

Новые кварцевые стекла для цветных термостойких оптических фильтров

А.А.Бойко, Е.Н.Подденежный, И.М.Мельниченко,
В.Е.Гайшун, О.И.Тюленкова, В.С.Дубровский

Созданы высококачественные термостабильные цветные фильтры на базе гелевого кварцевого стекла, легированного ионами хрома, кобальта, меди, цинка, церия, празеодима и неодима. Исследовано влияние примесных ионов на коэффициент поглощения таких стекол.

1. Введение

Высококремнеземистые стекла, легированные соединениями переходных и редкоземельных металлов (ПМ и РЗМ, соответственно), широко используются в высокотемпературном и оптическом приборостроении в качестве оптических фильтров и активных элементов лазерных систем, а также для защиты от излучения в ядерных реакторах [1-5].

Новый шаг в повышении технологического уровня и оптического качества таких материалов может быть сделан с внедрением в их производство низкотемпературного синтеза по золь-гель методу. В этом случае обеспечивается равномерное распределение легирующих компонентов в матрице на молекулярном уровне [6,7].

Целью настоящей работы являлась разработка золь-гель процесса получения кварцевых стекол, легированных оксидами ПМ и РЗМ, при котором реализуется прямой переход золь-гель — стекло.

2. Материалы и методика эксперимента

Исходными веществами для получения образцов служили тетраэтилортосиликат $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС), соляная кислота (в качестве катализатора), тонкодисперсный порошок SiO_2 (аэросил), соли ПМ и РЗМ, растворимые в водно-спиртовой среде. По степени очистки от посторонних примесей реактивы соответствовали квалификации не хуже "ЧДА".

Схема получения легированного гелевого кварцевого стекла включает следующие основные этапы (рис. 1): гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе ТЭОС — H_2O — HCl до получения золя; введение в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) и его диспергирование; добавление в золь солей легирующих примесей; центробежная сепарация твердых частиц и примесей; нейтрализация золь-коллоидной системы до $\text{pH}=5,5\ldots 6,5$

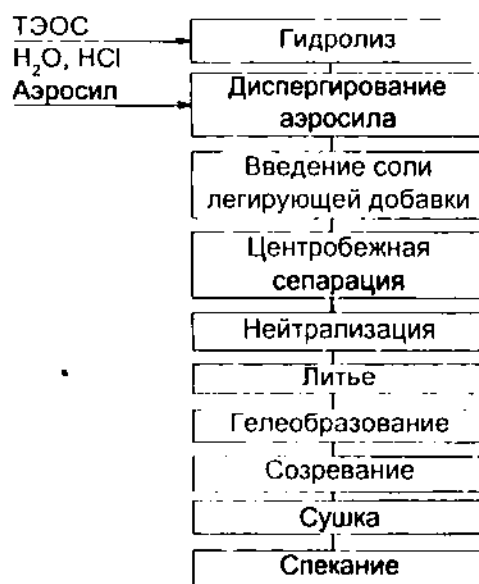


Рис.1 Схема процесса изготовления образцов легированного гелевого кварцевого стекла.

1. слабым основанием; литье жидкого шликера в контейнеры; гелеобразование; сушка геля; текание ксерогелей в муфельной печи на воздухе по программе при выдержке при температуре 150...1200°C в течение 1,5...2 часов.

Спектры поглощения и пропускания образцов сгированных кварцевых стекол регистрировались при медленных скоростях сканирования на спектрометре "Beckman-UV 5270".

Для исследований были приготовлены образы гельного кварцевого стекла, легированного оксидами хрома, кобальта, меди, церия, празеонима и неодима.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены используемые соли, легирующие компоненты, концентрации легирующих оксидов в гельном кварцевом стекле, и войства стекла. На рис. 2,4,5 даны коэффициенты юглс чия гельных кварцевых стекол, выраженные в обратных сантиметрах. На рис.3 представлен спектр пропускания в процентах Се-содержащих гель-стекол.

