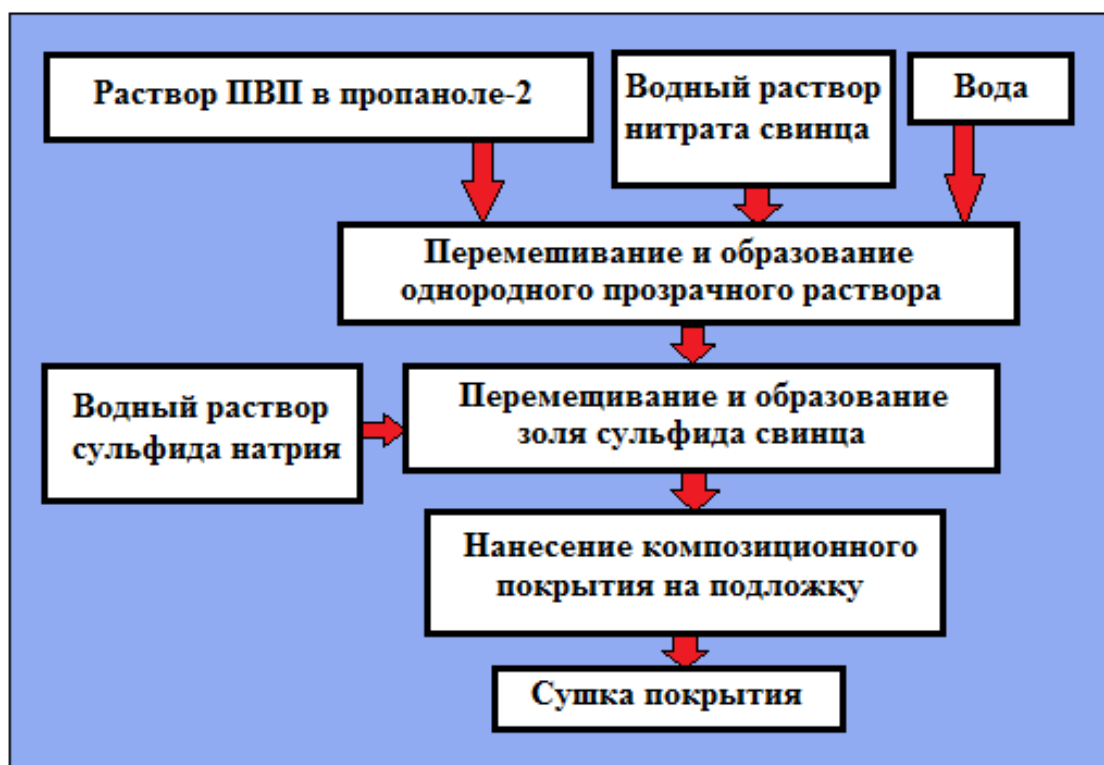


Рисунок 23 - Схема жидкостного синтеза зольей и композиционных покрытий, содержащих квантовые точки сульфида свинца

Исследование концентрационных зависимостей свойств зольей квантовых точек используется как для углубления понимания механизмов формирования этих свойств, так и для определения оптимального, для конкретного практического использования, содержания наночастиц.

На рис. 24 представлены спектры светоослабления свежеприготовленных зольей PbS с одинаковым содержанием стабилизирующего компонента – высокомолекулярного ПВП. Спектральные зависимости определяются как рассеянием света, так и его поглощением отдельными компонентами суспензий, в том числе квантовыми точками сульфида свинца. Видно, что в видимой части спектра не наблюдается каких-либо отчетливых полос поглощения и с увеличением длины волны светоослабление монотонно убывает.

Наблюдаемый характер спектральных зависимостей может объясняться совокупным действием двух факторов: 1) монотонным уменьшением светорассеяния с увеличением длины волны излучения и 2) широкополосным поглощением света квантовыми точками сульфида свинца. Поглощение света во всем спектральном интервале в видимой части спектра может объясняться широким распределением по размеру наночастиц в синтезированных суспензиях и является довольно "типичным" и полезным при использовании таких ансамблей полиразмерных квантовых точек в люминесцентных концентраторах солнечного излучения [58].

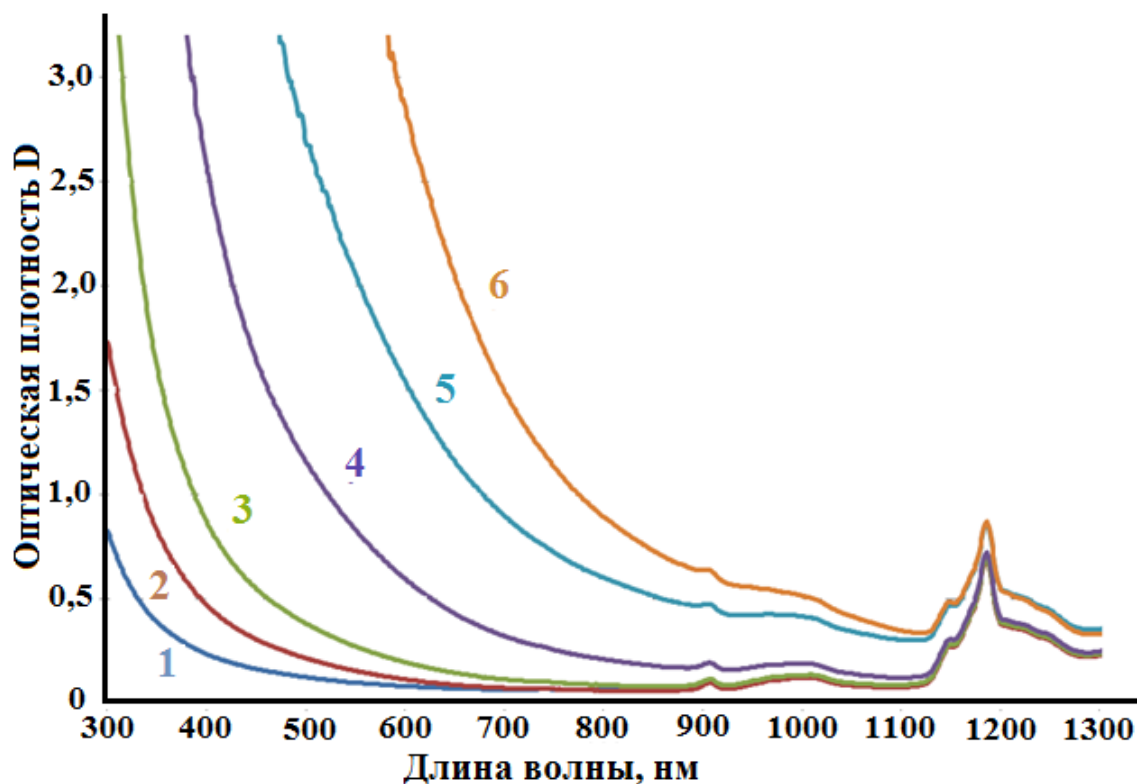


Рисунок 24- Спектры светоослабления золей PbS

Квантовые точки сульфида свинца, сформированные жидкостными методами, могут характеризоваться высокими люминесцентными свойствами [51,52,59,60]. На рис. 25 представлены спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 370$  нм) нескольких золей квантовых точек сульфида свинца, стабилизированных высокомолекулярным ПВП.

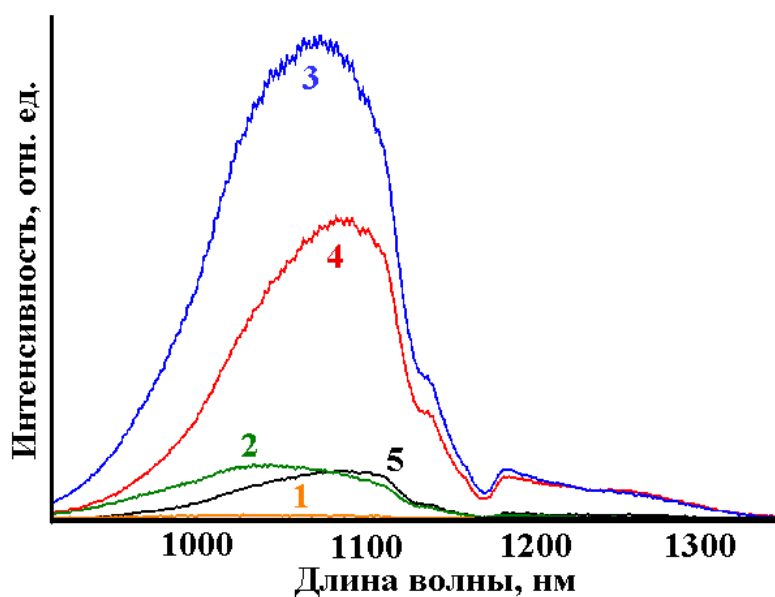


Рисунок 25 - Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{ex}=370$  нм) золей квантовых точек сульфида свинца, стабилизированных высокомолекулярным ПВП. Содержание PbS в золях:  $2,9 \cdot 10^{-4}$  М (кривая 1);  $5,9 \cdot 10^{-4}$  М (кривая 2);  $1,2 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 3);  $2,4 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 4);  $4,7 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 5)

Из рисунка видно, что с увеличением содержания в растворах PbS интенсивность люминесценции в ближней ИК области спектра сначала значительно возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации наночастиц уменьшается. Это уменьшение интенсивности люминесценции можно связывать с процессами агрегации наночастиц.

Жидкостные методы позволяют синтезировать материалы, содержащие халькогенидные наночастицы и обладающие высокими нелинейно-оптическими характеристиками [61]. Хорошо известно, что квантовые точки халькогенидов свинца могут обладать высокими нелинейно-оптическими свойствами (например, [60,61]). В работе [61] было показано, что на нелинейно-оптические поглощение и рассеяние излучения полупроводниковыми наночастицами большее влияние, чем их размер и форма, может оказывать химическое взаимодействие с окружающей их средой.

На рис. 26 приведены кривые ограничения лазерного излучения на длине волны  $\lambda = 1,06$  мкм для золя с содержанием PbS  $8,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, полученного жидкостным методом. Из приведенных данных видно, что порог оптического ограничения для этого золя составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  Дж. Значения показателя нелинейного преломления  $\gamma$  и коэффициента двухфотонного поглощения  $\beta$  этого золя на длине волны  $\lambda = 1540$  нм довольно велики и составляют  $\beta = 4.2 \cdot 10^{-9}$  см/Вт и  $\gamma = -3.4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/Вт.

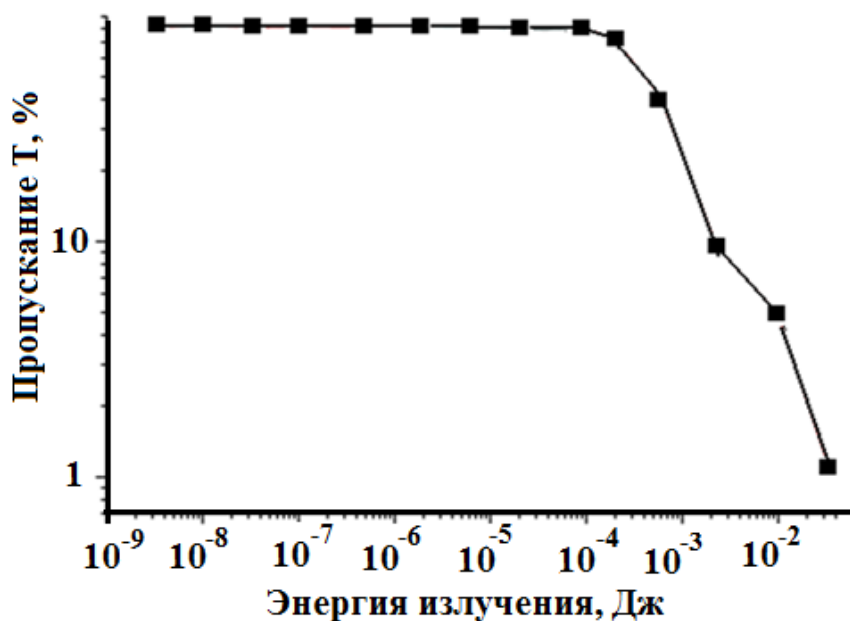


Рисунок 26 - Зависимость пропускания золя квантовых точек PbS от энергии внешнего облучения

На рис. 27 представлен электронно-микроскопический снимок композиционного PbS/ПВП покрытия, сформированного из стабилизированного золя сульфида свинца. Из рисунка видно, что покрытие содержит агрегаты, имеющие форму «червячков» и состоящие из наночастиц сульфида свинца, имеющих различный размер (2-5 нм).

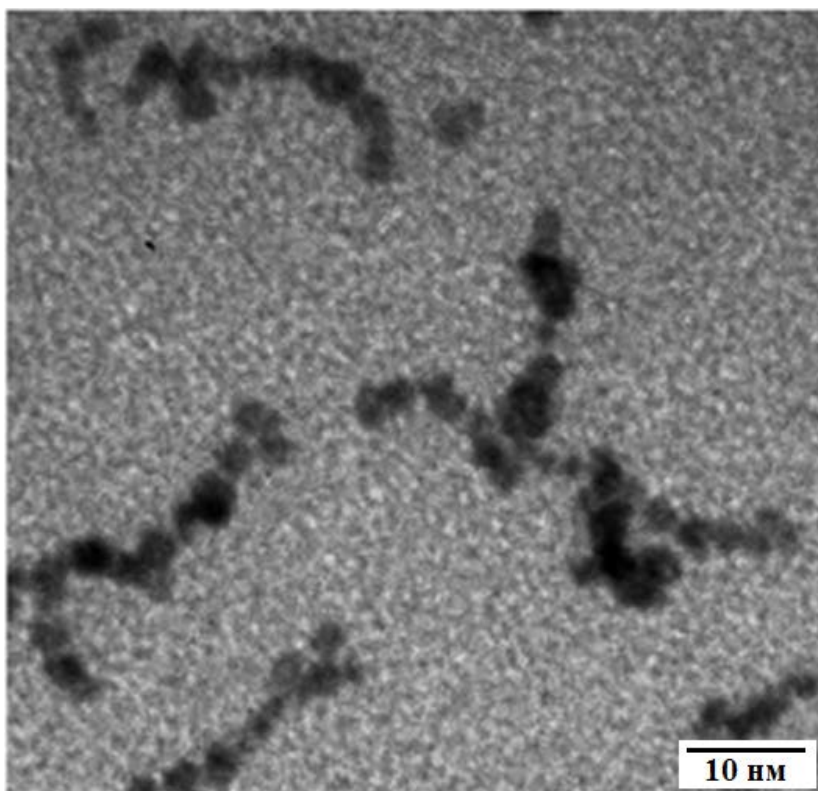


Рисунок 27 - Электронно-микроскопический снимок композиционного PbS/ПВП покрытия полученного жидкостным методом

### 3.2 Формирование квантовых точек сульфида цинка

Материалы, содержащие квантовые точки (КТ) сульфида цинка (ZnS), перспективны в качестве люминофоров для создания современных дисплеев и для различных применений в фотонике. Поэтому спектральные и люминесцентные свойства этих материалов являются объектом интенсивных исследований [9,13,53,54,56,62].

На рис. 28 представлены спектры поглощения золей с различным содержанием сульфида цинка в диапазоне 275 - 800 нм. Исходные растворы в этом спектральном диапазоне прозрачны, поэтому наблюдаемое в спектрах поглощение света в УФ области связано с формированием в растворах коллоидных частиц ZnS. Из рисунка видно, что увеличение содержания в растворе ZnS приводит к монотонному сдвигу края поглощения в длинноволновую часть спектра. Наблюдаемые изменения связаны с изменением размеров нанокристаллов и соответственным изменением ширины запрещенной зоны материала.

Для расчета ширины запрещенной зоны в синтезированных полупроводниковых наночастицах можно использовать уравнение Таука [63], которое для ZnS (прямозонный полупроводник) может быть записано в виде:

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (8)$$

где  $h\nu$  – энергия фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,

$A$  – постоянная,  $\alpha$ - коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  позволяет определить  $E_g$  в синтезированных материалах.

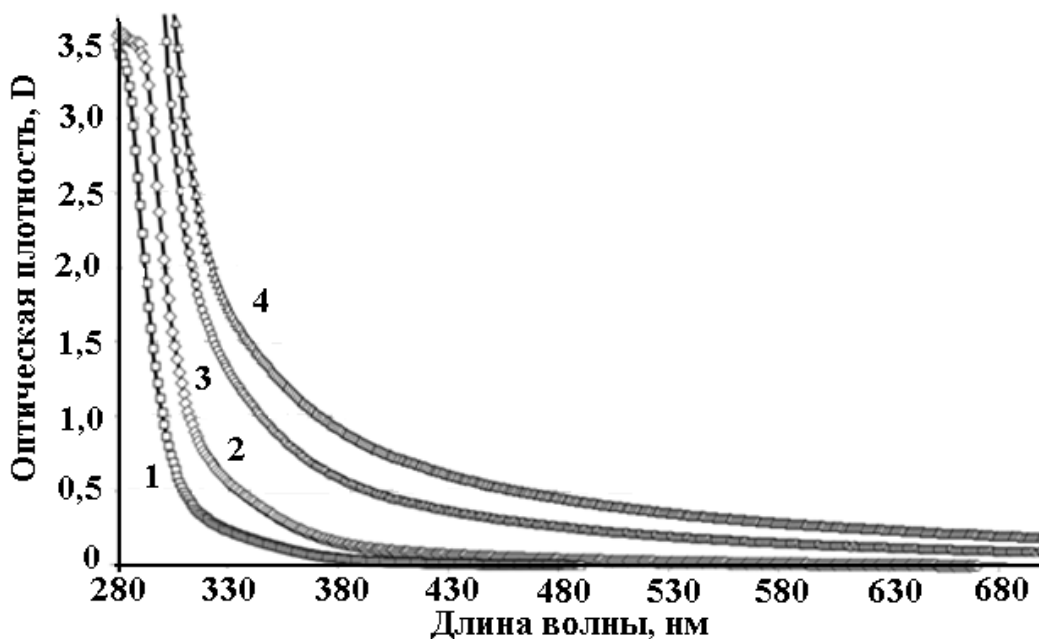


Рисунок 28 - Влияние содержания наночастиц ZnS на спектры светоослабления золей. Содержание ZnS в золях:  $2,8 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 1);  $5,5 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 2);  $8,1 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 3);  $1,1 \cdot 10^{-2}$  М (кривая 4)

Эффективная ширина запрещенной зоны наночастицы полупроводника  $E_g^n$ , в соответствии с [9,64], связана с радиусом наночастицы уравнением:

$$E_g^n = E_g^{bulk} + [\hbar^2 \pi^2 (1/m_e^o + 1/m_h^o)] / 2R^2 - 1,8e^2 / 4\pi\epsilon R, \quad (9)$$

где  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны макроскопического кристалла,  $R$  – радиус наночастицы;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m_e^o$  и  $m_h^o$  – эффективные массы электрона и дырки, соответственно;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость макроскопического материала. Значение  $E_g^{bulk}$  для сульфида цинка при комнатной температуре составляет 3,6 эВ [65].

Для наночастиц сульфида цинка на основании значения ширины запрещенной зоны  $E_g^n$  их радиус  $R$  может быть рассчитан по уравнению [53,66]:

$$R = (0,62 - 5,8\sqrt{E_g^n - 3,49}) / (3,50 - E_g^n). \quad (10)$$

Возрастание общего содержания ZnS в золе приводит к увеличению размеров нанокристаллов.

