

**В.А. Черчук<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, В.В. Васькевич<sup>1</sup>, М.И. Москвичёв<sup>1</sup>,  
Л.В. Судник<sup>2</sup>, А.С. Русыкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

<sup>2</sup>ГНУ «Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси, Минск, Беларусь

## **ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

### **Введение**

Исследование и разработка фотокаталитически активных золь-гель материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , соактивированных наночастицами металлов и редкоземельными элементами представляют, как фундаментальный интерес, так и открывают широкие прикладные возможности по созданию покрытий обладающих свойствами фотокаталитической самоочистки. Данная работа рассматривает наиболее перспективные технологические подходы к созданию наноструктурированных материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , получаемых золь-гель методом, с целью фотокаталитически активных процессов. Диоксид титана широко исследуется благодаря своей высокой фотокаталитической активности (ускорение протекания химических реакций). В присутствии ультрафиолетового излучения диоксид титана расщепляет молекулы воды на свободные радикалы – гидроксильные группы  $\text{OH}^\cdot$  и супероксидные анионы  $\text{O}_2^-$ . Покрытия на основе диоксида титана могут осаждаться с помощью различными методами, самым известным является метод центрифугирования. Для достижения необходимого качества покрытий часто после осаждения следует отжиг, в процессе которого структура пленок меняется от аморфной до кристаллической, происходят фазовые превращения, изменяется шероховатость поверхности [1]. В связи с этим значительный интерес представляет отжиг в кислородосодержащей атмосфере. В данной работе представлены опико-механические свойства синтезированных покрытий, на основе диоксида титана содержащие оксиды металлов и редкоземельные элементы, разработаны физико-химические основы процессов синтеза функциональных материалов с использованием закономерностей структурно-фазовых переходов «золь-гель-твердое тело» [2].

## **1. Синтез золь-гель покрытий на основе диоксида титана содержащие оксиды металлов и редкоземельные элементы**

В данной работе для исследования были синтезированы золи на основе 14 мл буюксида титана ( $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ), 56 мл изопропилового спирта, а также 0,3–0,5 мл концентрированной азотной кислоты ( $HNO_3$ ). Методика заключается в следующем: требуемое количество буюксида титана заливают изопропиловым спиртом. Затем добавляют раствор азотной кислоты, после чего идет смешивание, вследствие чего происходит нагрев смеси. Все процессы смешивания проводятся исключительно под вытяжкой. После завершения процесса гидролиза температуру золя доводят до комнатной. Для созревания его выдерживают при температуре окружающей среды (22–25 °C) в течение 2-х дней. После чего в раствор были добавлены различные оксиды металлов и редкоземельных элементов (Cu, Ce, Ag, Se, Co, Fe). По изменению вязкости, в зависимости от времени созревания, определяют стабильность и его пригодность для последующего процесса нанесения пленок [3, 4].

Далее на стеклянную подложку методом центрифугирования наносились полученные синтезированные материалы, при котором на вращающуюся пластину наносится доза золь-гель раствора композиции. После сброса излишков раствора и испарения спирта на поверхности получается тонкая пленка необходимой нам композиции. Способ центробежного нанесения пленки характеризуется тем, что осаждающийся слой формируется путем растекания под действием центробежных сил. Основными факторами, определяющими впоследствии толщину и гомогенность формируемых  $TiO_2$ -слоев, являются плотность и пленкообразующие свойства исходного золя.

Термообработку пленок осуществляли на воздухе в муфельной печи путем нагрева образцов до температуры 600°C со скоростью 0,3 °C/с и охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,5 °C/с.

Время выдержки с нанесенной на подложку золь-гель пленкой составляло 20 минут при температуре 600°C. Качество получаемой из растворов пленки зависит от чистоты покрываемой поверхности, чистоты воздуха в помещении, где наносят пленки, срока хранения растворов и скорости вращения подложки. При повышении температуры последовательно протекают процессы удаления воды и этанола (эндотермический эффект в области 100–300°C), окисление органики (экзотермический эффект около 400°C), медленной усадки, связанной с поликонденсацией. При более высокой температуре в интервале 500–600 °C спекание происходит за счет двух механизмов: диффузии и вязкого течения. Покрытия имели высокую прозрачность и однородность по толщине.