3.1 Хром

Хром в стеклах может образовывать оксо-комплексы Cr(II), Cr(III) и Cr(VI) [8]. Первые придают стеклу фиолетовое окрашивание, причем длинноволновый край поглощения простирается вплоть до 1400 нм, вторые — зеленое, третьи — от желтого до оранжевого. Результаты исследований по образованию комплексов Cr(IV) и Cr(V) в реальных силикатных матрицах отсутствуют.

Наиболее полно изучены и легко реализуются в стеклах центры Cr(III). Показано (9), что в оксидных стеклах они обычно представляют собой

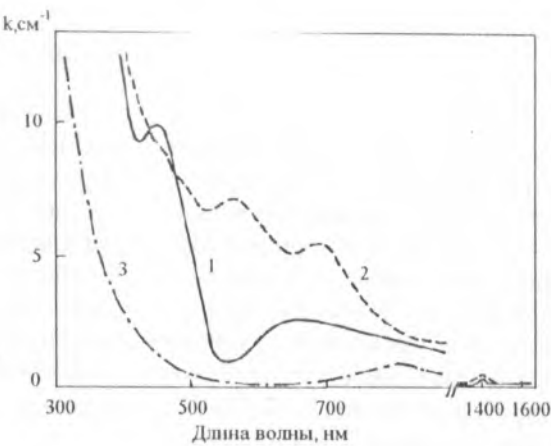


Рис.2 Кривые поглощения гельных кварцевых стекол, легированных оксидами переходных металлов: 1. Cr-содержащее гель-стекло; 2. Co-содержащее гель-стекло; 3. Cu-содержащее гель-стекло.

полиэдры [CrO₆], хотя и не исключается и внедрение хрома в четверной или восьмерной координации. В видимой части спектра указанные центры характеризуются двумя широкими (Δν ~2500 см⁻¹) интенсивными полосами поглощения при 470 и 660 нм, которые интерпретируются как ⁴A₂ → ⁴T_{1,2} - переходы, разрешенные по спину, и узкими (Δν~200 см⁻¹) слабыми полосами поглощения, соответствующими спинзапрещенным переходам ⁴A₂ → ²E; ²T₁. В УФ части спектра при 310 нм присутствует полоса, соответствующая разрешенному переходу ⁴A₂ → ⁴T₁ (P).
На рис.2 (кривая 1) представлен спектр поглощения Cr-содержащего гель стекла, в котором преобладают центры Cr(III) и Cr(II). Поглощение в области 660 нм придает стеклу изумрудно зеленый цвет. Кривая 1 во многом подобна спектру поглощения плавленного кварцевого стекла с хромом [10].

Таблица 1

Исходные компоненты и свойства легированных гельных кварцевых стекол					
Легирующий компонент	Количество в стекле, % масс	Исходный компонент	Плотность, г/см³	Микротвердость, МПа	Наблюдаемый цвет гель-стекол
Cr ₂ O ₃	0,2	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₇	2,203	10396	желто-зеленый
CoO	0,2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	2,210	10596	светло-синий
Cu ₂ O	0,5	CuCl ₂ ·2H ₂ O	2,180	10570	желто-коричневый
CeO ₂	0,5	CeCl ₃ ·7H ₂ O	2,220	10439	от бесцветного
	0,75		2,221	10462	до фиолето-
	1,0		2,226	10491	лилового
	0,1		2,204	10363	от бесцветного
	0,25		2,210	10369	до бледно
Pr ₂ O ₃	0,35	PrCl ₃ ·6H ₂ O	2,214	10372	зеленого
	0,5		2,220	10373	
	0,25		2,205	10352	розово-фиоле-
	0,5		2,208	10363	товый
Nd ₂ O ₃	1,0	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,216	10369	