На рис. 29 приведены спектры поглощения золей с одинаковым содержанием сульфида цинка, но с различной концентрацией ПВП. Видно, что уменьшение содержания ПВП слабо сдвигает край поглощения в длинноволновую часть спектра. Наблюдаемая тенденция изменения спектральных свойств золей и размеров нанокристаллов соответствует



результатам комплексного исследования порошкообразных материалов, полученных осаждением из золь ZnS, стабилизированных низкомолекулярным ( $M_s = 40000$ ) ПВП [62].

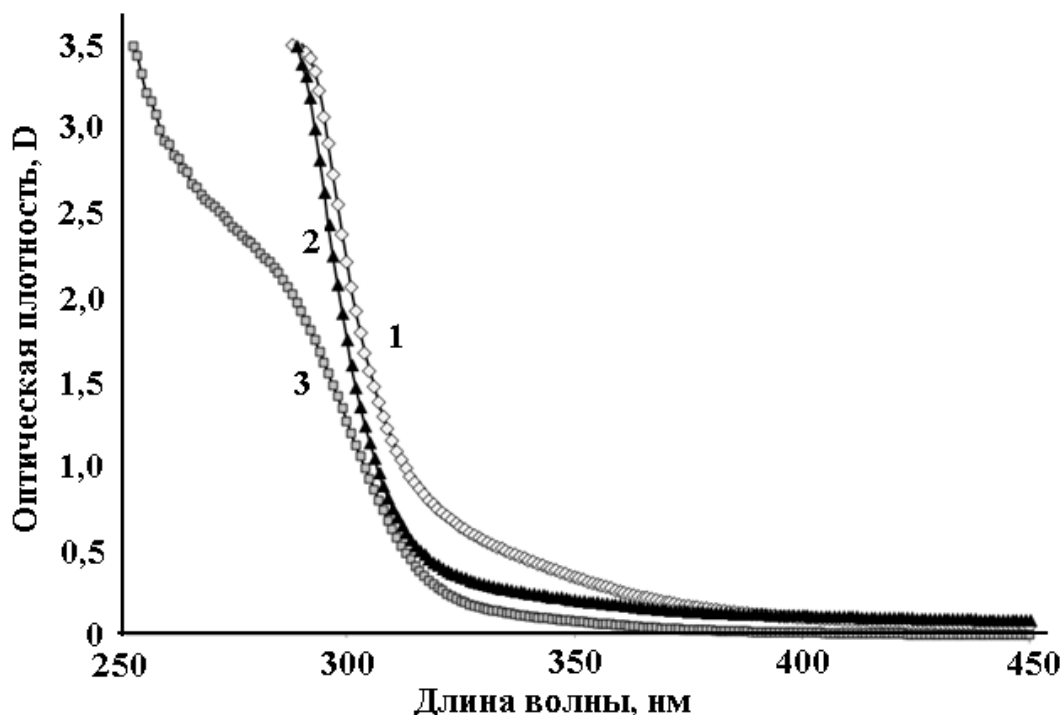


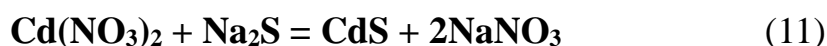
Рисунок 29 - Спектры поглощения свежеприготовленных золь с различным мольным отношением  $k = [ZnS]/[PVP]$ :  $1,1 \cdot 10^3$  (кривая 1);  $5,6 \cdot 10^2$  (кривая 2) и  $8,2 \cdot 10^2$  (кривая 3)

### 3.3 Формирование квантовых точек CdS/ZnS

Квантовые точки (КТ) сульфида кадмия рассматриваются в качестве перспективного материала для использования в фотонике, медицине, солнечной энергетике [67 - 70]. Жидкостные коллоидно-химические методы являются одними из широко используемых методов синтеза КТ CdS [69,70].

В [8,71] было показано, что эффективным методом повышения стабильности и люминесцентных свойств квантовых точек CdS является осаждение на их поверхность тонких ZnS покрытий.

При синтезе квантовых точек в полярных растворителях может быть использована, как и в случае синтеза наночастиц сульфидов свинца и цинка, химическая реакция между растворимой солью кадмия и сульфидом щелочного металла. В качестве примера можно привести химическую реакцию между растворами нитрата кадмия и сульфида натрия в присутствии стабилизатора:



Для формирования тонкого ZnS покрытия на поверхности частиц сульфида кадмия может быть использована химическая реакция между нитратом цинка и сульфидом натрия.

На рис. 30 представлена технологическая схема получения стабилизированных золь CdS/ZnS, описанная в [56]. На первом этапе синтеза происходит смешение водного раствора нитрата кадмия и раствора поливинилпирролидона в пропанол-2. К полученному в результате тщательного перемешивания прозрачному раствору по каплям добавляют предварительно изготовленный разбавленный водный раствор сульфида натрия. В результате добавления раствора сульфида натрия в присутствии ПВП происходит образование наночастиц CdS и полученный раствор окрашивается в желтый цвет. Затем к полученному раствору медленно добавляется раствор нитрата цинка, что позволяет сформировать на поверхности наночастиц сульфида кадмия тонкое покрытие из сульфида цинка.

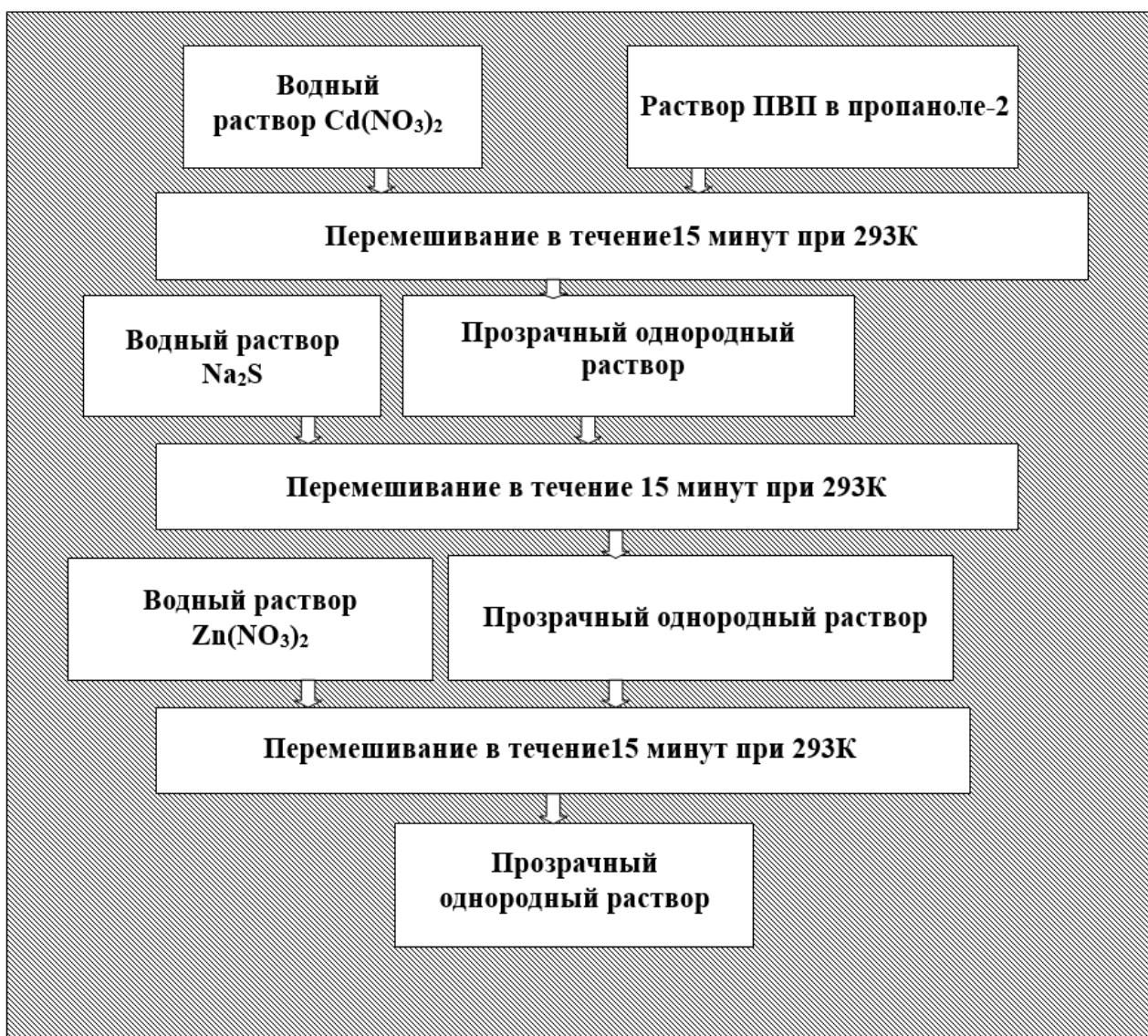


Рисунок 30 - Технологическая схема получения золь CdS/ZnS, стабилизированных поливинилпирролидоном

На рис. 31 приведена иллюстративная схема структуры золь CdS/ZnS, стабилизированного ПВП. При использовании технологической схемы, изображенной на рис.30, на первой стадии процесса ионы кадмия,

взаимодействуя с сульфидными анионами, образуют частицы CdS. Последующее введение в раствор соли цинка может приводить к формированию как поверхностного покрытия на уже сформированных наночастицах сульфида кадмия и играющих роль центров кристаллизации, так и отдельных наночастиц сульфида цинка.

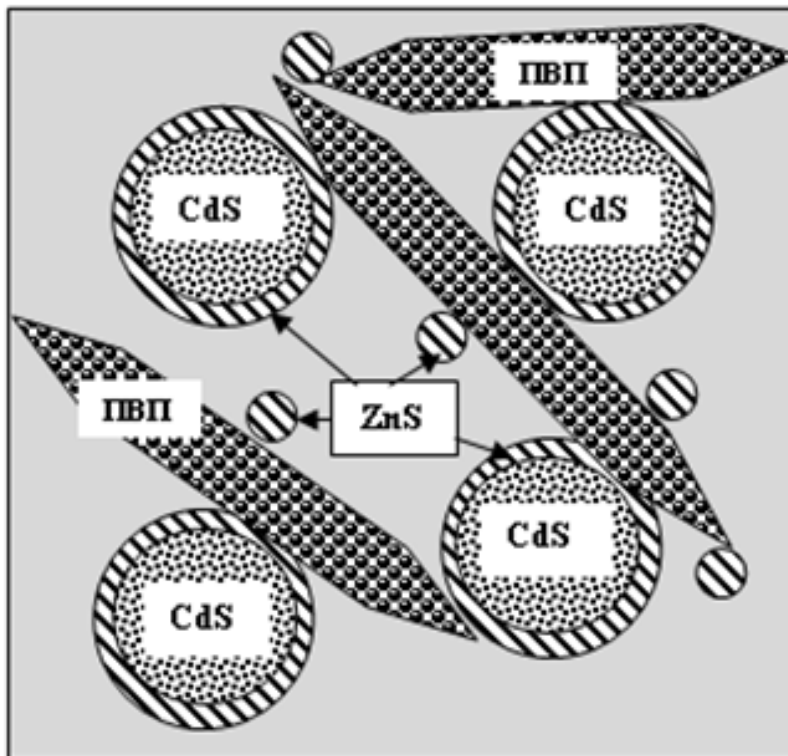


Рисунок 31- Схема, иллюстрирующая структуру материала, содержащего квантовые точки CdS/ZnS

На рис. 32 приведены спектры поглощения золя CdS/ZnS, содержащего  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л CdS и  $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л ПВП. Приведенная форма спектров является характерной для зольей, содержащих наночастицы CdS [55,56,72]. При выдержке при комнатной температуре синтезированных зольей в них протекают процессы эволюции наночастиц, приводящие к увеличению прозрачности материала в ближней УФ области спектра.

Хорошо известно, что наночастицы сульфида кадмия обладают высокими нелинейно-оптическими свойствами [73]. Рис. 33 иллюстрирует оптическое ограничение мощного лазерного излучения ( $\lambda = 532$  нм) зольем, содержащим квантовые точки CdS/ZnS (содержание CdS  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М), стабилизированные высокомолекулярным ПВП. При небольших концентрациях квантовых точек нелинейно-оптическое поглощение лазерного излучения ( $\lambda = 532$  нм) линейно зависит от концентрации наночастиц CdS/ZnS. Многочисленными исследованиями установлено, что с учетом объемного содержания полупроводниковых наночастиц в композиционных материалах, нелинейно-оптические характеристики наночастиц существенно превосходят

характеристики традиционных макроскопических полупроводниковых материалов.

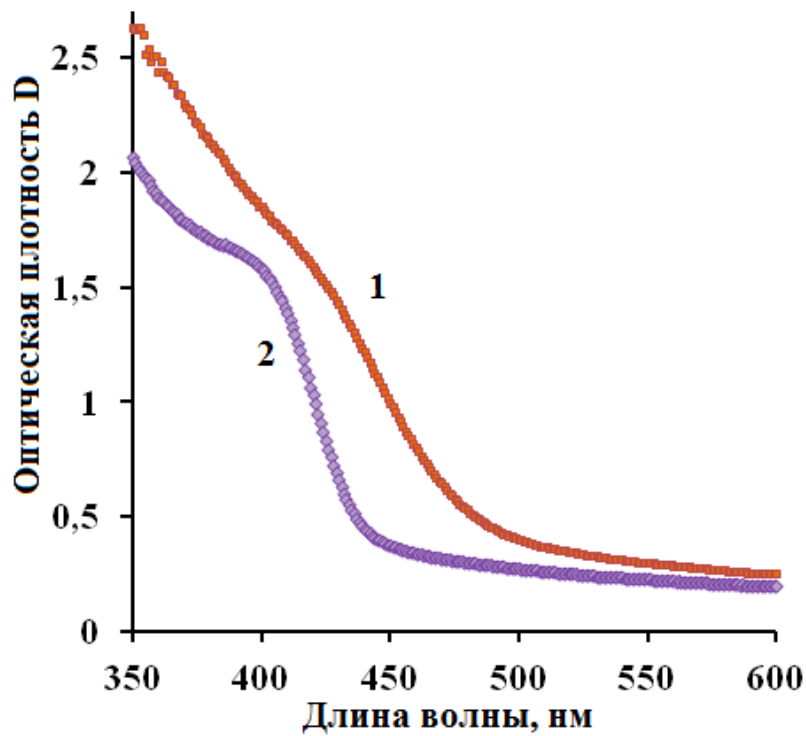


Рисунок 32 - Спектры поглощения золя CdS/ZnS. Продолжительность выдержки при комнатной температуре 2 часа (кривая 1) и 26 часов (кривая 2)

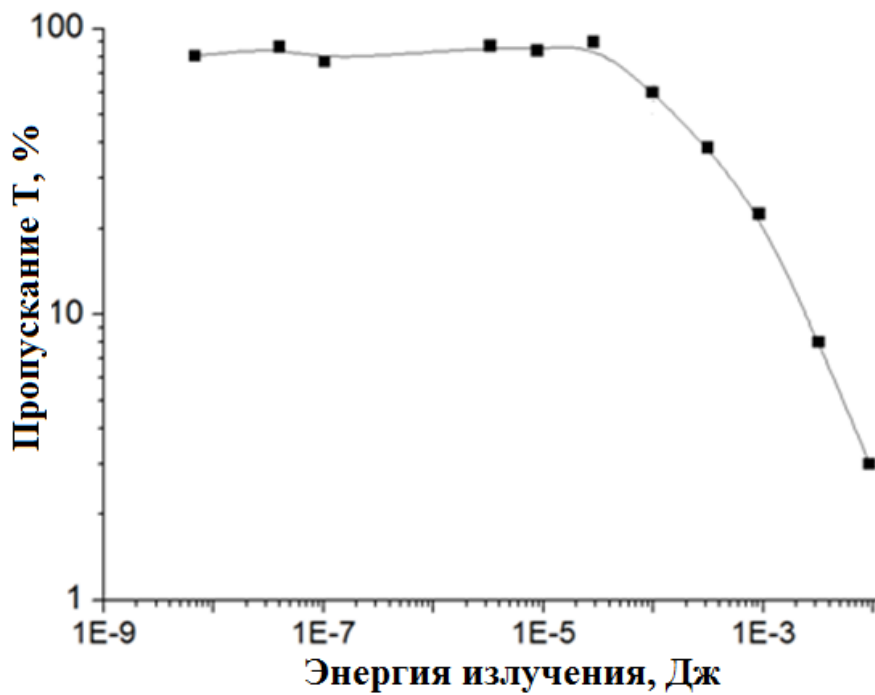


Рисунок 33 - Оптическое ограничение мощного лазерного излучения ( $\lambda = 532$  нм) золем, содержащим квантовые точки CdS/ZnS (содержание CdS  $8,4 \cdot 10^{-3}$  М), стабилизированные ПВП

Полученные к настоящему времени различными исследователями экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что жидкостные методы синтеза позволяют сформировать композиционные оптические наноматериалы, содержащие различные халькогенидные наночастицы (PbS; ZnS; CdS; CdS/ZnS). Сформированные наночастицы характеризуются увеличенной, по сравнению с традиционными объемными материалами, шириной запрещенной зоны, более высокими нелинейно-оптическими и люминесцентными характеристиками.

## 4. Органические стабилизирующие компоненты

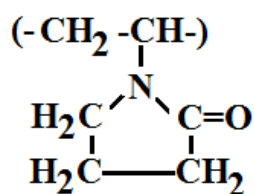
Органические соединения и полимеры, присутствующие в жидкой реакционной смеси в процессе синтеза, играют важную стабилизирующую роль, обеспечивая получение наноразмерных частиц и препятствуя их укрупнению и образованию агрегатов. Такими соединениями являются поливинилацетат [59], поливинилпирролидон (ПВП) [51,52,54,56,60], поливиниловый спирт [55], триоктилфосфиноксид (ТОРО), олеиновая и стеариновая кислоты, олеиламин, додекантиол [74] и другие.

В качестве примера можно рассмотреть стабилизацию полупроводниковых квантовых точек поливинилпирролидоном. Этот водорастворимый полимер широко используется для стабилизации суспензий квантовых точек различного химического состава: PbS [51,52,60], ZnS [13,54], ZnO [75], CdS [14,56], CdSe [76].

По внешнему виду ПВП представляет собой легкий, бесцветный, слабо гигроскопический порошок, не имеющий запаха. Поливинилпирролидон (ПВП) представляет собой нетоксичный органический полимер, хорошо растворимый в воде, низших спиртах, глицерине, ацетоне, циклогексаноне, диметилформамиде и хлорированных углеводородах. Водные растворы ПВП обладают слабокислой реакцией (pH~5) [77].

Этот полимер выпускается промышленностью в виде материалов с определенным средним молекулярным весом  $M_s$ , величина которого в различных коммерческих продуктах варьируется в широких пределах ( $M_s = 10000 - 1300000$ ). Некоторые свойства ПВП существенно зависят от молекулярного веса полимера, что необходимо учитывать при использовании этого материала.

ПВП имеет структурную формулу:



Наличие в структуре полимера гетероциклических пирролидольных групп определяет его способность вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с другими молекулами, образовывать полимерно-солевые комплексы [78] и комплексы с ионами металлов [66,79].

На рис. 34 приведена схема, предложенная в [72] и иллюстрирующая стабилизацию нанокристаллов сульфида кадмия в коллоидном растворе (золе). Экспериментальные данные [72] свидетельствуют о том, что карбонильные группы  $\text{C}=\text{O}$  поливинилпирролидона способны активно взаимодействовать с поверхностью наночастиц. При этом при нахождении стабилизированной частицы в коллоидном растворе молекулы ПВП взаимодействуют также с молекулами растворителя. При испарении растворителя и формировании

органонеорганического композита CdS/ПВП, как и в процессе стабилизации наночастиц, происходит изменение их электронной структуры, что находит свое выражение в существенном изменении спектрально-люминесцентных свойств материала [72].