## 2. Оптико-механические свойства

С помощью флуориметра Solar CM-2203 были сняты показатели коэффициента поглощения тонких пленок, синтезированных золь-гель методом. Полученные спектры  $\text{TiO}_2$  содержащие оксиды металлов и редкоземельные элементы покрытий на стеклянных подложках были исследованы в диапазоне 300–600 нм. На рисунке 1 представлены графики спектров поглощения.

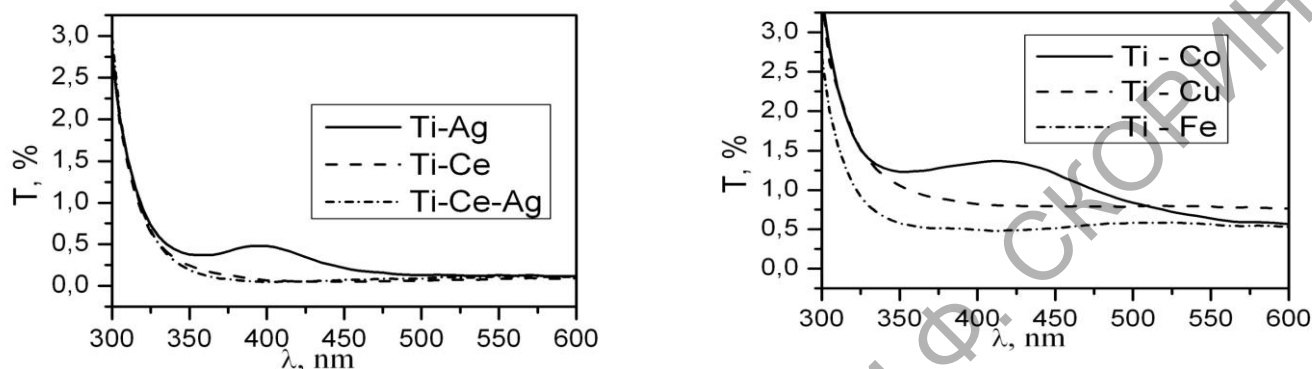
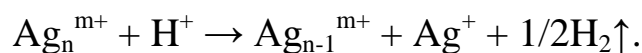


Рисунок 1 – Спектры поглощения покрытий  $\text{TiO}_2$ , содержащие оксиды металлов и редкоземельные элементы

Как можно заметить на рисунке 1, спектр поглощения покрытия, синтезированного с помощью золь-гель метода, имеет резкий подъем почти во всей видимой области и четко выраженный пик плазмонного резонанса на длине волны 400–450 нм. Однако, с увеличением длины волны уменьшается и коэффициент поглощения.

На рисунке 1 представлен спектр поглощения плазмонного пика кластеров серебра, инкорпорированного в  $\text{TiO}_2$ -матрицу. При уменьшении pH среды происходит формирование плазмоннорезонансного пика кластеров  $\text{Ag}_n (n < 5)$  в области 350–450 нм. Образование этого пика обусловлено тем, что кластеры серебра малых размеров, у которых окислительно-восстановительный потенциал меньше нуля ( $E^0 = -1,8 \text{ В}$ ) в водно-спиртовой среде могут восстанавливать ион водорода:



С увеличением числа атомов в кластерах серебра их свойства приближаются к свойствам массивного металла, и вероятность протекания реакции уменьшается. Таким образом, уменьшая pH среды, т.е. увеличивая содержание ионов  $\text{H}^+$  в исходном золе, влечет за собой протекание процессов, снижающих вероятность образования агрегатов серебра. Таким образом, разработана методика формирования золь-гель пленок, легированных кластерами серебра, с заданным положением плазмонно-резонансного пика. На языке квантовой теории этот эффект объясняется «расщеплением» фотонов проходящего света на пары

фотонов с меньшими энергиями, а условие синфазности имеет смысл закона сохранения импульса. Эффект расщепления фотонов называют также параметрическим рассеянием света.