Кобальт может входить в стекла в виде двух- и трехзарядных ионов, обладающих конфигурацией "оптических" электронов d^7 и d^6 , соответственно, что определяет достаточно сильную чувствительность положения и структуры абсорбционных полос к координации комплексов, симметрии и силе поля лигандов [11-13]. В зависимости от строения матрицы стекла ионы двухзарядного кобальта могут образовывать как октаэдрические [11], так и тетраэдрические комплексы [11-13]. Причем предсказанные теорией [14] положения полос поглощения удовлетворительно совпадают с наблюдаемыми. Для тетраэдрических комплексов $Co(II)$ характерны две сложные полосы в видимой и ближней ИК-областях, соответствующие переходам ${}^4T_2(F) \rightarrow {}^4T_4(P)$ и ${}^4T_4(F)$. Под влиянием LS-взаимодействия [12,13], т.е. отклонения от чистой раселл-саундовской связи, и низкосимметричных искажений тетраэдров [15] эти полосы расщепляются на отдельные компоненты при 500, 590, 670 и 1250, 1580, 1880 нм. Для октаэдрических комплексов $Co(III)$ существуют компоненты при 480 и 530 нм [16], имеется поглощение и в ближней ИК-области. Стекла с $Co(III)$ характеризуются интенсивной абсорбционной полосой в УФ-области спектра и слабоинтенсивной полосой при 690 нм [17].

На рис.2 (кривая 2) представлен спектр поглощения Co -содержащего гель-стекла. Известно, [10], что в материалах, полученных традиционными методами, подавляющая доля кобальта присутствует в форме $Co(II)$. В гель-стеклах имеется значительная доля $Co(III)$, причем в зависимости от условий синтеза, природы матрицы и концентрации активатора соотношение $Co(II)/Co(III)$, а также относительные интенсивности индивидуальных компонентов могут заметно изменяться.

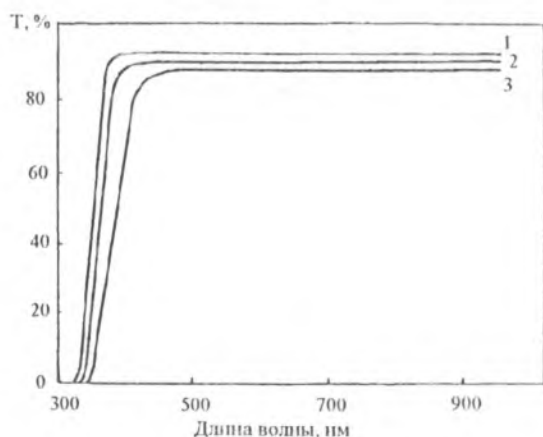


Рис.3 Кривые пропускания Se -содержащих гель-стекол с концентрациями (% масс): 1 (0,5); 2 (0,75); 3 (1).

На рис.2 (кривая 3) представлен спектр поглощения Cu -содержащего гель-стекла. Спектр характеризуется интенсивным фиолетовым поглощением с относительно пологим краем при $\lambda < 500$ нм, слабой диффузионной полосой при $\lambda \sim 800$ нм. Слабоинтенсивная полоса в красной и ближней инфракрасной областях спектра связана $Cu(II)$, а интенсивное поглощение в коротковолновой области обусловлено $Cu(I)$ и, возможно, полосой переноса заряда между кислородом и $Cu(0)$ [18, 19].

3.4 Церий

На рис.3 представлены спектры пропускания Se -содержащих гель-стекол в зависимости от концентрации SeO_2 . Они характеризуются интенсивным ультрафиолетовым поглощением с крутым краем при $\lambda < 400$ нм, относительно слабым диффузным поглощением во всей видимой инфракрасной областях спектра, интенсивность которого падает по мере увеличения длины волны. С увеличением концентрации оксида церия край полосы поглощения смещается в длинноволновую область, уменьшается его крутизна и нелинейно возрастает интенсивность в видимой области спектра.