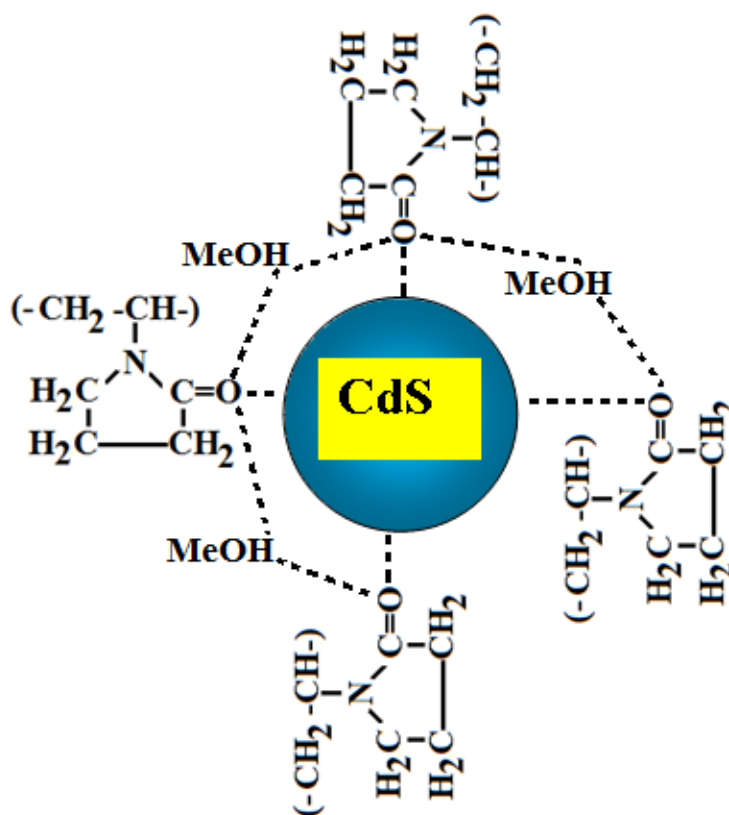


Рисунок 34 - Схема, предложенная в [72] и иллюстрирующая стабилизацию ПВП нанокристаллов CdS в коллоидном растворе (золе). Штриховые линии отражают взаимодействие молекул ПВП с поверхностью наночастицы и молекулами растворителя (MeOH)

Аналогичная схема стабилизации поливинилпирролидоном нанокристаллов ZnS рассматривалась в [80]. На основании результатов исследования спектрально-люминесцентных свойств наночастиц в этой работе был сделан вывод о возможности переноса энергии между наночастицами и хемисорбированными молекулами поливинилпирролидона, что позволяло существенно увеличить люминесцентные характеристики материала.

#### 4.1 Влияние структуры органического стабилизатора на свойства оптических наноматериалов

Существенное влияние на структуру коллоидных материалов, стабилизированных ПВП, оказывает молекулярный вес этого полимера. На рис. 35 представлена схема структуры коллоидного материала, построенная на основании данных просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) [81] и иллюстрирующая влияние молекулярного веса стабилизирующих добавок ПВП на структуру золь, содержащих наночастицы золота размером 7 нм. Из

приведенной схемы видно, что в присутствии высокомолекулярного ПВП на поверхности наночастиц формируется относительно толстое полимерное покрытие, препятствующее дальнейшему росту или агрегации наночастиц золота (рис. 35а). При использовании низкомолекулярного ПВП (рис. 35в) размер молекул полимерного стабилизатора значительно меньше и на поверхности наночастиц формируется относительно тонкое покрытие. Это приводит к агрегации наночастиц.

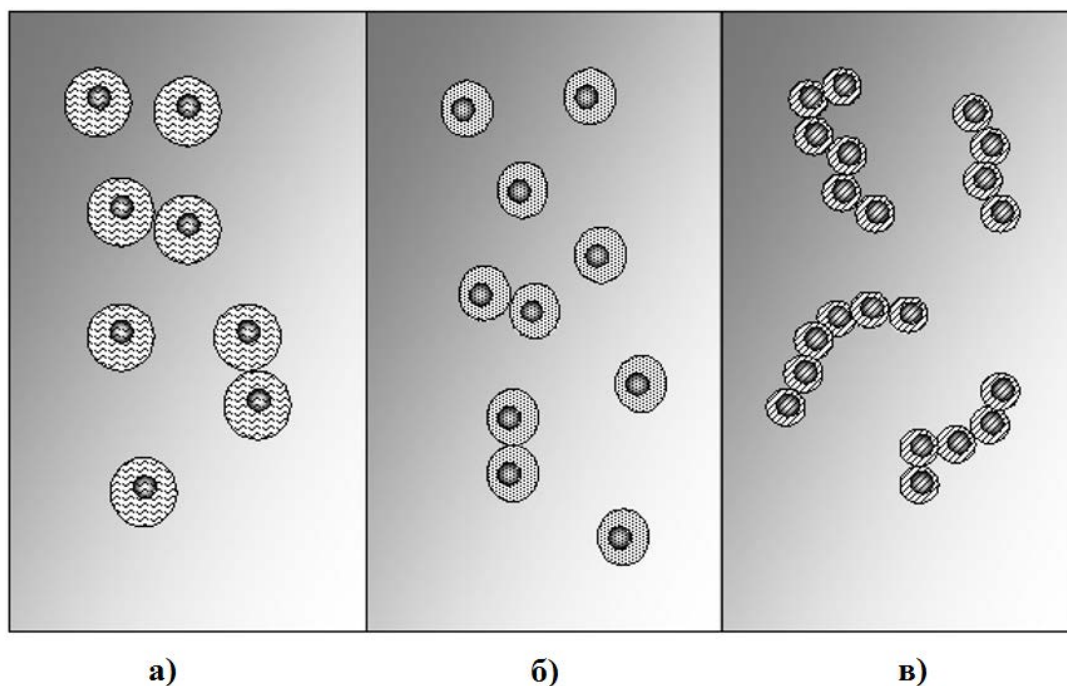


Рисунок 35 - Схема структуры коллоидного материала, построенная на основании данных просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) [81] и иллюстрирующая влияние молекулярного веса ПВП на структуру зольей, содержащих наночастицы золота размером 7 нм. Молекулярный вес ПВП  $M_s = 40000$  (а);  $10000$  (б);  $3500$  (в)

Необходимо отметить, что добавки ПВП используются в золь-гель технологии различных по химическому составу и структуре материалов. В [82,83] было показано, что их использование позволяет избежать растрескивания толстых золь-гель оксидных керамических пленок.

На рис. 36 представлены фотографии зольей квантовых точек PbS (содержание  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М), стабилизированных ПВП с различным молекулярным весом. Оба золья в качестве жидкой фазы включают смесь пропанола-2 и воды и имеют одинаковый химический состав.

Приведенная фотография иллюстрирует различия в стабилизирующей способности полимеров, имеющих идентичный состав и структуру и различающихся размером молекул. Золь, стабилизированный низкомолекулярным ПВП (левая кювета на рис. 36) характеризуется низкой вязкостью, однородностью и устойчивостью.

Использование высокомолекулярного ПВП позволяет получить прозрачный вязкий золь, обладающий высокой временной стабильностью (правая кювета на рис. 36).





Рисунок 36 - Фотографии зольей PbS, стабилизированных низкомолекулярным ПВП ( $M_s = 10000$ ) (левая кювета) и высокомолекулярным ПВП ( $M_s = 1300000$ )

Длинные цепи молекул высокомолекулярного ПВП разделяют наночастицы гораздо более эффективно, чем молекулы низкомолекулярного полимера, и это препятствует образованию крупных неоднородностей в золе. Также хорошо известно, что вязкость растворов полимеров (и кинетическая устойчивость коллоидных растворов к седиментации) значительно возрастают при увеличении размера молекул полимера [21]. Поэтому использование высокомолекулярного ПВП способствует стабилизации квантовых точек в золях.

Влияние размера молекул полимерных стабилизаторов проявляется и при формировании из жидких растворов композиционных покрытий. На рис. 37 представлены данные о морфологии поверхностей композиционных PbS/PVP покрытий, сформированных на поверхности стекла. Сопоставление этих фотографий ясно показывает, что покрытие на основе высокомолекулярного ПВП является значительно более однородным. В структуре покрытия на основе низкомолекулярного ПВП наблюдаются крупные неоднородности.

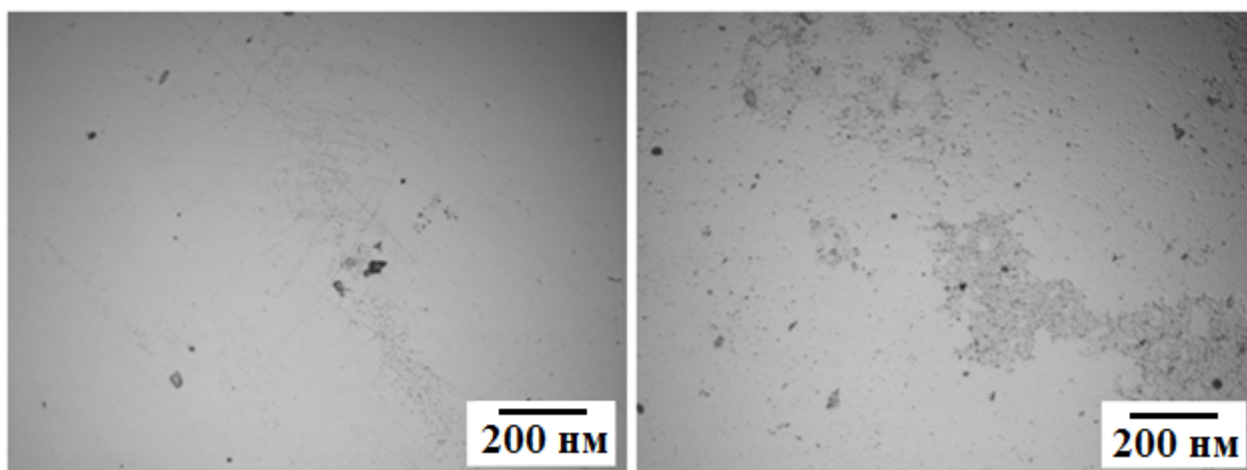


Рисунок 37- Морфология поверхности композиционных покрытий, содержащих квантовые точки сульфида свинца и высокомолекулярный ПВП (а) или низкомолекулярный ПВП (б)

## 5. Применение полимерно-солевого метода для формирования прозрачных оксидных покрытий на стеклах

Полимерно-солевой метод основан на использовании в качестве пленкообразующих композиций растворов неорганических веществ (например, солей металлов) и растворимых органических полимеров. Этот метод позволяет сформировать на поверхности подложки высокооднородные одно- и многокомпонентные покрытия, состоящие из оксидных наночастиц [75,84-86].

Прозрачные оксидные покрытия находят широкое практическое применение в качестве защитных, отражающих, фотокаталитических, электропроводящих и энергосберегающих материалов.

Существенным отличием жидкостного способа с использованием водорастворимых полимеров от золь-гель методов получения покрытий является отсутствие стадии образования коллоидного раствора. Это позволяет предотвратить образование в пленкообразующем растворе агрегатов коллоидных частиц и увеличить однородность покрытий. Дополнительным достоинством полимерно-солевого метода является высокая стабильность пленкообразующих растворов и неизменность их свойств при длительном хранении.

После нанесения пленкообразующего раствора и сушки, на поверхности подложки формируется тонкое однородное композиционное покрытие, состоящее из полимера и плотноупакованных частиц соли, имеющих размер 10 – 15 нм [84]. На рис. 38 приведены электронно-микроскопический снимок поверхности композиционного  $Mg(NO_3)_2$ /ПВП покрытия (рис. 38а) и дифрактограмма этого покрытия (рис. 38б).

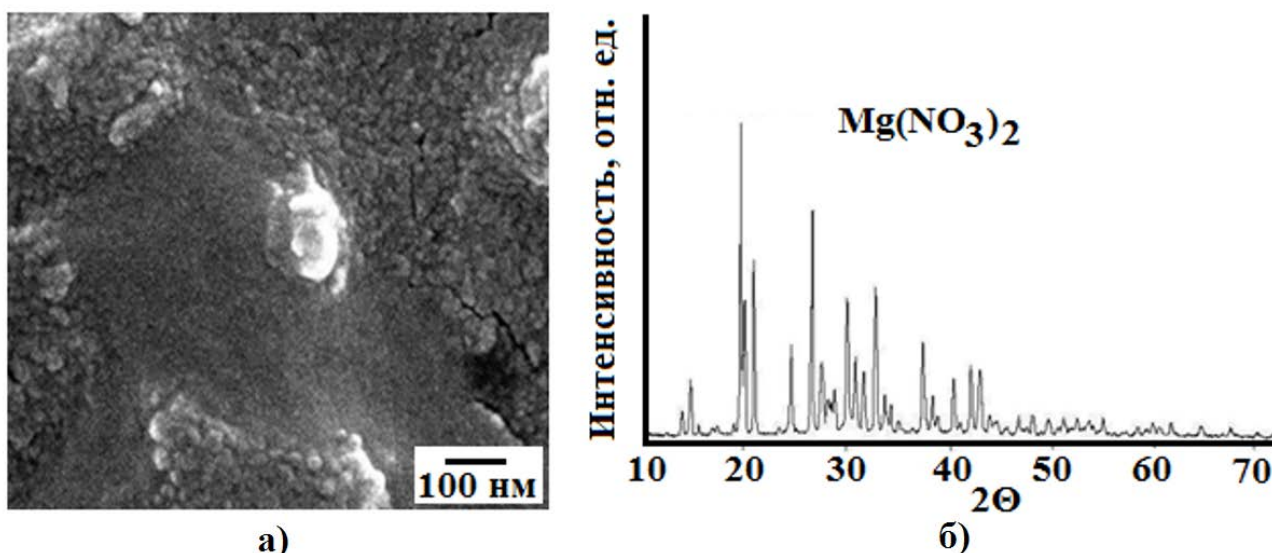


Рисунок 38 - а) Электронно-микроскопический снимок композиционного  $Mg(NO_3)_2$ /ПВП покрытия на поверхности стекла. б) Дифрактограмма композиционного  $Mg(NO_3)_2$ /ПВП покрытия

При последующей термообработке происходит полное разложение солей металлов и полимера и удаление газообразных остатков.

В качестве неорганических компонентов часто используются растворимые и термически разлагаемые соли, например, нитраты, сульфаты или ацетаты. При выборе конкретного неорганического соединения необходимо учитывать термические свойства подложки.

На рис. 39 в качестве примера представлена схема технологического процесса формирования смешанных оксидных ZnO-MgO покрытий на стеклах жидкостным полимерно-солевым методом.

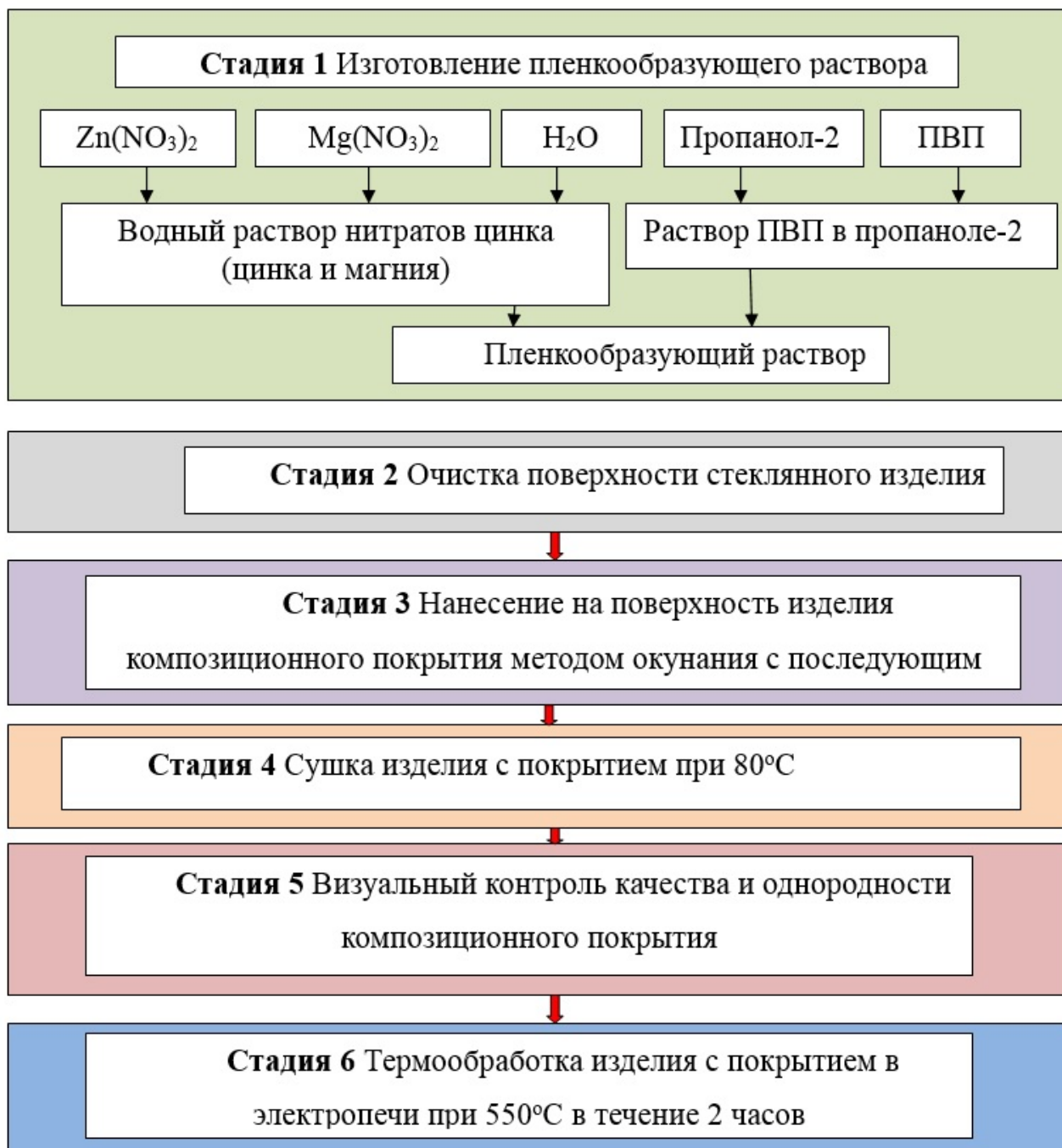


Рисунок 39 - Схема технологического процесса формирования оксидных ZnO-MgO покрытий на стеклах жидкостным полимерно-солевым методом

На первом этапе технологического процесса осуществляется изготовление пленкообразующего раствора. Навески нитратов магния и цинка растворяются в заданном количестве дистиллированной воды при перемешивании при комнатной температуре. Навеска ПВП заданного веса при перемешивании растворяется в пропанол-2 или других растворителях (вода, этанол, диметилформамид). При выборе конкретного растворителя для полимера необходимо учитывать растворимость в нем используемых для синтеза покрытий неорганических соединений.

Полученные растворы солей и ПВП подвергаются смешению и гомогенизации при перемешивании. Сформированный таким образом пленкообразующий раствор представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с несколько увеличенной вязкостью.

Перед нанесением покрытия поверхность подложки подвергают очистке и обезжириванию путем протирки тканью или тампоном, смоченными спиртом.

Нанесение полимерно-солевых покрытий в рассматриваемой схеме осуществлено окунанием подложки в пленкообразующий раствор с последующим извлечением и сушкой при 80°C. Полученные высушенные композиционные покрытия подвергают визуальному контролю на наличие крупных неоднородностей и дефектов.