Тенденция плазмонного пика прослеживается и в других покрытиях, кроме покрытий содержащих Се. Такое поведение покрытий легированных церием обусловлено ионизацией атомов церия на длине волны 350–450 нм и поглощением энергии УФ, вследствие чего не происходит плазмонный эффект. Поведение спектральных кривых может быть объяснено различием в скорости гелирования для зольей, и соответственно, влияет на конечную структуру и может оказывать действие на некоторые физико-химические параметры золь-гель пленок, такие как рН раствора, пористость и диэлектрическая проницаемость.

### **Заключение**

В ходе выполнения данной работы были рассмотрены и изучены тонкие пленки на основе бутаоксида титана с добавлением оксидов металлов, и редкоземельных элементов синтезированные золь-гель методом.

Было выяснена зависимость времени созревания и загустения золя от концентрации оксидов металлов, также от вида самого металла. Так, для меди (Cu) оптимальным является 10% содержание в титановом золе, однако примесь железа повышает вязкость смеси и приходилось уменьшать концентрацию до 10%. В результате проведенных исследований по формированию золь-гель пленок легированных оксидами металлов и редкоземельными элементами отработаны режимы нанесения золь-гель пленок методом центрифугирования, определены состав и необходимое количество пленкообразующего раствора для покрытия оптических деталей различного размера. Так же выявлены особенности структурообразования пленок в зависимости от температуры отжига и установлена корреляция между способом формирования пленок и ее оптико-механическими свойствами.

Спектры пропускания показывают, что дальнейшее исследование плёнок содержащих оксидов металлов и редкоземельных элементов могут использоваться для получения гигантского параметрического рассеяния света и нелинейно-оптических эффектов и для измерения оптических характеристик, яркости света и эффективности фотодетекторов.

### **Литература**

1. Klein, L.C. Sol-Gel technology for thin films, fibers, performs, electronic and specialty shapes / L.C. Klein. – New Jersey, 1988. – С. 194–197, 382–386.

2. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology Processing, Characterization and Applications / S. Sakka, H. Kozuka. – Kluwer Academic Publisher, 2004. – 651 p.

3. Mackenzie, J.D. Sol-Gel researches-achievements since 1981 and prospects for the future / J.D. Mackenzie // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2003. – Vol. 26. – № 1–3. – С. 23–27.

4. Пат. 2399589 РФ, МПК А61К8/29. Способ получения дисперсий  $TiO_2$  в форме наночастиц, дисперсии, полученные указанным способом, и применение дисперсий  $TiO_2$  для придания поверхностям заданных свойств / Балди Джованни, Битосси Марко, Барцанти Андреа; заявитель и патентообладатель КОЛОРОББИЯ Италия С.П.А. 2007125485/15; заявл. 2005.12.05; опубл. 20.09.2010; Бюл. 26.

**С.В. Шалупаев, Ю.В. Никитюк, А.А. Серета**

УО «Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОРАСКАЛЫВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ С КУБИЧЕСКОЙ ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ ТИПА АЛМАЗА**

### **Введение**

Одним из наиболее эффективных методов прецизионного разделения хрупких неметаллических материалов является управляемое лазерное термораскалывание. Отличительной особенностью данного метода является разделение материала вследствие образования трещины, формируемой при последовательном лазерном нагреве и воздействии хладагента. К основным преимуществам управляемого лазерного термораскалывания относятся высокая точность разделения и высокая скорость обработки, его безотходность. Исследование особенностей применения данного метода для обработки стекол и керамики было выполнено в работах [1–3].

В работе [4] выполнено численное моделирование термоупругих полей, возникающих в процессе управляемого лазерного термораскалывания различных кристаллов в двумерной постановке задачи, но без учета анизотропии упругих свойств кристаллов. Однако динамика протекания различных физических процессов даже в кубических кристаллах может существенно измениться по сравнению с изотропными средами.

В связи с этим представляется целесообразным проведение трехмерного моделирования процесса управляемого лазерного термораскалывания кристаллов, относящихся к кубической системе, с учетом их анизотропии. В качестве таких кристаллов использованы кремний, германий и арсенид галлия, которые широко используются в современной микроэлектронике.