Ультрафиолетовое поглощение подобных стекол формируется перекрывающимися сравнительно узкой ($\Delta\lambda \sim 40$ нм) полосой при 320 нм (обусловлена межконфигурационными переходами трехзарядных ионов церия) и более широкой ($\Delta\lambda \sim 70$ нм) полосой при 250 нм (обусловлена полосой переноса заряда с лигандов на ионы четырехзарядного церия [20]). Ориентируясь на значения сечений поглощения рассматриваемых оксокомплексов в силикатных стеклах $\sigma_{Ce(III)} \sim 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ и $\sigma_{Ce(IV)} \sim 14,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [20], можно сделать

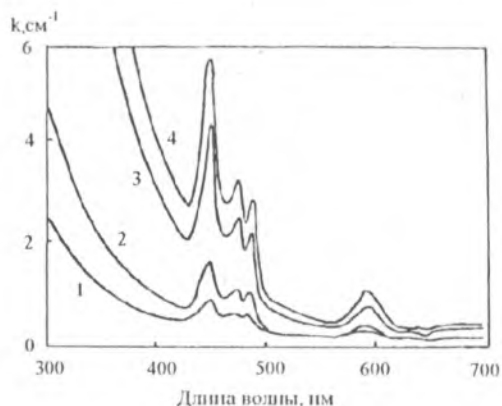


Рис.4 Кривые поглощения Pr -содержащих гель-стекол с концентрациями (% масс): 1 (0,1); 2 (0,25); 3 (0,35); 4 (0,5).

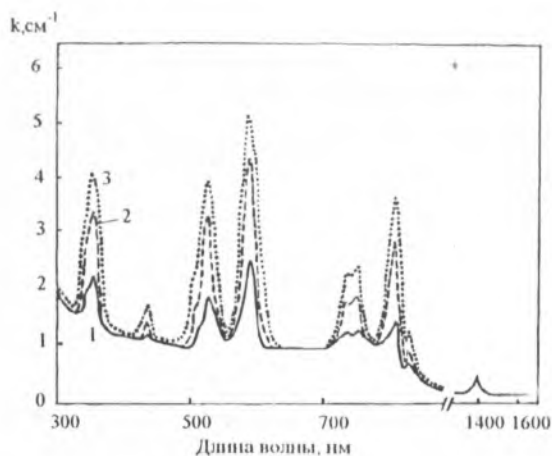


Рис.5 Кривые поглощения Nd-содержащих гель-стекол с концентрациями (% масс): 1 (0,25); 2 (0,5); 3 (1,0).

вывод, что преимущественной формой активатора в спеченных на воздухе гель-стеклах является Ce(IV). Для кварцевых стекол, легированных церием и полученных из расплава, доля Ce(IV) обычно невелика [20]. Данный факт можно объяснить значительно более низкой температурой синтеза гель-стекол, что приводит к отсутствию термической диссоциации кремнезема, происходящей в расплаве по реакции [21] SiO_2 (жидкость) $\rightarrow$ SiO (газ) + $1/2\text{O}_2$ и придающей восстанавливающую способность матрице.

3.5 Празеодим

Оптическое поглощение легированных празеодимом гелевых кварцевых стекол характеризуется широкой полосой поглощения в УФ-области спектра, край которой смещается вправо с повышением концентрации (рис.4). Поглощение в этой области связано с $f-f$ переходами Pr(III) [22]. Кроме того, интенсивное поглощение в УФ-области спектра может быть связано с $f-d$ переходами иона Pr (IV) [23], вероятность появления которых в гелевом кварцевом стекле очень высока.

Полосы поглощения в области 400-500 нм вызваны переходами $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$, $^3\text{P}_0$. Полоса с максимумом в области 591 нм соответствует переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$.

3.6 Неодим

Оптическое поглощение легированных неодимом гелевых кварцевых стекол формируется внутриконфигурационными $f-f$ переходами, наиболее интенсивные из которых $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{F}_{7/2}$ приходятся на область 580 нм [24,25] (рис.5).

Известно, что в высококремнеземистых стеклах, полученных плавлением, нельзя получить достаточно высокие концентрации. Золь-гель метод позволяет повысить концентрацию ионов неодима в гель-стекле до нескольких процентов [26], что представляет практический интерес для получения лазерных элементов из кварцевого стекла с ионами неодима.

Заключение

Золь-гель методом получены новые кварцевые стекла, легированные оксидами ПМ и РЗМ. Исследованы спектры поглощения гелевых кварцевых стекол, легированных Cr_2O_3 , CoO , Cu_2O , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 . Рассмотрено поведение в них легирующих ионов.