После визуального контроля оптические детали с полимерно-солевыми покрытиями помещаются в электропечь, где осуществляется их термообработка для разложения и удаления остатков органических соединений и солей. На этой стадии технологического процесса происходит прочное спекание образующегося оксидного покрытия с поверхностью изделия.

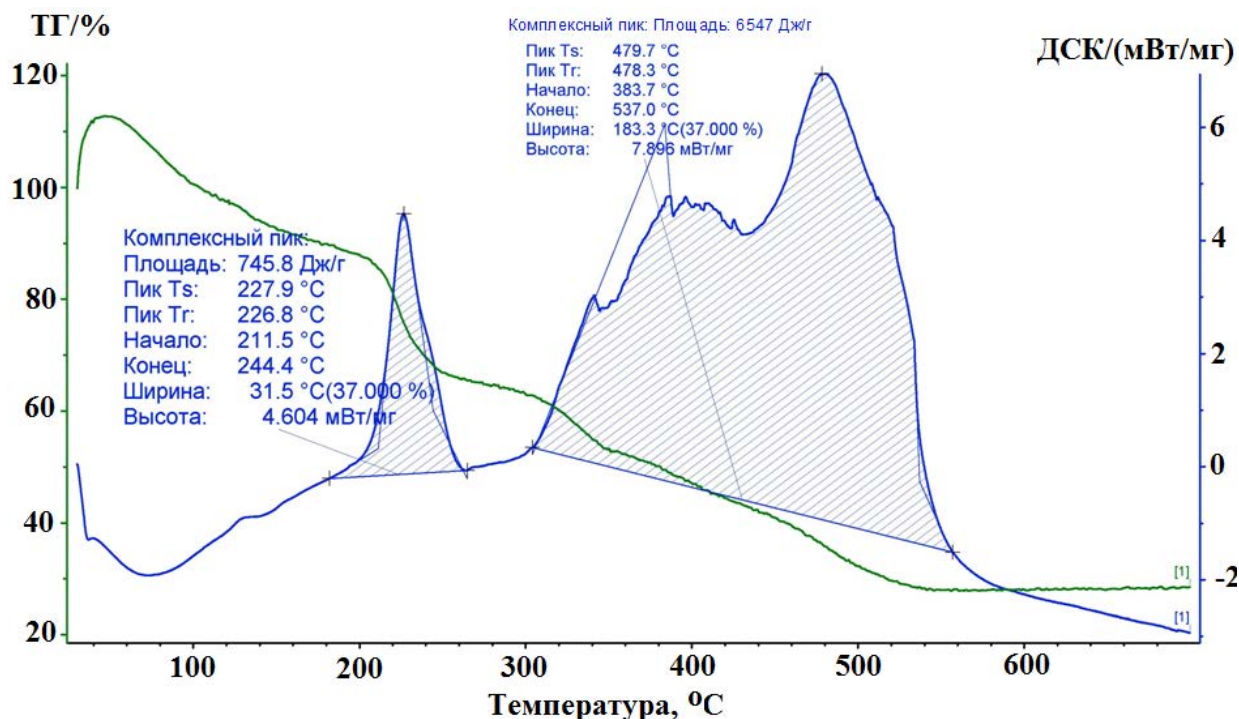


Рисунок 40 - Термическая эволюция композиционного  $Zn(NO_3)_2$ /ПВП покрытия по данным термогравитометрии (TG) (кривая 1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) (кривая 2)

Процессы эволюции материала покрытия находят свое отражение в экспериментальных данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC/TG). На рис. 40 приведены результаты исследования этим методом композиционного  $Zn(NO_3)_2$ /ПВП покрытия. В процессе эволюции можно выделить несколько экзотермических процессов, сопровождающихся потерями веса материала. Потери веса материала в относительно низкотемпературной области (20-200°C) связаны с удалением остаточной влаги. Экзотермический пик и соответствующую заметную потерю веса в области 220-250°C можно связать с началом процесса разложения ПВП [84]. Полное разложение ПВП и нитрата цинка соответствует потерям веса и соответствующему экзотермическому эффекту, наблюдаемому в температурном интервале 400-550°C.

При нагревании материала до температур 530-550°C происходит полное завершение процессов разложения исходных материалов и вес материала стабилизируется. Поэтому для получения оксидных покрытий, свободных от каких-либо остатков органических соединений или солей термообработка материалов покрытий должна осуществляться при температурах не менее 550°C.

На рис. 41 представлена дифрактограмма покрытия, сформированного из раствора, содержащего нитрат цинка и ПВП и подвергнутого термообработке при 550°C в течение 2 часов. Из рисунка видно, что отчетливо наблюдаются пики, характерные для кристаллов оксида цинка (JCPDS 79-0043). Какие-либо пики, характерные для других соединений на дифрактограмме отсутствуют. Это говорит о полном разложении композиционного  $Zn(NO_3)_2$ /ПВП покрытия и образовании оксидного ZnO покрытия.

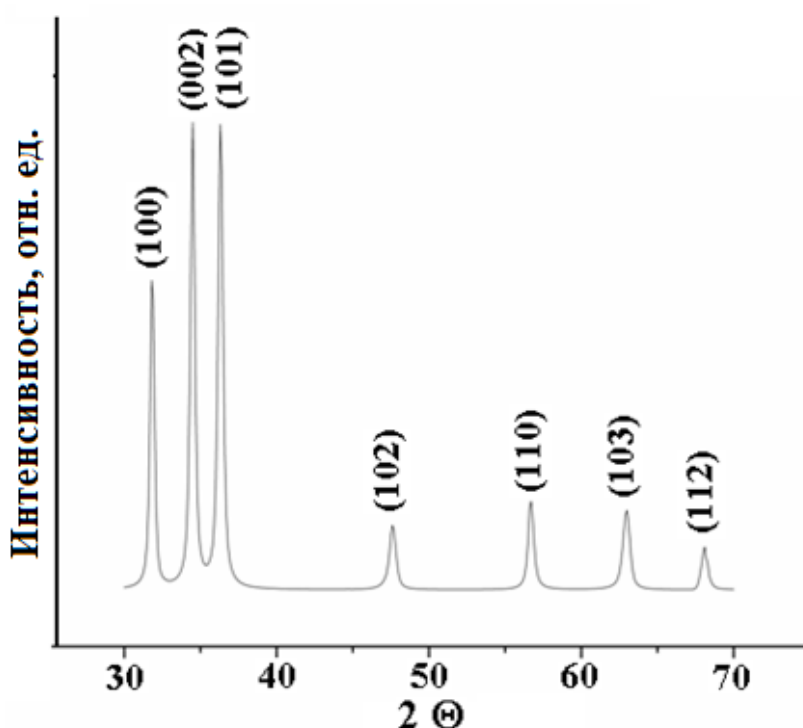


Рисунок 41 – Дифрактограмма ZnO покрытия, полученного полимерно-солевым методом на щелочносиликатном стекле



На рис. 42 представлены спектры пропускания исходного щелочносиликатного стекла (кривая 1) и стекла, на обе противоположные поверхности которого были нанесены покрытия из оксида цинка (кривая 2). Из рисунка видно, что нанесение покрытия лишь немного снижает прозрачность стекла в видимой части спектра. Пропускание стекла с покрытием из оксида цинка достигает в этой области спектра 90% и более.

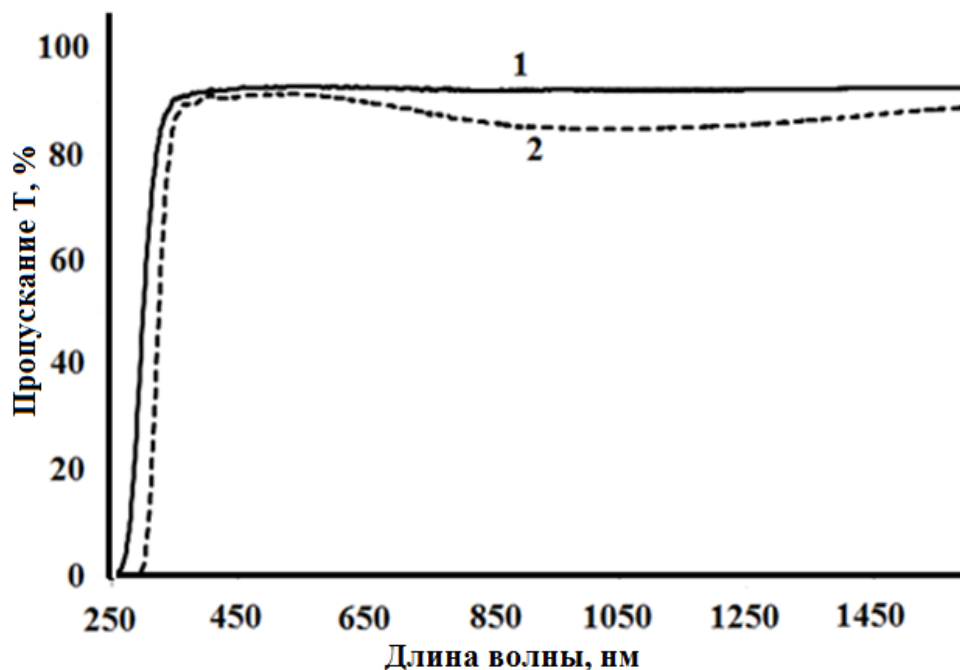


Рисунок 42 - Спектры пропускания исходного щелочносиликатного стекла (кривая 1) и стекла, на обе противоположные поверхности которого были нанесены покрытия из оксида цинка (кривая 2)

Наиболее заметно влияние покрытия сказывается на прозрачности образца в УФ области спектра, что неудивительно, так как макроскопический оксид цинка является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого составляет  $\sim 3,37$  эВ [72].

Экспериментально определенные коэффициенты поглощения материала покрытия в УФ области спектра можно использовать для расчета ширины запрещенной зоны в синтезированных ZnO наночастицах по уравнению (8).

На рис. 43 показан график  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для покрытия ZnO, сформированного полимерно-солевым методом.

Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  материалов ZnO покрытий, полученных полимерно-солевым методом, составляют 3,95-4,16 эВ [85]. Эти значения существенно превосходят значение ширины запрещенной зоны макроскопического оксида. Большие значения ширины запрещенной зоны в покрытиях могут быть связаны с малым размером составляющих покрытия наночастиц, а также небольшой степенью протекания процессов кристаллизации и метастабильностью структуры материалов.

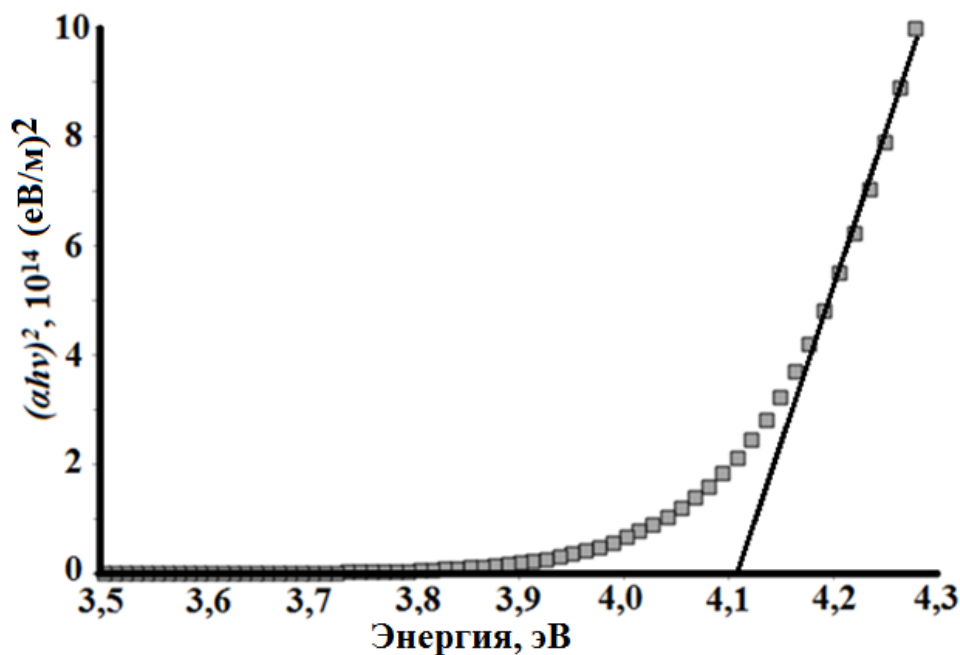


Рисунок 43 - Зависимость  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для ZnO покрытия, полученного полимерно-солевым методом

Исследования методом электронно-микроскопического анализа морфологии оксидных покрытий, сформированных полимерно-солевым методом, показало из высокую однородность. На рис. 44 представлен электронно-микроскопический снимок покрытия  $Y_2O_3:Eu$ , сформированного на поверхности стекла полимерно-солевым методом [88]. Из рисунка видно, что покрытие состоит из однородных по размеру (10 – 15 нм) наночастиц, равномерно и полностью покрывающих поверхность стекла.

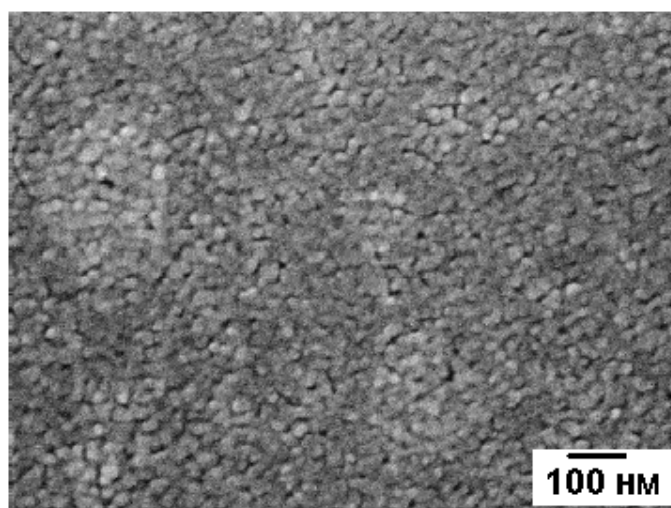


Рисунок 44 - Электронно-микроскопический снимок поверхности покрытия  $Y_2O_3:Eu$  на поверхности стекла

Толщина однослойных оксидных покрытий, полученных полимерно-солевым методом, составляет 50 – 250 нм. На рис. 45 приведено электронно-микроскопическое изображение среза однослойного оксидного ZnO-MgO покрытия на поверхности стекла. Видно, что это покрытие является

однородным по толщине, которая составляет ~ 200 нм. Для формирования покрытий большей толщины технологический процесс может быть реализован повторно.

Покрытия на основе оксида цинка, сформированные полимерно-солевым методом, демонстрируют высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства. Под действием УФ излучения при комнатной температуре эти покрытия способны выделять синглетный кислород, играющий активную роль в фотокаталитических и антибактериальных свойствах материалов.

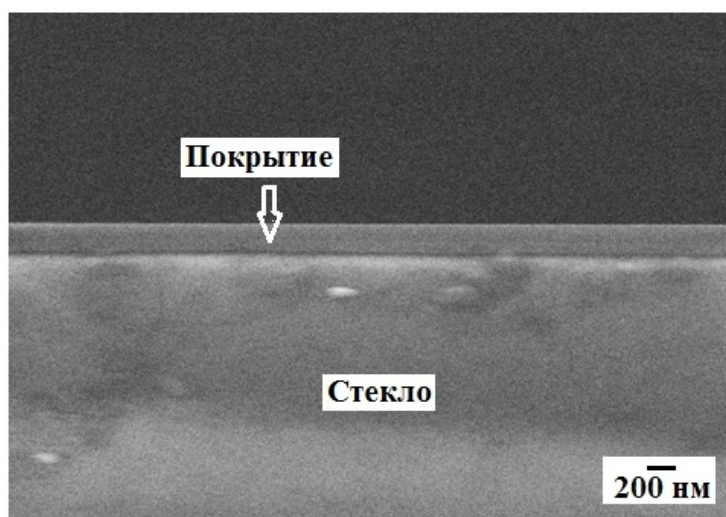


Рисунок 45 - Электронно-микроскопическое изображение среза однослойного оксидного ZnO-MgO покрытия на поверхности стекла

Спектры поглощения образцов стекла с тонкими (толщина ~ 150 нм) покрытиями различного химического состава, состоящими из оксидов цинка и церия, приведены на рис. 46. В видимой части спектра все образцы характеризуются высокой прозрачностью, что обусловлено малой толщиной покрытий и высокой их однородностью. Из рисунка видно, что увеличение содержания в покрытиях оксида цинка приводит к уменьшению прозрачности образцов в УФ области спектра. Во всех приведенных спектрах, за исключением образца с покрытием из чистого оксида церия, наблюдается полоса экситонного поглощения при  $\lambda = 370$  нм, характерная для ZnO [89].

На рис. 47 представлены спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 370$  нм) тонкого прозрачного покрытия на основе оксидов цинка и церия (ZnO 57 вес.%; CeO<sub>2</sub> 43 вес.%) на поверхности щелочносиликатного стекла. На этом рисунке стрелкой отмечена полоса люминесценции синглетного кислорода при  $\lambda = 1270$  нм (см. [46]). Наблюдаемая небольшая интенсивность этой полосы определяется малой толщиной покрытия.

На рис. 48 представлены дифрактограммы оксидных покрытий, полученных при термообработке образцов при 550°C в течение 2 часов. На приведенных дифрактограммах наблюдаются пики, характерные для оксидных ZnO и CeO<sub>2</sub> наночастиц. Приведенные дифрактограммы свидетельствуют о полном разложении нитратов металлов, исходно присутствовавших в пленкообразующих растворах.



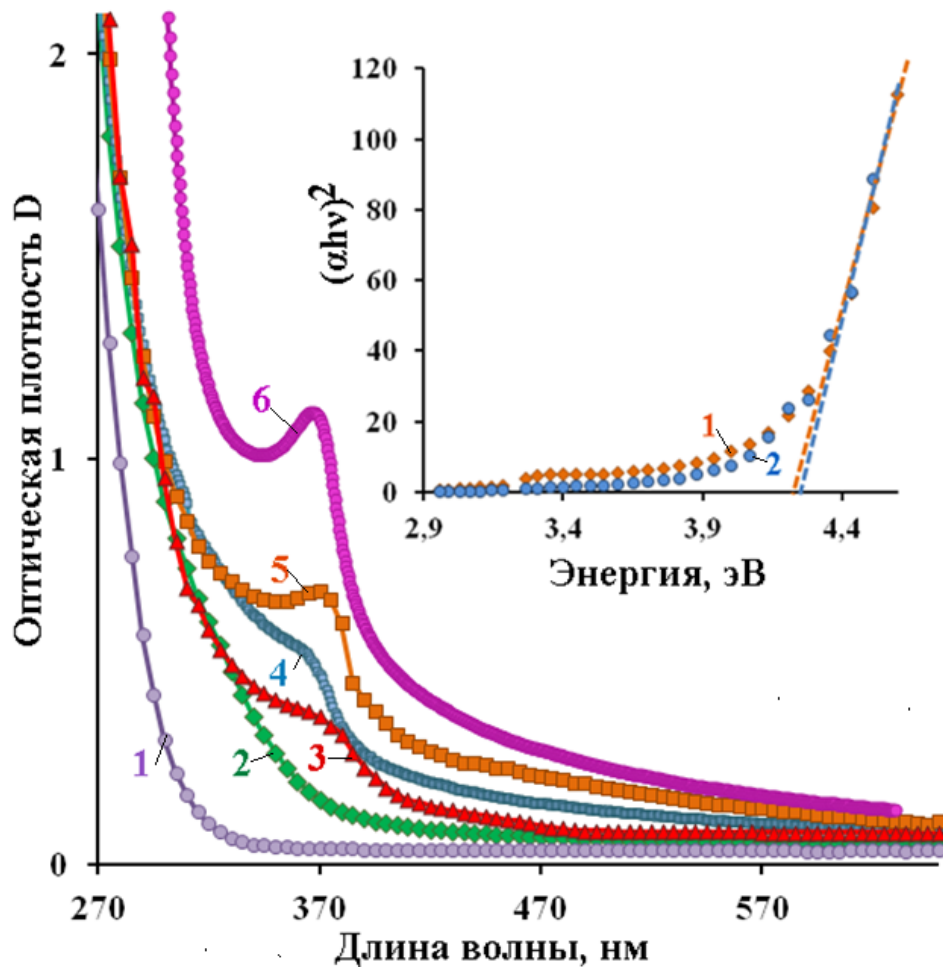


Рисунок 46 - Спектры поглощения исходного стекла (кривая 1) и стекло с покрытиями ZnO-CeO<sub>2</sub>. Содержание ZnO, вес. %: 0 (кривая 2); 57,4 (кривая 3); 81,8 (кривая 4); 90,7 (кривая 5); 100 (кривая 6). Врезка: зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  для покрытий, содержащих 90,7 вес. % ZnO (кривая 1); 57,4 вес. % ZnO (кривая 2)

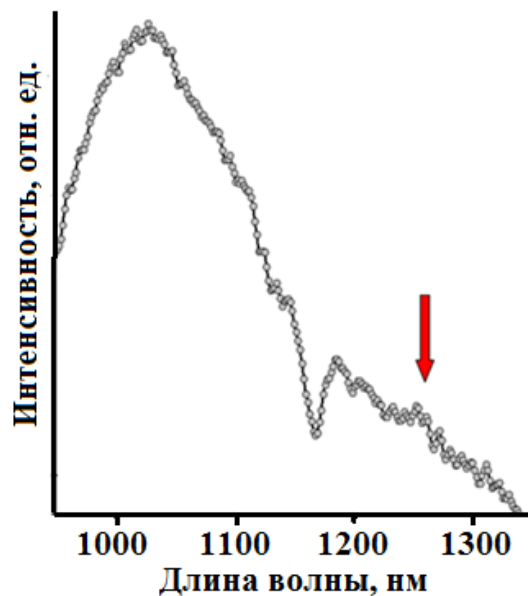


Рисунок 47 - Спектр фотолуминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 370 \text{ нм}$ ) тонкого прозрачного покрытия на основе оксидов цинка и церия (ZnO 57 вес.%; CeO<sub>2</sub> 43 вес.%) на поверхности щелочносиликатного стекла

Экспериментально установлено, что использование жидкостного полимерно-солевого метода позволяет сформировать тонкие прозрачные оксидные покрытия, характеризующиеся высокими бактерицидными свойствами. Фотография, приведенная на рис. 49 иллюстрирует высокую прозрачность и бактерицидные свойства смешанного ZnO - CeO<sub>2</sub> покрытия, нанесенного на поверхность стекла полимерно-солевым методом. На снимке изображен квадратный образец с покрытием, погруженным в чашку Петри с агаром, содержащим бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. Хорошо видимая черная рамка, обрамляющая образец, отражает границу зоны, в которой бактерицидным покрытием подавляется развитие бактерий.

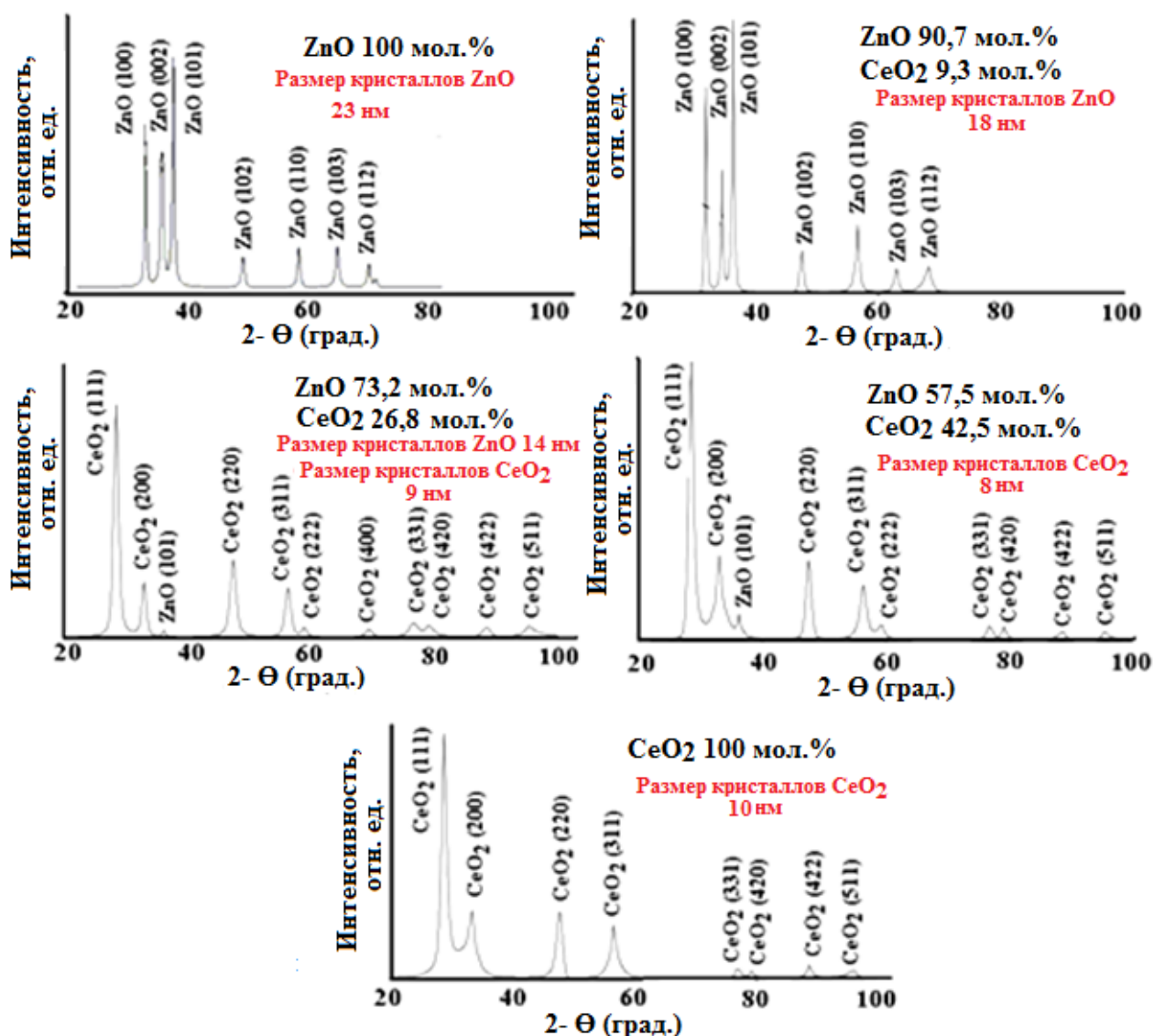


Рисунок 48 - Дифрактограммы оксидных покрытий, полученных при термообработке образцов при 550°C в течение 2 часов

На рис. 50 представлена диаграмма, иллюстрирующая влияние содержания ZnO в смешанных ZnO-CeO<sub>2</sub> покрытиях на их антибактериальную активность против бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. Приведенная диаграмма свидетельствует о том, что наибольшей бактерицидной активностью

характеризуются покрытия, содержащие 10-25 вес.%  $\text{CeO}_2$  и 75-90 вес.%  $\text{ZnO}$ .

Таким образом, приведенные в этом разделе данные свидетельствуют о перспективности применения жидкостного полимерно-солевого метода для формирования прозрачных оксидных покрытий различного назначения.



Рисунок 49 - Фотография, иллюстрирующая высокую прозрачность и бактерицидные свойства смешанного  $\text{ZnO-CeO}_2$  покрытия, нанесенного на поверхность стекла полимерно-солевым методом

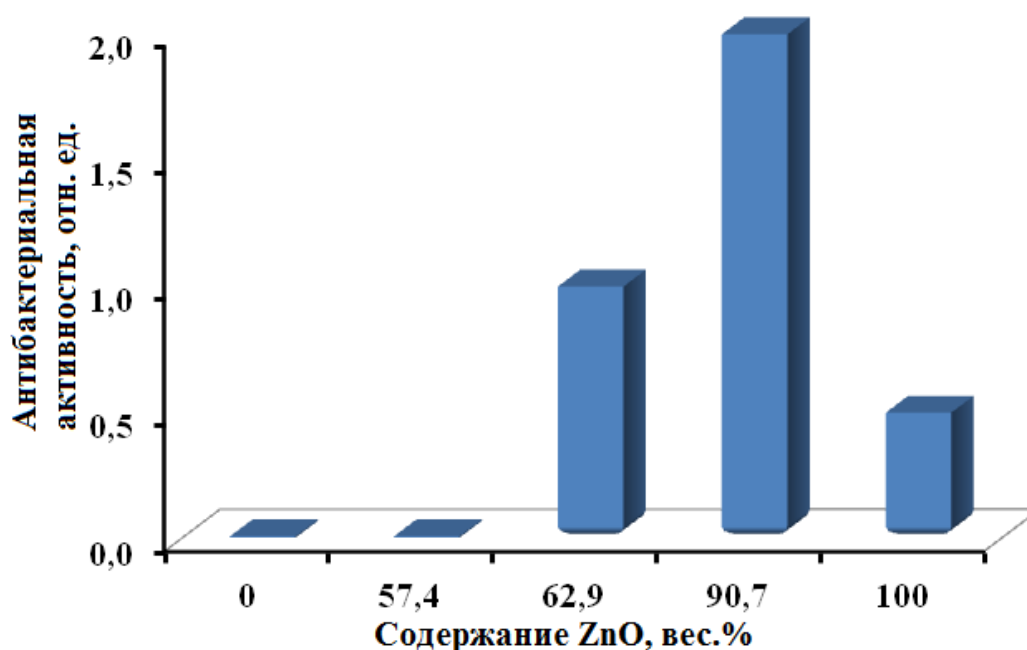


Рисунок 50 - Диаграмма, иллюстрирующая влияние содержания  $\text{ZnO}$  в смешанных  $\text{ZnO-CeO}_2$  покрытиях на их антибактериальную активность против бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P

## 6. Формирование защитных нанопокровтий на поверхности кристаллофосфоров

Слои кристаллофосфоров, используемые в различных люминесцентных лампах подвергаются в ходе эксплуатации воздействию потоков высокоэнергетичных частиц (ионы, электроны). Это приводит к деструкции и аморфизации поверхности частиц кристаллофосфоров и снижению их люминесцентных свойств.

В процессе эксплуатации ртутных люминесцентных ламп на внутренней поверхности стеклянных колб, а также на поверхности частиц кристаллофосфоров происходит необратимая адсорбция ртути. Это хорошо известное явление в значительной мере определяет снижение люминесцентных характеристик ламп и определяет срок их эксплуатации. Поэтому для защиты от бомбардировки частицами из зоны электрического разряда и предотвращения адсорбции ртути на внутреннюю поверхность стеклянной колбы и поверхность слоя кристаллофосфоров наносят различные тонкие неорганические покрытия.

Кроме того, некоторые типы кристаллофосфоров имеют высокие люминесцентные характеристики, но их стабильность невелика. Так, например, широко используемый смешанный алюминат бария и магния, активированный ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , характеризуется высокими люминесцентными свойствами. Однако в процессе термообработки, применяемой при изготовлении люминесцентных приборов, при взаимодействии с кислородом происходит окисление ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , приводящее к образованию ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и изменению люминесцентных свойств материала. Поэтому для предотвращения взаимодействия с кислородом на поверхность этого кристаллофосфора наносятся различные защитные покрытия [31,90].

К покрытиям, используемым для нанесения на поверхность кристаллофосфоров, предъявляется ряд требований:

- 1) Высокая прозрачность в спектральных областях возбуждения люминесценции и свечения кристаллофосфора.
- 2) Низкое отражение света в спектральном диапазоне возбуждения люминесценции.
- 3) Полное покрытие поверхности частиц кристаллофосфора и высокие защитные свойства материала покрытия.
- 4) Технологичность нанесения покрытий и невысокая стоимость исходных материалов для формирования покрытий.

Очевидно, что именно жидкостные методы формирования в наибольшей степени обеспечивают выполнение вышеперечисленных требований.

На рис. 51 приведена фотография плоской люминесцентной лампы. На внутреннюю поверхность стеклянной колбы и на поверхность многокомпонентного слоя кристаллофосфоров полимерно-солевым методом нанесено тонкое защитное покрытие из оксида иттрия.

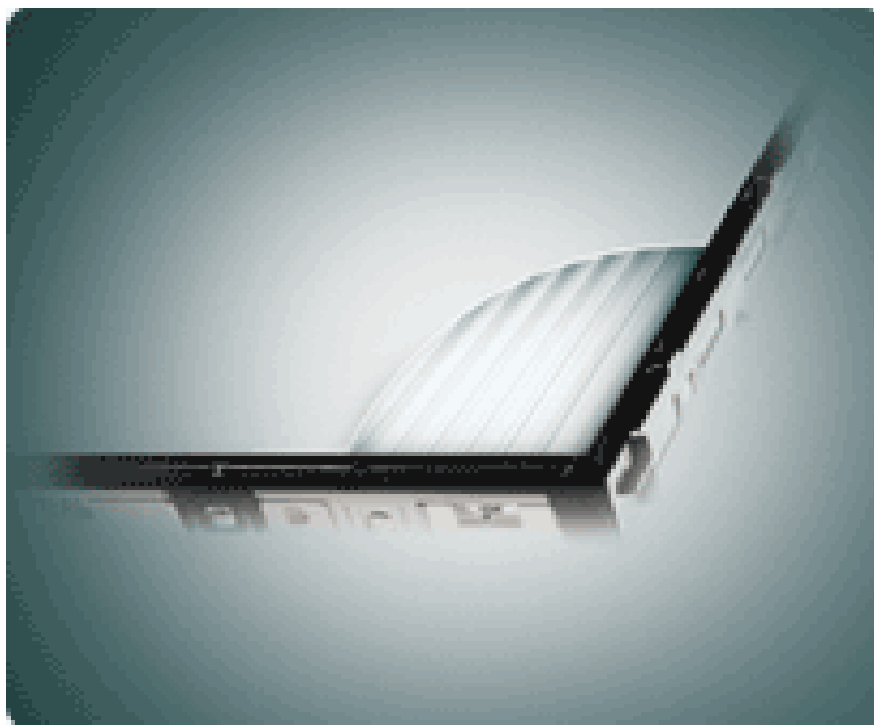


Рисунок 51 - Плоская люминесцентная лампа с  $Y_2O_3$  защитным слоем

На рис. 52 представлено электронно-микроскопическое изображение слоя кристаллофосфоров, на поверхность которых полимерно-солевым методом нанесено композиционное  $MgO-MgF_2$  покрытие. Из рисунка видно, что покрытие имеет малую толщину (менее 100 нм) и равномерно покрывает поверхность частиц кристаллофосфоров.

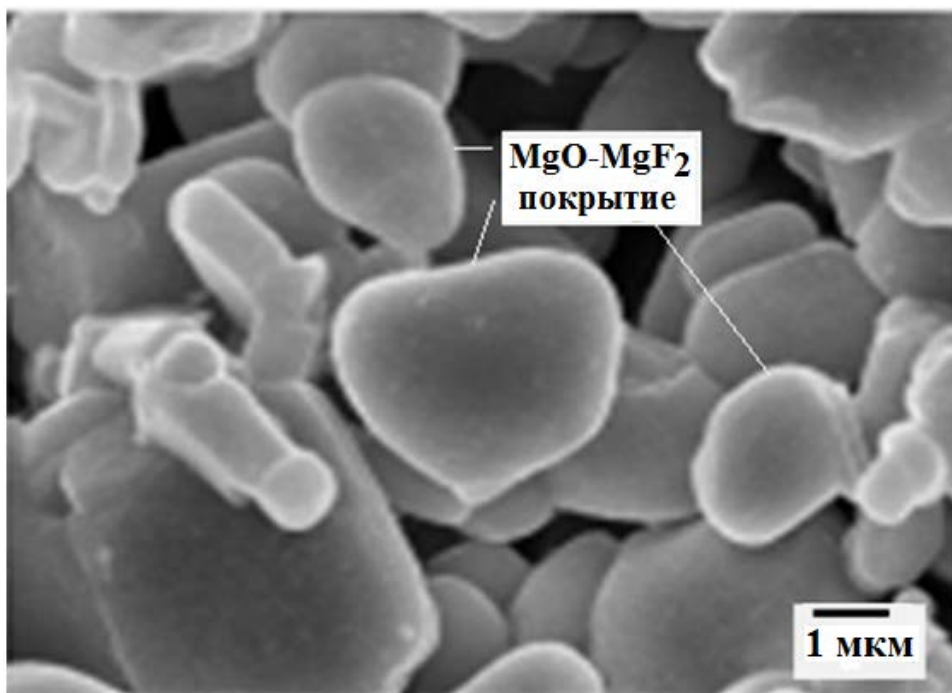


Рисунок 52 -Электронно-микроскопический снимок поверхности многокомпонентного слоя люминофоров с наноразмерным покрытием  $MgO$  (24 моль.%) +  $MgF_2$  (76 моль.%)

Одним из перспективных материалов для создания защитных покрытий, используемых в люминесцентных лампах, является оксид бора  $B_2O_3$ . Оксид бора является доступным и недорогим материалом, характеризующимся высокой прозрачностью в УФ и видимом спектральном диапазоне. Кроме того, оксид бора обладает существенно меньшим, по сравнению с частицами кристаллофосфора показателем преломления, что обуславливает отсутствие дополнительных потерь на отражение возбуждающей частицы кристаллофосфора УФ излучения. Учитывая, что в этих лампах слои кристаллофосфоров располагаются в вакуумированном пространстве, гигроскопичность этого материала не оказывает заметного влияния на эксплуатационные свойства ламп.

Для получения тонких  $B_2O_3$  можно использовать спиртовые растворы борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Частицы кристаллофосфора погружаются в этот раствор, и полученная суспензия перемешивается при комнатной температуре в течение 15-30 минут. Методом фильтрования частицы легко отделяются от раствора и подвергаются сушке при температуре 70-80°C. Борная кислота легко разлагается при нагревании, формируя на поверхности частиц тонкое  $B_2O_3$  покрытие:



Температура разложения  $H_3BO_3$  составляет  $T_{decomp.} > 150^\circ C$  [91], поэтому температура термообработки частиц кристаллофосфоров с нанесенным на поверхность покрытием из борной кислоты должна составлять не менее 150°C, а продолжительность процесса должна обеспечивать полное удаление газообразных продуктов.

Оксид бора является легкоплавким стеклообразующим материалом. Размягчение аморфных оксидных частиц, образовавшихся при разложении борной кислоты, происходит в температурном интервале 325-500°C [91]. Размягчение и плавление частиц  $B_2O_3$  способствует формированию тонкого прозрачного стекловидного покрытия, полностью покрывающего поверхность частиц кристаллофосфора. Формирование такого покрытия существенно увеличивает люминесцентные свойства термообработанного  $BaMgAl_{10}O_{17}$  (ВМ) кристаллофосфора (рис. 53). Нанесение  $B_2O_3$  покрытия не изменяет спектральное положение полосы люминесценции  $Eu^{2+}$ , что является важным при использовании ВМ кристаллофосфора при изготовлении дисплеев.

В качестве материала для формирования защитного покрытия на поверхности силикатного люминофора в [102] были использованы наночастицы оксида индия, сформированные золь-гель методом из элементоорганических соединений.