На основе созданных гелевых кварцевых стекол получены цветные термостойкие оптические фильтры в форме пластин размерами до $100 \times 100 \times 5$ мм, дисков диаметром до 75 мм и трубок диаметром до 28 мм. Кварцевые светофильтры предполагают широкую гамму применений в светотехнических устройствах, оптике, квантовой электронике и приборостроении.

Литература

1. Полухин В.Н., Физ. и хим. стекла, 1980, №6, с.641.
2. Ефимов А.М., Свойства и разработка новых оптических стекол. Л.: Машиностроение, 1977, с.49.
3. Bichay A.M., J.Am.Ceram.Soc., 1962, V.45, p.389.
4. Бюргановская Т.В., Васильева А.А., Опт.-мех. промышленность, 1972, №1, с.40.
5. Юдин Н.А., Федорова В.А., Стекла и керамика, 1968, №5, с.22.
6. Zelinski B.J.J., Uhlman D.R., J.Phys.and Chem.of Solids., 1984, V.45, p.1069.
7. Dislich U., J.Non-Cryst. Solids, 1986, V.80, p.115.
8. Карапетян Г.О., Луктер С.Г., Юдин Д.М. Оптика и спектр, 1963, №14, с.700.
9. Бокни Н.М., Захаров В.К., Колобков В.П. и др. В сб.: "Спектроскопия кристаллов", 1975, с.367.
10. Schultz P.C., J.of the American Ceramic Society, 1974, V.57, p.309.
11. Agian M.A., Moore H., Trans. Soc. Class. Techn., 1955, V.39, p.215.
12. Holmes O.G., McClure D.S., J.Chem. Phys., 1957, V.26, p.1686.
13. Bates T., Modern Aspects of the Vitreous State, 1962, No.2, p.195.
14. Tanabe Y., Sugano S., J.Phys.Soc.Japan, 1954, p.753.
15. Амосов А.В., Бокни Н.М., Вассерман Н.М. и др. В сб.: "Спектроскопия кристаллов", 1973, с.305.
16. Грум-Гржимайло С.В., Плюскина И.И., Кристаллография, 1958, №3, с.175.
17. Веинберг Т.И., Лунькин С.П., Журн. "Прикладная спектроскопия", 1975, т.23, с.86.
18. Карапетян Г.О., Изв. АН СССР, сер. физ., 1961, т.25, с.539.

19. Гурьев Н.В., Ермоласва Г.И., Охтинская О.Д. и др. Физ. и хим. стекла, 1990, т.17, с.593.
20. Арбузов В.Н., Велянкина Н.Б., Физ. и хим. стекла, 1990, т.16, с.593.
21. Лско В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевых стекол, Изд-во "Наука", 1985.
22. Adam J.L., Sibley W.A., J.Non-Cryst. Solids, 1985, V.76, p.267.
23. Hoefdraad H.E., J.Inorg.nucl.Chem, 1975, V.37, c.1917.
24. Wang S.H. and Hench L.L., Science of Ceramic Chemical Processing, eds. L.L.Hench and P.R.Ulrich / J.Wiley and Sons, New York, 1986, p.201.
25. Дрожжиков В.А., Производство и исследование стекла и силикатных материалов, ГИС, 1976, Вып.5, с.253.
26. Pope E.J.A. and Mackenzie J.D. J.Non-Cryst. Solids, 1988, V.106, p.236.

Бойко Андрей Андреевич — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), младший научный сотрудник. Специалист в области твердого тела.

Поддепенский Евгений Николаевич — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Специалист в области технологии материалов электронной техники и оптики.

Мельниченко Игорь Михайлович — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), доктор технических наук, профессор. Специалист в области физики твердого тела.

Гайишун Владимир Евгеньевич — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), младший научн.сотрудник. Специалист в области физики твердого тела.

Тюленкова Ольга Ивановна — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), младший научн.сотрудник. Специалист в области технологии материалов электронной техники и оптики.

Дубровский Владимир Сергеевич — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Республика Беларусь), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физикохимии полимерных и стеклообразных материалов.