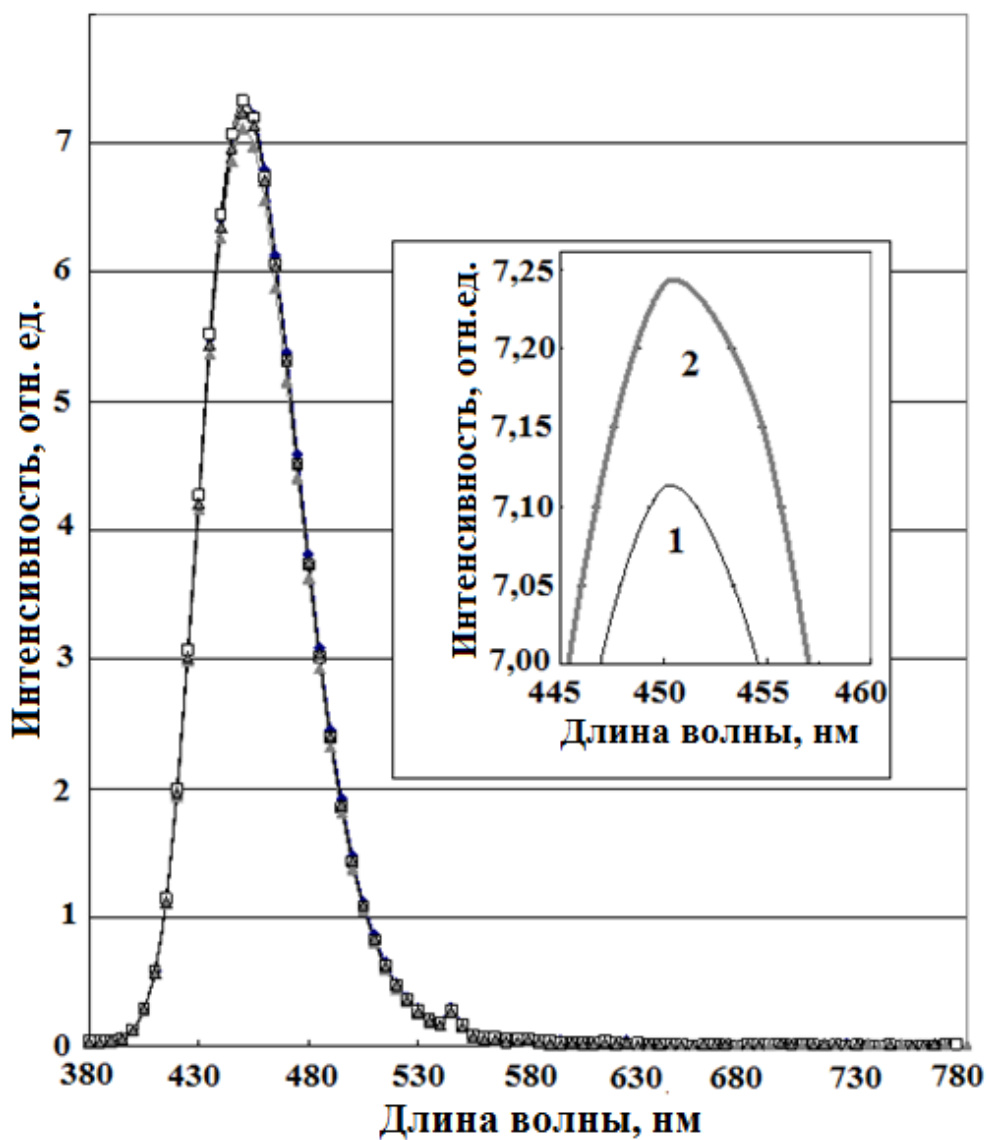


Рисунок 53 – Спектры излучения ( $\lambda_{ex} = 254$  нм) ВАМ кристаллофосфора без покрытия (кривая 1) и с покрытием  $B_2O_3$  (кривая 2). Кристаллофосфор термообработывался при температуре  $560^\circ C$  в течение 45 мин

## 7. Осаждение наночастиц из растворов

Осаждение частиц из растворов является одним из наиболее известных и широко используемых жидкостных методов получения высокодисперсных материалов. Физико-химические закономерности процессов формирования осадков являются классическими объектами исследований химии и геологии. Методы осаждения из жидкой фазы широко используются для получения нанопорошков, являющихся промежуточным продуктом при формировании оптической керамики различного состава [32, 93-98].

Необходимым условием осаждения материала из растворов является превышение его концентрации предела растворимости в жидкой фазе. Растворимость различных соединений в водных растворах характеризуется величиной, называемой произведением растворимости (ПР). Значения произведений растворимости различных веществ приведены в справочной литературе. Методом осаждения из растворов часто получают осадки различных малорастворимых солей или гидроксидов металлов, которые при дополнительной обработке могут быть превращены в другие химические соединения.

Существенное влияние на растворимость веществ оказывает химический состав жидкой фазы и наличие в ней других соединений. Так, например, многие хорошо растворимые в воде соли практически нерастворимы в неполярных органических растворителях.

Большое влияние на растворимость веществ оказывает температура. Многие слаборастворимые соединения легко растворяются при повышении температуры раствора. Изменение температуры раствора может оказать сильное влияние на размер частиц осаждаемого материала, поэтому при проведении процесса осаждения температуру раствора необходимо контролировать.

При получении материалов методом осаждения из растворов необходимо учитывать, что технологические условия процесса (химический состав растворов, тип растворителя, температура и продолжительность процесса) оказывают сильное влияние на размер частиц в получаемом порошкообразном продукте. Во многих случаях для получения наночастиц методом осаждения необходимо введение в раствор стабилизирующих добавок.

Наиболее распространенный процесс синтеза наночастиц осаждением из растворов включает стадии (рис. 54):

- 1) Изготовление и гомогенизация растворов исходных веществ;
- 2) Смешивание растворов и образование осадка;
- 3) Отделение осадка от раствора (фильтрованием; центрифугированием или другими методами);
- 4) Промывка осадка для удаления нежелательных примесей;
- 5) Сушка полученного порошкообразного материала.

Иногда метод осаждения используется для получения многокомпонентных материалов [53]. В этом случае производится осаждение (соосаждение) из одного раствора нескольких различных химических веществ.



При получении многокомпонентных материалов соосаждением из раствора особое значение приобретает порядок смешения растворов.

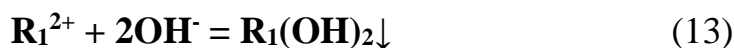


Рисунок 54 - Общая схема получения наноматериалов методом осаждения из растворов

В качестве примера рассмотрим процесс соосаждения гидроксидов различных металлов из раствора, содержащего растворимые соли этих металлов, разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Этот метод используется для получения оксидных люминофоров или нанопорошков, из которых на следующих стадиях технологического процесса формируется оптическая керамика.

Первая схема процесса смешения компонентов, условно называемая «прямым титрованием», предусматривает медленное, по каплям, добавление разбавленного раствора гидроксида аммония (раствор имеет щелочную реакцию) к раствору, содержащему соли металлов.

На рис. 55 приведена характерная зависимость, иллюстрирующая изменения pH раствора при постепенном добавлении раствора гидроксида аммония к раствору, содержащему соли двух двухвалентных металлов ( $\text{R}_1$  и  $\text{R}_2$ ), образующих гидроксиды. Исходный раствор имеет кислую реакцию из-за частичного гидролиза солей. Зависимость имеет два практически горизонтальных участка, соответствующих осаждению двух гидроксидов, имеющих различную растворимость. Первый участок соответствует образованию менее растворимого гидроксида в соответствии с химической реакцией:



Как видно из приведенного уравнения в ходе реакции расходуются ионы гидроксидов, что и определяет слабое изменение рН смеси при добавлении раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  при осаждении гидроксидов металлов. Протекание химической реакции сопровождается образованием хлопьев в растворе и его помутнением. В ходе реакции (13) происходит также расходование ионов  $\text{R}_1^{2+}$  и при их полном исчерпании добавление раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  приводит к быстрому увеличению рН смеси.

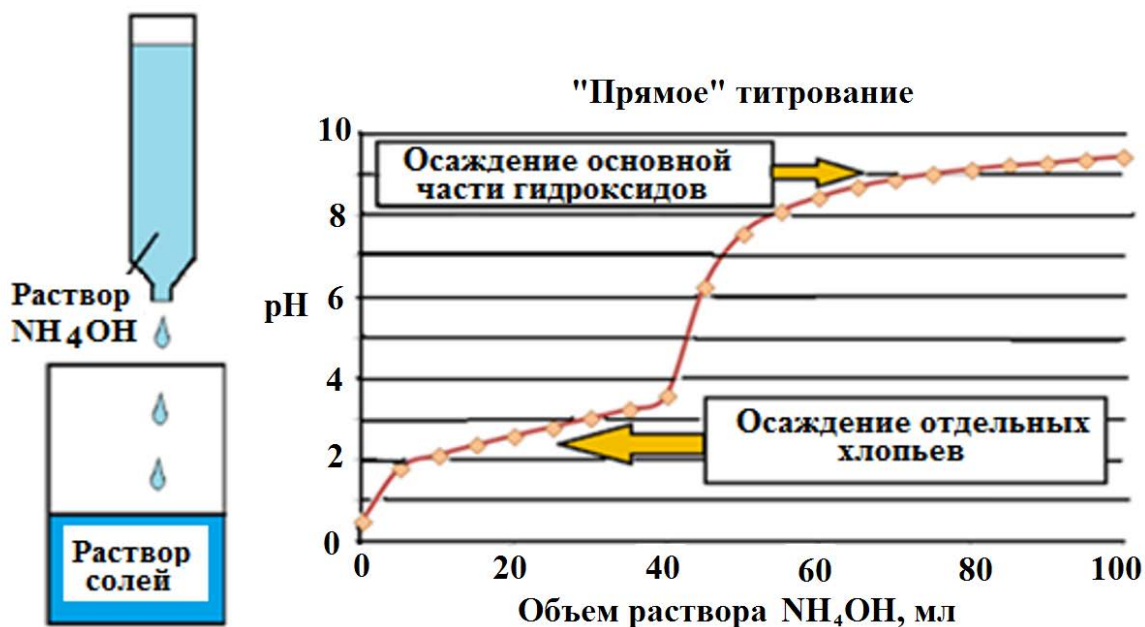
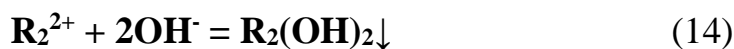


Рисунок 55 - Характер изменения рН раствора при постепенном добавлении раствора гидроксида аммония к раствору, содержащему соли двух металлов, образующих малорастворимые гидроксиды

При достижении предела растворимости второго гидроксида металла на зависимости рН смеси от объема добавляемого раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  наблюдается второй пологий, почти горизонтальный участок, связанный с массовым осаждением второго, более растворимого гидроксида металла:



Получаемый при «прямом титровании» осадок представляет довольно неоднородную смесь хлопьев различных гидроксидов, так как их осаждение происходило последовательно.

Несколько более однородную смесь гидроксидов можно получить при использовании методики «обратного титрования». При использовании этой методики раствор солей медленно, по каплям, добавляют к раствору гидроксида аммония, имеющего щелочную реакцию (рН~13). В этом случае в месте падения капли раствора солей происходит одновременное выделение обоих гидроксидов металлов. При постепенном увеличении объема добавляемого раствора рН смеси постепенно уменьшается (рис.56).

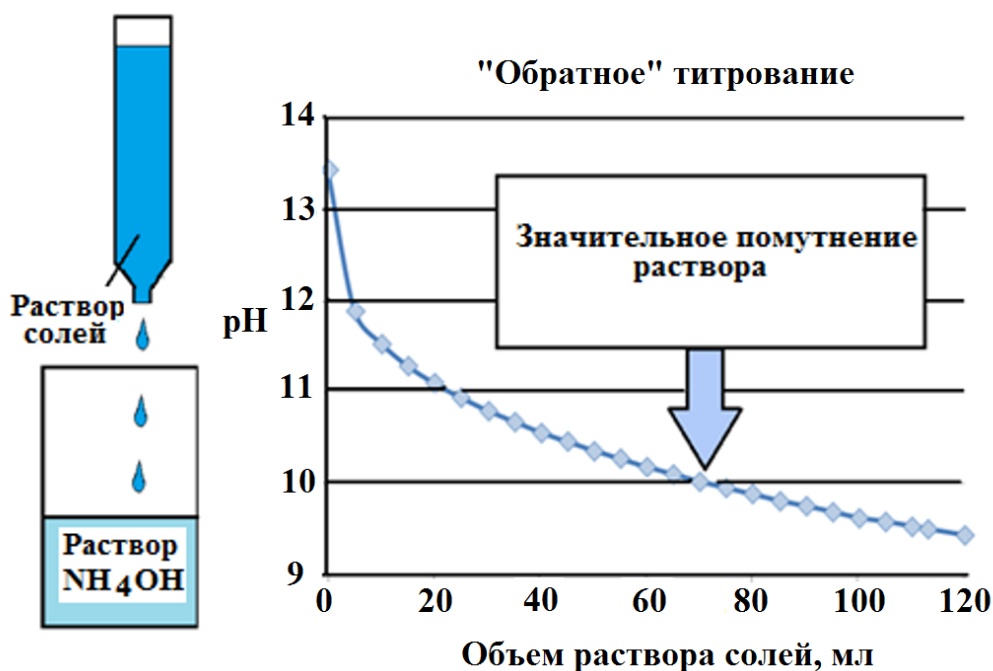


Рисунок 56 - Характер изменения pH раствора, содержащего соли двух металлов, образующих малорастворимые гидроксиды, при постепенном добавлении к раствору гидроксида аммония

Осадок, сформированный методом «обратного титрования» состоит из однородной смеси гидроксидов металлов. Этот метод используется для получения однородных оптических материалов различного химического состава [99].

После завершения процесса осаждения и отделения осадка от раствора, промывки осадка, производят сушку полученного материала и его термообработку. Изменяя условия термообработки (температуру, продолжительность) можно существенно изменить структуру материала и размер его частиц.

## **8. Коллоидный метод получения наночастиц в неполярных растворителях при повышенной температуре**

Сущность этого метода состоит в том, что в нагретую до определенной температуры реакционную смесь, содержащую неполярный растворитель и один из исходных компонентов при тщательном перемешивании впрыскивают второй исходный компонент. В полученном пересыщенном растворе происходит формирование наночастиц. Эффективность этого метода была продемонстрирована в [15,16]. Для формирования частиц требуемого размера в реакционную смесь добавляют различные стабилизаторы – триоктилфосфин, олеиновую [100], ундециленовую [67] кислоты.

Квантовые точки, сформированные этим методом, обладают высокими люминесцентными свойствами. Для использования этих наночастиц в водных растворах их поверхность делают более гидрофильной путем замены или модификацией стабилизирующего агента.

Для гидрофиллизации поверхности наночастиц часто используют бифункциональные или амфифильные органические соединения, в которых на одном конце углеводородной цепи находятся группы, способные связываться с поверхностью наночастиц, а на другом конце располагаются полярные группы. Примерами гидрофилизующих соединений являются цистеин и 3-амино-1-пропанол.

## 9. Создание оптических нанокомпозитов методом импрегнирования

Один из методов получения оптических композиционных материалов основан на введении одного из компонентов или части компонентов путем импрегнирования предварительно сформированных матриц материалов. В [101] описан метод формирования нелинейно-оптических композитов, содержащих квантовые точки CdS, путем последовательного импрегнирования предварительно модифицированного полистирола растворами соли кадмия и тиомочевины.

На рис. 57 представлена построенная на основе данных [101] иллюстративная схема формирования нелинейно-оптического органико-неорганического композиционного материала, содержащего квантовые точки CdS. На первом этапе синтеза полистирол подвергается сульфатированию путем обработки ацетилсульфатом. На второй стадии процесса при обработке сульфатированного полистирола растворами соли кадмия происходит образование агрегатов, связанных с углеводородными цепями полимера и содержащих ионы кадмия. На завершающем этапе синтеза полученный материал обрабатывают раствором соединения, содержащего серу – тиомочевину  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$ , что приводит к образованию наночастиц сульфида кадмия в структуре материала.

Не менее перспективной является и обратная схема импрегнирования, описанная в [37, 102], в которой предварительно сформированная монолитная пористая матрица пропитывается органическим мономером, который после заполнения пор материала подвергается полимеризации. Материал, описанный в [102], представлял собой монолитную пористую  $\text{SiO}_2$  матрицу, сформированную неорганическим золь-гель синтезом, поры которой были полностью заполнены полиметил- или полиоктил-метакрилатом. При создании таких композитов до пропитки мономерами, содержащими инициатор радикальной полимеризации – азоизобутиронитрил, пористая матрица подвергалась термовакуумированию. Процесс полимеризации осуществлялся при 40-50°C. После завершения процесса композиты извлекались из полимерного блока.

Полученные в [102] композиционные материалы обладали важным для практического использования сочетанием оптических и механических свойств. Коротковолновая граница прозрачности материалов составляла 300 – 340 нм и определялась краем фундаментального поглощения полимера. В видимой части спектра композиты были прозрачны (показатель поглощения в спектральном интервале 400 – 800 нм не превышал  $0,07 \text{ см}^{-1}$ ). Плотность, показатель преломления и микротвердость по Виккерсу композиционных материалов приведены в табл. 1.

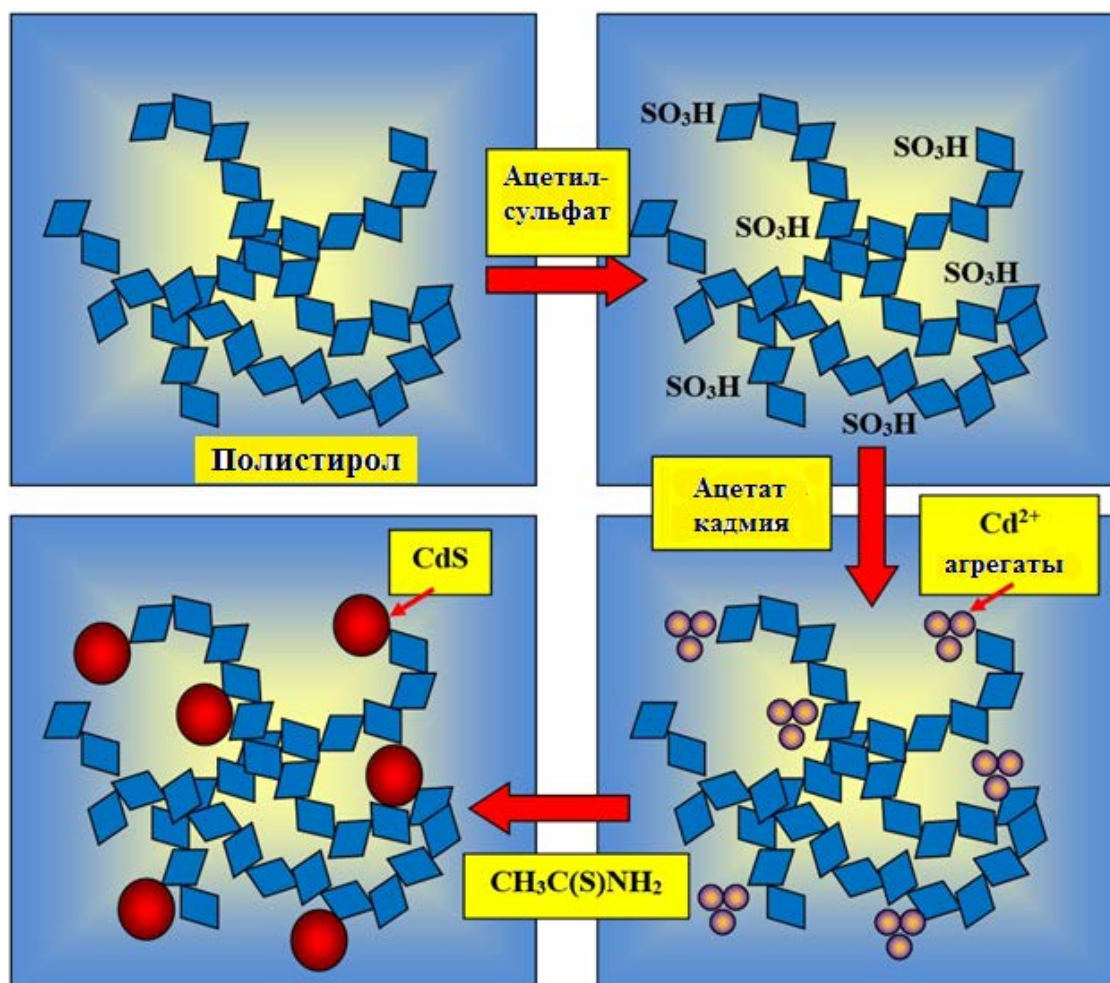


Рисунок 57 - Иллюстративная схема формирования нелинейно-оптического органо-неорганического композиционного материала, содержащего квантовые точки CdS, построенная на основании синтеза, описанного в [101]

Таблица 1 - Некоторые свойства композиционных материалов, описанных в [102]

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатель преломления ( $\lambda = 633$ нм)	Микротвердость по Виккерсу, ГПа
Полиметилметакрилат	1,2	1,488	200
SiO <sub>2</sub> -полиметилметакрилат	-	1,474	2500
SiO <sub>2</sub> -полиоктилметакрилат	1,34	1,466	-

Из приведенных данных видно, что показатели преломления композитов близки к показателю преломления полиметилметакрилата. Несколько меньшие значения ПП композитов определяются тем, что ПП кремнеземного каркаса ( $n = 1,459$ ) несколько меньше ПП полимеров. Большее значение плотности композиционного материала объясняется большей плотностью SiO<sub>2</sub> (2,2 г/см<sup>3</sup>). Обращает на себя внимание огромная разница в микротвердости полимера и композиционного материала. Значение микротвердости композита близко к величинам микротвердости традиционных неорганических стекол. Сочетание высокой прозрачности, низкой плотности и высокой микротвердости определяют высокую перспективность композиционных материалов для различных оптических приложений. К сожалению, технологический процесс получения таких композиционных материалов сложен и трудоемок.

## 10. Формирование из растворов ансамблей наноструктур заданной морфологии и формы

Для многих оптических и оптоэлектронных приложений, разработки различных сенсоров и детекторов, большой интерес вызывает новый тип наноматериалов, представляющий собой упорядоченные ансамбли наночастиц. Наночастицы в этих структурах могут иметь различные размеры и форму и образовывать единую наноструктуру сложной морфологии.

Примером такой сложной структуры является двухслойная светорассеивающая композиция, описанная в [103]. На рис. 58 представлена схема, иллюстрирующая структуру этой композиции. Композиция состоит из подложки заданного химического состава на поверхности которой золь-гель методом нанесено тонкое покрытие, состоящее из мелких ZnO наночастиц, имеющих сферическую форму и играющих роль затравочных центров кристаллизации и слоя наностержней, выращенных гидротермическим методом перпендикулярно поверхности.

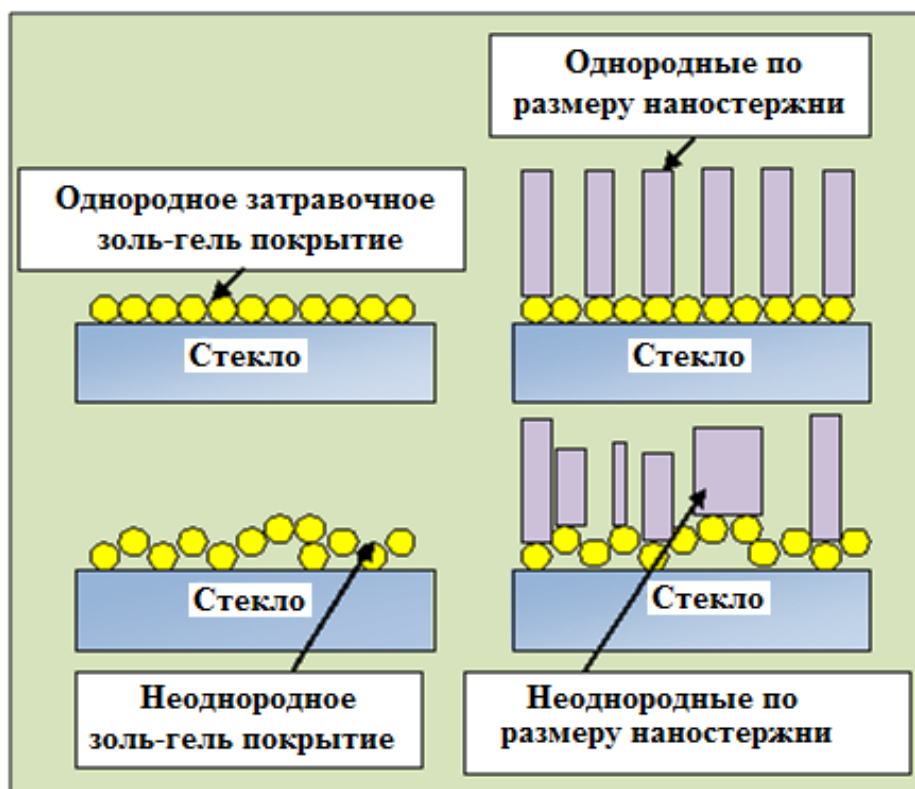


Рисунок 58 - Схема, описанная в [103] и иллюстрирующая структуру нанокomпозиции и влияние на нее однородности затравочного золь-гель покрытия

Авторы работы [103] показали, что большую роль в повышении светорассеивающих свойств наноструктуры играет высокая однородность структуры затравочного слоя, достигаемая оптимизацией отжига золь-гель покрытия. Поэтому для формирования сложных поверхностных наноструктур жидкостными методами необходимо уделять особое внимание формированию высокооднородного затравочного слоя.



## 11. Обработка кварцевой керамики гелеобразующими растворами

Кварцевая керамика является хорошо известным материалом, применяемым в различных областях промышленности. Обтекатели ракетно-космической техники, стеклоприпас для варки оптического стекла являются хорошо известными примерами использования этого материала в оптико-механической промышленности.

Традиционно в качестве исходного материала для получения кварцевой керамики используются шликеры на основе дисперсных порошков кварцевого стекла [104]. Для создания стеклоприпаса (тигли, мешалки и др.) в качестве метода формования изделий используется шликерное литье в гипсовые формы с последующей сушкой и термообработкой.

Одной из актуальных проблем технологии кварцевой керамики является необходимость повышения механической прочности изделий и уменьшения их пористости. Одним из наиболее эффективных способов упрочнения кварцевой керамики является ее пропитка растворами, содержащими модифицирующие компоненты ([105-108]). Для пропитки используются водные растворы солей хрома [107,108], алюминия [105], а также растворы, содержащие соединения щелочных или щелочноземельных металлов, фосфора или бора [106].

Физико-химические процессы, протекающие при сушке и термообработке пропитанной кварцевой керамики и определяющие ее упрочнение, включают осаждение в порах материала модифицирующих соединений и их дальнейшую эволюцию в процессе термообработки. В [105] установлено, что при сушке и последующей термообработке пористого материала, пропитанного раствором соли алюминия, происходит формирование кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и их внедрение в зоны стыка зерен за счет массопереноса.

В [109] для получения высокопрочного стеклоприпаса, свободного от примесей щелочных металлов, в качестве пропитывающих растворов использовались золи кремнезема, полученные по органической схеме золь-гель синтеза (глава 4) из кремнийорганических соединений. Установлено, что пропитка гелеобразующими растворами пористых образцов кварцевой керамики даже без дополнительной термообработки приводит к значительному (в 6-7 раз) увеличению их прочности. Достигнутое значительное упрочнение материала позволяет рассматривать пропитку гелеобразующими растворами в качестве эффективного метода обработки необожженных изделий из кварцевой керамики, снижающего риск их повреждения при транспортировке или последующей обработке.

На рис. 59 представлены зависимости прочности исходного (кривая 1) и пропитанного гелеобразующим раствором (кривая 2) керамических образцов от температуры термообработки. Упрочнение исходных непропитанных образцов наблюдается лишь при температурах термообработки более 1000-1100°C. Термообработка при температуре 900°C непропитанных керамических образцов не приводит к изменению их прочности. Аналогичная термообработка



пропитанных образцов приводит к значительному их упрочнению.

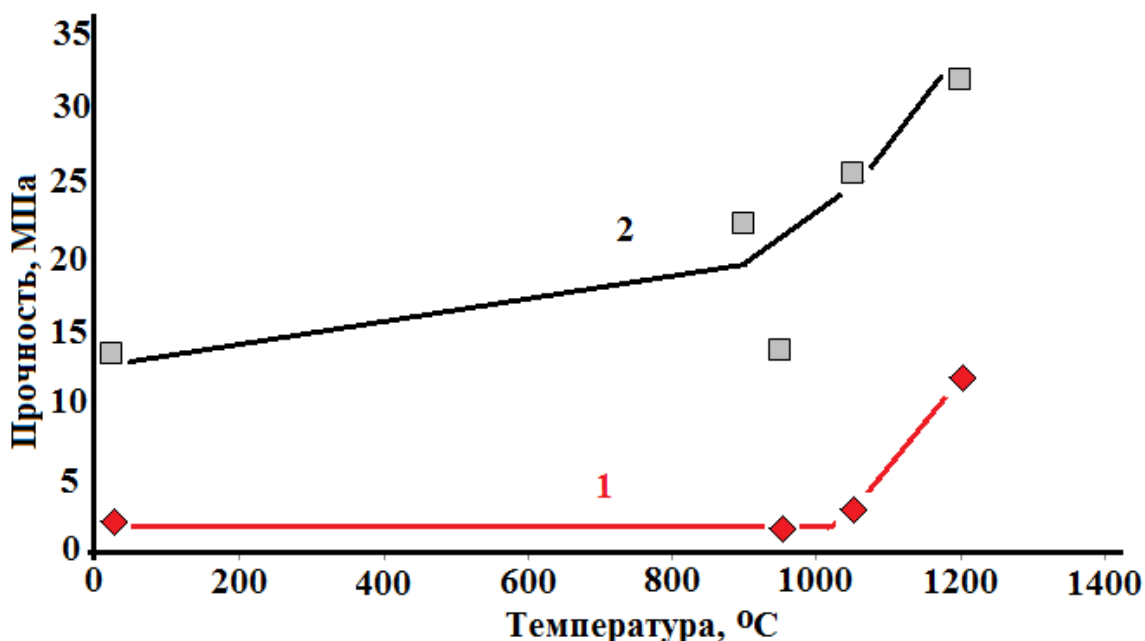
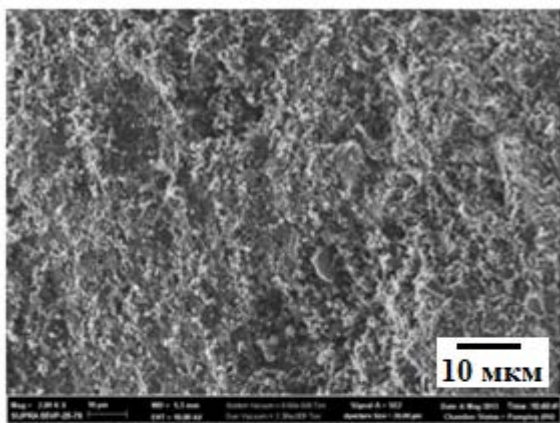


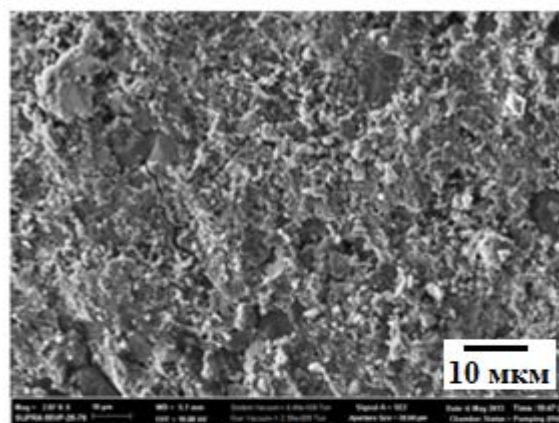
Рисунок 59 - Зависимости прочности образцов необработанной (кривая 1) и обработанной золев кремнезема (кривая 2) кварцевой керамики от температуры термообработки ([109])

На рис. 60 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности образцов, исходной кварцевой керамики (а), и образца керамики, предварительно пропитанного гелеобразующим раствором (б). Оба образца керамики были подвергнуты термообработке при 1050°C. Сравнение приведенных снимков показывает, что принципиальных изменений в структуре материала не наблюдается. Однако обращает на себя внимание визуально проявляемая несколько большая связанность структуры материала, подвергнутого предварительной пропитке. Существенно другая картина наблюдается для электронно-микроскопических снимков областей излома образцов. Если для образца керамики, не подвергнутого упрочняющей обработке, наблюдается полное разрушение структуры материала (в), то образец, подвергнутый упрочняющей обработке (г), сохраняет связанные воедино кремнеземистые частицы.

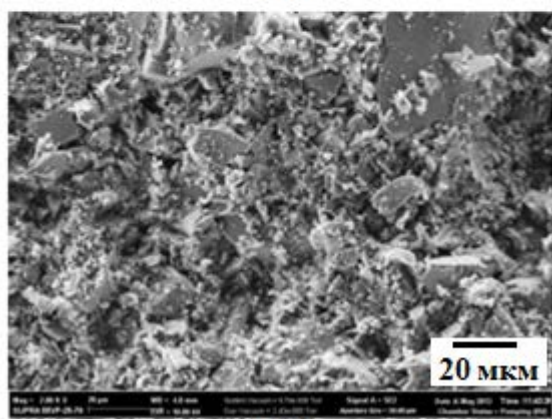
Приведенные в этом разделе данные показывают высокую эффективность применения жидкостных методов упрочнения керамических изделий для оптико-механической промышленности.



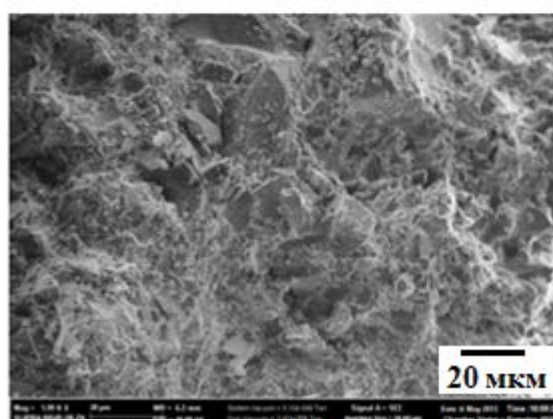
а)



б)



в)



г)

Рисунок 60 - а) Электронно-микроскопический снимок поверхности кварцевой керамики после термообработки при 1050°C, не прошедшей обработку пропитывающим раствором.

б) Электронно-микроскопический снимок поверхности кварцевой керамики после обработки пропитывающим раствором и термообработки при 1050°C.

в) Электронно-микроскопический снимок скола кварцевой керамики после термообработки при 1050°C, не прошедшей обработку пропитывающим раствором.

г) Электронно-микроскопический снимок скола кварцевой керамики после обработки пропитывающим раствором и термообработки при 1050°C

## Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 23 апреля 2010 г. N 282 "О национальной нанотехнологической сети".
2. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications / Ed. Sumio Sakka, Springer, 2004. 1980 p.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л.: «Химия». 1971. 200 с.
4. Su X., Du X., Li S., Li J., Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanoparticles using a mixture of bayerite and magnesium sulfate.- J. of Nanoparticles Research, 2009, v.12, N5, p.1813-1819.
5. Бибик А.Ю., Нурьев Р.К., Асеев В.А., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В. Исследование структурных и спектральных свойств свинцово-иттриевых оксифторидных наностеклокерамик, активированных ионами неодима.- Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. с. 968-970.
6. Вейко В.П., Костюк Г.К., Никоноров Н.В., Рачинская А.Н. Лазерная модификация структуры фоточувствительной стеклокерамики.- Изв. вузов. Приборостроение, 2006, т.49, №9, с. 5 -9.
7. Денисов И.А., Дымшиц О.С., Жилин А.А., Канг Ук, Кенг-Хи Ли, Маляревич А.М., Шашкин А.В., Юмашев К.В. Исследование оптического поглощения и люминесценции прозрачных алюмосиликатных стеклокристаллических материалов с добавкой CoO.- Оптический журнал, 2003, т.70, №12, с.39-45.
8. Jinsong Liu, Chuanbao Zhao, Ziquan Li, Jiankang Chen, Hengzhi Zhou, Shanqun Gu, Youhong Zeng, Yongchan Li, Youngbing Huang, Low-temperature solid-state synthesis and optical properties of CdS-ZnS and ZnS-CdS alloy nanoparticles.- Journal of Alloys and Compounds, 2011, v.509, p. 9428-9433.
9. He Hu, Weihua Zhang, Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles.- Optical Materials, 2006, v.28, pp. 536-550.
10. Tak Y., Kim H., Lee D., Yong K., Type-II CdS nanoparticles-ZnO nanowire heterostructure arrays fabricated by a solution process.- Chem. Communications, 2008, pp. 4585-4587. DOI: 10.1039/b810388g.
11. Sharma A., Ionescu M., Andersson G.G., Lewis D.A., Role of zinc oxide thickness on the photovoltaic performance of laminated organic bulk-heterojunction solar cells.- Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, v.115, pp. 64-70.
12. Lan X., Masala S., Sargent E.H., Charge-extraction strategies for colloidal quantum dot photovoltaics.- Nature Materials, 2014, v.13, pp. 233-240. DOI: 10.1038/NMAT3816.
13. Евстропьев С.К., Гатчин Ю.А., Евстропьев К.С., Дукельский К.В., Кисляков И.М. Спектральные свойства зольей сульфида цинка, стабилизированных высокомолекулярным поливинилпирролидоном.-

- Оптика и спектроскопия, 2015, т.119, № 6, с. 71-76.
14. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства зольей и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон.- Оптика и спектроскопия, 2016, т.120, №3, с.434-441.
  15. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of near monodisperse CdE (E = S,Se,Te) semiconductor nanocrystallies.- Journal of American Ceramic Society, 1993, v.115, p.8706.
  16. Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystals superlattices.- IBM JournalRes. Dev., 2001, v.45, p. 47-55.
  17. Высоцкий З.З. Очерк истории химии дисперсных кремнеземов. Киев, «Наукова думка», 1971, 186 с.
  18. Sol-Gel Optics: Processing and Applications/ Edited by L.C.Klein, Kluwer Academic Publishers, 1994, 592 p.
  19. Попович Н.В. Низкотемпературный синтез аморфных и стеклокристаллических материалов (обзор).- Стекло и керамика, 1993, №9-10, с. 11-14.
  20. James P.F. The gel to glass transition: chemical and microstructural evolution.- Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, v.100, №1-3, pp. 93-114.
  21. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы, М.: «Химия». 1989, 464 с.
  22. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение.- Методические материалы, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007, 34 с.
  23. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Евстропьев С.К., Кравченко А.В., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Синенко Е.С., Шашкин В.С. Оптические свойства монолитных ксерогелей кремнезема и стекол, полученных на основе неорганического золь-гель синтеза.- Физика и химия стекла, 1990, т.16, №4, с. 613-618.
  24. Евстропьев С.К., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Синенко Е.С., Шашкин В.С. Формирование градиента оптических свойств в монолитных пористых кремнегелях и стеклах на их основе.- Физика и химия стекла, 1993, т.19, №2, с. 329-336.
  25. Belousova I.M., Videnichev D.A., Volynkin V.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Murav'ova T.D., Rakov E.G. Nonlinear optical limiters of pulsed laser radiation based on carbon-containing nanostructures in viscous and solid matrices.- Polymers for Advanced Technologies, 2014, v.25, №9, pp.1008-1013. DOI: 10.1002/pat.3343.
  26. Евстропьев С.К., Климова А.В., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Смирнов Н.В., Шашкин В.С., Эшбеков А.А., Юдин Д.М. Свойства стеклообразных материалов, полученных на основе кремнезоля.- Физика и химия стекла, 1994, т.20, №2, с.253-260.

27. Scherer G., Drying gels.4. Cylinder and sphere.-Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, v.91, pp.101-121.
28. Мазурина Е.К., Мазурин О.В., Климова А.В., Шашкин В.С., Петровский Г.Т., Особенности процессов сушки монолитных кремнегелей для получения стекол.- Физика и химия стекла, 1988, т.14, №1, с.146-149.
29. Евстропьев С.К. Особенности эволюции монолитных гелей кремнезема в процессе конвективной сушки.- Стекло и керамика, 1992, №11-12, с.24-26.
30. Евстропьев С.К., Ефимов А.В., Смирнов Н.В., Шашкин В.С., Сушка монолитных кремнегелей в пористом порошке.- Стекло и керамика, 1992, №9, с.5-7.
31. Ronda C.R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays.-Journal of Luminescence, 1997, v.72-74, p.49-54.
32. Евстропьев С.К., Балабанов С.С., Пермин Д.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Гусев П.Е., Шарыпин В.В., Смирнов А.Н. Оптическая керамика алюмомагнезиевой шпинели.- Тезисы докладов 2-го Симпозиума «Новые высокочистые материалы», 7-ой школы молодых ученых, 2013, Нижний Новгород, 29-30 октября 2013 г., с. 130-131.
33. Schmidt H. Inorganic-organic composites by sol-gel techniques.- Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1994, v.1, pp. 217-231.
34. Sol-Gel Optics: Processing and Applications/ Edited by L.C. Klein, Kluwer Academic Publishers, 1994, 592 p.
35. Arunachalam Lakshmanan, Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications, Nova Publishers, 2008, 315 p.
36. Евстропьев С.К., Волынкин В.М., Шашкин А.В., Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Коробейников А.Г., Поляков В.И. Влияние одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими растворами на прочностные характеристики.- Научно-технический вестник информационных технологий, механики, оптики, 2014, №5, с.46-51.
37. Глебов Л.Б., Дукельский К.В., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Шашкин В.С. Фоторефракция в композиционном материале «пористый ксерогель - фотополимер».- Письма в ЖТФ, 1990, т.16, вып.12, с.9-11.
38. Докукина А.Ф., Евстропьев С.К., Замойская Л.В., Згонник В.Н., Питеркин Б.Д., Синенко Е.С., Смирнова З.А., Фомин В.А., Шашкин В.С., Шелехов Н.С. Оптические композиционные материалы на основе полимеров и ксерогеля.- Тезисы докл. 5 Всесоюзного совещания по полимерным оптическим материалам, 11-14 июня 1991г., Л., 1991, изд. ОИХФ АН СССР, с.26.
39. Balmasov E.L., Evstropiev S.K., Sergeev A.V. Sol-gel synthesis of high-silica materials from nepheline - containing concentrate.- Glass and Ceramics, 1996, v.53, №1-2, p.51-54.
40. Balmasov E.L., Golovin A.I., Evstropiev S.K., Sergeev A.V. Sol-gel glass batch products based on nepheline.- Glass and Ceramics, 1995, v.51, №11-12, p.19-

- 21.
41. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., изд. иностранной литературы, 1962, с. 287-288.
  42. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа, М., Химия, 1974, с. 91-95.
  43. Евстропьев С.К., Мазурина Е.К., Александрова Л.В., Глебов Л.Б., Петровский Г.Т., Шашкин В.С. Изменения показателя преломления и плотности при переходе гель-кварцевое стекло.- Физика и химия стекла, 1990, т.16, №1, с.147-149.
  44. Thomas I.M., Payne S.A., Wilke G.D. Optical properties and laser demonstration of Nd-doped sol-gel silica glasses.- Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, v.151, №3, p. 183-194.
  45. Attia S.M., Wang J., Wu G., Shen J., Ma J. Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications.- Journal of Materials Science & Technology, 2002, v. 18, №3, p. 211-218.
  46. Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. Генерация синглетного кислорода на поверхности оксидов.- Оптика и спектроскопия, 2016, т.120, №4, с.545-555.
  47. Гельфонд М.А. Фотодинамическая терапия в онкологии.- Практическая онкология, 2007, Т.8, №4, С. 204-210.
  48. Горелова А.В., Евстропьев С.К., Ефремов А.М., Коновалов А.В., Петровский Г.Т., Семенов А.Д., Шашкин В.С. Неорганический золь-гель синтез монолитных кварцевых стекол с использованием аэросилов.- Физика и химия стекла, 1999, т.25, №3, с.363-372.
  49. Алаев В.Я., Глебов Л.Б., Евстропьев С.К., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Халдина Л.В. Возникновение градиента спектральных свойств в ксерогелях, модифицированных ионами железа, и получаемых из них стеклах.- Физика и химия стекла, 1991, т.17, №1, с.205-208.
  50. Лыков А.В. Теория сушки. М., «Энергия», 1969, 470 с.
  51. Bagrov I.V., Belousova I.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M. Some features of luminescent properties of PbS suspensions, stabilized by high-molecular polyvinylpyrrolidone.-Polymers for Advanced Technology, 2015, v.26, № 9, pp. 1097-1101.
  52. Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone.- Polymers for Advanced Technology, 2016, v.27, p. 314-317.
  53. Kripal Ram, Gupta Atul K., Mishra Sheo K., Srivastava Rajneesh K., Pandey Avinash C., Prakash S.G. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanoparticles synthesized via co-precipitation method.- Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2010,v.76,p. 523-530.
  54. Ghosh G., Kanti Naskar M., Patra A., Chatterjee M. Synthesis and characterization of PVP-encapsulated ZnS nanoparticles.- Optical Materials, 2006, v.28, № 8-9, p. 1047-1053.

55. Mansur H.S., Mansur A.A.P., González J.C., Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylic-functionalized poly(vinyl alcohol) for bioconjugation.- *Polymer*, 2011, v.52, №4, p. 1045-1054.
56. Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. Спектральные и люминесцентные свойства золь и покрытий, содержащих квантовые точки CdS/ZnS и поливинилпирролидон.- *Оптика и спектроскопия*, 2016, т.120, №3, с.434-441.
57. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии, М., 1979, с. 92-101.
58. Rowan B.C. The development of a quantum dot solar concentrator.- PhD Thesis, Dublin Institute of Technology, 2007.
59. Naresh Babu Pendyala, K.S.R. Koteswara Rao Efficient Hg and Ag ion detection with luminescent PbS quantum dots grown in poly vinyl alcohol and capped with mercaptoethanol.- *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, v.339, №1-3, pp.43-47.
60. Belousova I.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Panfutova A.S., Ryzhov A.A. Non-linear optical and luminescent properties of PbS materials stabilized by high-molecular polyvinylpyrrolidone.- Abstracts of Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2015), July 6-9, 2015, Prague, Czech Republic, The Electromagnetic Academy, p. 1838, ISSN: 1559-9450.
61. Bolotin L., Asunskis D. J., Jawaid A. M., Liu Yaoming, Snee P. T., Hanley L. Effects of surface chemistry and shape on nonlinear absorption, scattering and refraction of PbSe nanocrystals - *SPIE Proceedings*, vol.7935, Organic Photonic Materials and Devices XIII (February 21, 2011).
62. Maity R., Maiti U.N., Mitra M.K., Chattopadhyay K.K., Synthesis and optical characterization of polymer-capped nanocrystalline ZnS thin films by chemical process.- *Physica E*, 2006, v.33, pp.104-109.
63. Tauc J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si.- *Materials Research Bull.* 1968, v.3, №1, p. 37-46.
64. Brus L.E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory.-*Journal of Physical Chemistry*, 1986, v.90, № 12, p. 2555-2560.
65. Sooklal K., Cullum B.S., Angel S.M., Murphy C.J. Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn<sup>2+</sup>.- *Journal of Physical Chemistry*, 1996. V.100. P. 4551-4555.
66. Suyver J.F., Wuister S.F., Meijerink Kelly J.J. Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline ZnS:Mn<sup>2+</sup>.- *Nano Letters*, 2001, v.1, p. 429-433.
67. Kim J.L., Lee J.-K. Sub-kilogram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent and Monodisperse Core/Shell Quantum Dots by the Successive Injection of Precursors.-*Adv. Funct. Mater.*, 2006, v.16, p. 2077-2082.
68. Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G., (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites.- *J. Phys. Chem. B*, 1997, v. 101, pp. 9463-9475.

69. Kim Jae Ik, Kim Jongmin, Lee Junhee, Jung Dae-Ryong, Kim Hoechang, Choi Hongsik, Lee Sungjun, Byun Sujin, Kang Suji, Park Byungwoo, Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing.- *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:482.
70. Thambiadurai M., Murugan N., Muthukumarasamy N., Agilan S., Vasantha S., Balasundaraprabhu R., Influence of the Cd/S Molar ratio on the Optical and Structural Properties of Nanocrystalline CdS Thin Films.- *J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, 26(3), pp. 193-199.
71. Jinhong Niu, Weiwei Xu, Huaibin Shen, Sen Li, Hongzhe Wang, Ling Song Li, Synthesis of CdS, ZnS, and CdS/ZnS Core/Shell Nanocrystals Using Dodecanethiol.- *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, v. 33, №2, p. 393-397.
72. Vempati S., Ertas Y., Uyar T., Sensitive Surface States and their Passivation Mechanism in CdS Quantum Dots.- *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, v.117, p. 21609-21618.
73. Ning T., Gao P., Wang W., Lu H., Fu W., Zhou Y., Zhang D., Bai X., Wang E., Yang G., Third-order optical nonlinearity of multi-armed CdSnanorods measured by z-scan method.- *Physica E*, 2009, v.41, p.715-717.
74. Ушакова Е.В., Кормилина Т.К., Буркова М.А., Черевков С.А., Захаров В.В., Турков В.К., Федоров А.В., Баранов А.В. Исследование влияния типа лигандов на самоорганизацию и оптические свойства квантовых точек селенида кадмия.- *Оптика и спектроскопия*, 2017, т.122, №1, с. 31-35.
75. Dhanalakshmi A., Amutha C., Lawrence B., Kulathuraan K., Ramadas V., Natarajan B., Structural and optical characterization of PVP/ZnO nanocomposites prepared by sol-gel dip-coating method. // *International Journal of Current Research*, 2013, v.5, №11, p. 3408-3413.
76. Hiroshi Yao, Shigeru Takahara, Hirokazu Mizuma, Takashi Kozeki, Toyoharu Hayashi, Linear and nonlinear optical properties of CdS and CdSe nanoparticles stabilized with poly(N-vinyl-2pyrrolidone).- *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, v.35, p.4633.
77. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: «Наука», 1970. 150 с.
78. Сенников М.Ю. Физико-химические свойства полимерно-солевых композиций на основе поливинилового спирта, поливинилпирролидона и кислородсодержащих солей Мо, W и V.- Автореферат канд. дисс. на соиск. ученой степени канд. хим. наук, 2007, Екатеринбург. 24 с.
79. Ганеев Р.А., Рясницкий А.И., Кодиров М.К., Камалов Ш.Р., Ли В.А., Тугушев Р.И., Усманов Т. Нелинейно-оптические характеристики и оптическое ограничение в растворах поливинилпирролидона, допированного кобальтом. – *ЖТФ*, 2002, т. 72, №8, с.58-63.
80. Manzoor K., Vadera S.R., Kumar N., Kutty T.R.N. Energy transfer from organic surface adsorbate-polyvinylpyrrolidone molecules to luminescent centers in ZnS nanocrystals.- *Solid State Commnications*. 2004. V.129. P. 469-473.



81. Graf C., Vossen D.L.J., Imhof A., van Blaaderen A., A general method to coat colloidal particles with silica.- *Langmuir*, 2003, v.19, p. 6693-6700.
82. Chen Y.-Y., Wei W.-C. Formation of mullite thin film via a sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive.-*J. of European Ceram. Soc.*, 2001, v.21, №14, p.2535-2540.
83. Kozuka H., Kajimura M. Single-step dip coating of crack-free BaTiO<sub>3</sub> films > 1 μm thick: effect of poly(vinylpyrrolidone) on critical thickness.- *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, v.83, №5, p.1056-1062.
84. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование наноразмерных MgO покрытий на поверхности стекла. – *Оптический журнал*, 2010, т.77, №1, с.58-64.
85. Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. Spectral properties of ZnO and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by polymer-salt method.- *Optical Engineering*, 2016, .55(4), 04710108. doi:10.1117/1.OE.55.4.047108.
86. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Смешанные оксидные (MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) покрытия на стеклах, изготовленные из нитратных растворов.- *Оптический журнал*, 2011, т.78, №3, с.62-71.
87. Зарецкая Е.П., Гременюк В.Ф., Семченко А.В., Сидский В.В., Юшканес Р.Л., Структурные свойства пленок ZnO:Al, полученных золь-гель методом.-*Физика и техника полупроводников*, 2015, т.49, вып. 10, с. 1297-1303.
88. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование наноразмерных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> покрытий на поверхности стекол с использованием растворов, содержащих поливинилпирролидон.- *Оптический журнал*, 2011, №11, с.78-84.
89. Lin Guo, Shihe Yang, Chulei Yang, Ping Yu, Jiannong Wang, Weikun Ge, George K.L. Wong, Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties.- *Appl. Phys. Lett.*, 2000, v.76, №20, p. 2901-2903.
90. Jung K.T., Evstropiev S.K., Lee K.Y., Yoon H.B., Choi V.W., Lee D.H., Ban H.B., Ha H.S., Lee K.S. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xF<sub>2</sub>x; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nano-sized coatings on BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphor.- *Proceedings of 14th International Display Workshop (IDW'07)*, Sapporo, Japan, December 05-07, 2007, v.2, p.969-972.
91. Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H., Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data.- *Korean J. Chem. Eng.*, 2006, v.23, №5, p. 736-740.
92. Kim H., Yun C., Jeon S.W., Lee J.K., Kim J.P. Improved performance by plasma-treated silicate phosphor particles with a sol-gel derived protective coating of indium oxide.- *Optical Materials*, 2016, v.53, p. 48-53.
93. Li J.G., Ikegami T., Lee J.H., Mori T., Yajima Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant.- *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, v. 20, p. 2395–2405.
94. Tong S.H., Lu T.C., Guo W. Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-

- precipitation method.- *Mater. Lett.*, 2007, v.61, p. 4287–4289.
95. Palmero P., Esnouf C., Montanaro L., Fantozzi G. Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in Yttrium-Aluminium oxide materials.- *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, v.25, p. 1565–1573.
  96. Sang Y.H., Lv Y.H., Qin H.M., Zhang X.L., Liu H., Wang J.Y., Sun X.D., Boughton R.I. Chemical composition evolution of YAG co-precipitate determined by pH during aging period and its effect on precursor properties.- *Ceram. Int.*, 2012, v.38, p. 1635–1641.
  97. Sang Y.H., Liu H., Sun X., Zhang X.L., Qin H.M., Lv Y.H., Huo D., Liu D., Wang J.Y., Boughton R.I. Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method.- *J. Alloys. Compounds*, 2011, v.509, p. 2407–2413.
  98. Zhang X., Liu D., Sang Y., Liu H., Wang J.Y. Effects of aging on the characteristics of Nd: YAG nano-powders.- *J. Alloys. Compounds*, 2010, v. 502, p. 206–210.
  99. Рожнова Ю.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Усачев В.А., Кононенко Н.Э., Хегай Д.К., Дукельский К.В. Получение и характеристика порошков фторида стронция, активированного фторидом неодима.- *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2015, т.15, № 4, с. 578–586.
  100. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid.- *Mendeleev Commun.*, 2004, p. 169-171.
  101. Du H., Xu G.Q., Chin W.S. Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Hybridized CdS – Polystyrene Nanocomposites.- *Chem. Mater.*, 2002, v.14, p.4473-4479.
  102. Евстропьев С.К., Замойская Л.В., Згонник В.Н., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Синенко Е.С., Шашкин В.С., Шелехов Н.С. Оптические композиционные материалы «монолитный кремнегель - полиалкилметакрилат».- *Оптический журнал*, 1992, №10, с.53-54.
  103. Yu Xuan, Yu Xiaoming, Zhang Jianjun, Zhang Dekun, Chen Liqiao, Long Yunqian Facile boosting light-scattering of ZnO nanorods in broad band spectrum region.- *Optical Materials*, 2017, v. 66, p. 131-136.
  104. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. *Кварцевая керамика, М., Металлургия*, 1974, 264 с.
  105. Бородай Ф.Я., Викулин В.В., Иткин С.М., Ляшенко Л.П., Шкарупа И.Л., Самсонов В.И. Наномодифицированная кварцевая керамика с повышенной высокотемпературной прочностью. - Патент РФ 2458022 (10.08.2012); С04В35/14; В82В3/00.
  106. Sato N., Emori I., Takada K., Inomoto S., Kawazu M. Method for producing porous silica ceramic material // USA Patent Application 20090206525 (20/08/2009); АС 04 В3564F1; Nippon Sheet Glass Co., Ltd. (Japan).
  107. Викулин В.В., Бородай Ф.Я., Бородай С.П., Шкарупа И.Л. Способ получения оболочек антенных обтекателей из кварцевой керамики.-

Патент РФ 2436206 С1 (20.09.2010); H01Q1/42 (2006.01).

108. Church P.K., Knutson O.J. Method of impregnating porous refractory bodies with inorganic chromium compound.- USA Patent 3789096 (29.01.1974); C04B 41/85; C04B 41/45; C04B 41/87; C04B 41/50.
109. Евстропьев С.К., Волынкин В.М., Шашкин А.В., Гатчин Ю.А., Дукельский К.В., Коробейников А.Г., Поляков В.И. Влияние одностадийной обработки кварцевой керамики гелеобразующими растворами на прочностные характеристики.- Научно-технический вестник информационных технологий, механики, оптики, 2014, №5, с.46-51.

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## **КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

**1994 г.:** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

**1999 г.:** На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002 г.:** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.

**2004 г.:** Кафедра явилась одним из организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».

**2005 г.:** Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**с 2006 г.:** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), OxfordInstrumentsAnalytical (Germany).

**2007 г.:** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».

**2007 г.:** Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и

оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

**2009 г.:** Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития ИТМО в 2012 - 2018 гг.

**2013 г.:** Кафедра ОТиМ - участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.

**2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.:** Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 места).

**2012 г.:** К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.

**2013 г.:** Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «AdvancedPhotonicMaterialsandTechnologies».

**2011-2014 г.:** Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: “OPTICS-EXPO-2012”, “Photonics. WorldofLasersandOptics” (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

Евстропьев Сергей Константинович  
Никоноров Николай Валентинович

**Жидкостные методы получения оптических  
наноматериалов**

**Учебное пособие**

В авторской редакции  
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО  
Зав. РИО  
Подписано к печати  
Заказ №  
Тираж  
Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова

50

**Редакционно-издательский отдел**

Университета ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49