

Золь-гель синтез фторированных гелей и обезвоженного кварцевого стекла для оптики и квантовой электроники

Е.Н.Подденежный, Б.В.Плющ, М.Н.Капшай, Н.Н.Рунцо,
И.М.Мельниченко, А.А.Бойко

С помощью золь-гель метода получены фторированные гели и обезвоженное кварцевое стекло с содержанием гидроксильных групп 3-5 ppm (газофазное фторирование) и 30-80 ppm (жидкофазное фторирование). Исследовано "поведение" ионов фтора в пористой структуре при термической эволюции гелей до состояния прозрачного кварцевого стекла. Приведены результаты порометрии, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии фторсодержащих гелей и обезвоженного кварцевого стекла. Полученные монолитные ксерогели и оптические высококачественные стекла могут найти применение в оптическом приборостроении, квантовой электронике и системах связи.

Введение

Фтор в последнее время становится популярным легирующим элементом для снижения показателя преломления чистых кварцевых стекол в производстве оптического волокна [1]. Кроме того, легируемое фтором градиентное оптическое волокно с низким содержанием ОН-групп может стать хорошим кандидатом для работы на длинах волн 0,85 и 1,3 мкм в условиях повышенной радиации, ввиду того, что оно имеет небольшие потери в оптическом тракте при облучении [2]. Однородное кварцевое стекло высокой степени чистоты находит также широкое применение при конструировании оптических элементов в лазерной технике: квантронов, окон с высоким пропусканием в УФ- и ближнем ИК-диапазоне, подложек для фильтров и зеркал [3].

Использование золь-гель процесса для синтеза кварцевого стекла, легируемого фтором, является более предпочтительным из-за его низкой температуры спекания. Введение фтора в ксерогели уменьшает образование пузырей во время уплотнения до состояния прозрачного кварцевого стекла и исключает вспенивание стеклозаготовки во время

вытяжки оптического волокна при высоких температурах (2000-2200°C).

Известно, что легирование кварцевого стекла фтором представляет собой сложный процесс [4]. При газофазном легировании содержание фтора зависит от удельной поверхности исходных гелей и условий термообработки. Улетучивание фтора путем испарения SiF₄ при высоких температурах приводит к снижению содержания легирующего компонента в кварцевом стекле и формированию градиента показателя преломления в штапиковых кварцевых преформах. Метод жидкофазного легирования путем добавления фторированного алкоксида кремния Si(OC₂H₅)₂F в исходный золь позволяет повысить содержание легирующего компонента в кварцевом стекле [1].

Метод жидкофазного легирования кварцевого стекла фтором с использованием F-содержащего соединения (NH₄F) был предложен в работе [4]. Максимальное значение содержания фтора было ограничено 0,2 масс.%.

Способ введения ионов F⁻ в гель-преформу с использованием фторида аммония в качестве источника фтора и структурное "поведение" ионов F⁻ в матрице кварцевого гель-стекла описаны в статье

[5], а модифицирование пористой структуры гибридных ксерогелей путем жидкофазного легирования органическими F-содержащими растворами и свойства полученного гель-стекла приведены в работе [6].

В настоящей статье описывается технология получения фторсодержащих гелей и обезвоженного кварцевого гель-стекла в гибридном золь-гель процессе, а также влияние ионов F⁻ на структуру ксерогелей и оптические свойства кварцевого стекла.

Экспериментальная часть

Фторированные гели и обезвоженные кварцевые стекла были получены с использованием гибридного золь-гель процесса [6], модифицированного в части техники легирования. Схема гибридного золь-гель процесса показана на рис.1 и включает в себя следующие стадии: гидролиз ТЭОС в четырехкомпонентной системе Si(OC₂H₅)₂-C₂H₅OH-N₂O-HCl с молярным соотношением 1:2:16:0,01 путем активного перемешивания смеси во фторопластовом реакторе в воздушной атмосфере, добавку к смеси ультрадисперсного порошка диоксида кремния (аэросил Т30, фирмы Wacker-Chemie GmbH, Германия) в качестве наполнителя, ультразвуковое диспергирование с механическим перемешиванием смеси и центрифужную сепарацию от агломератов и частиц пыли. Затем полученный золь стабилизируется с помощью раствора аммиака при pH=6,5 и далее выливается в пластмассовые контейнеры, где гелирует в течение 20-30 минут в закрытом состоянии, принимая форму дисков и стержней. После окончательного затвердевания смеси контейнеры открывают и гели промывают дистиллированной водой. Далее влажные гели медленно сушат на воздухе при температурах 30-60°C в течение 7-14 дней в зависимости от размера. После сушки ксерогели фторируют металлами газофазного или жидкофазного легирования. Для газофазного легирования используют смесь фреон/кислород, получаемую в смесительном реакторе при температуре 600°C. Техника газового легирования ксерогелей фтором состоит из следующих этапов: высушенные гели помещают в трубу из чистого плавного кварцевого стекла в горизонтальную муфельную печь и продувают реактор смесью C₂Cl₂F₂/O₂ со скоростью 0,2 л/мин. Температуру печи поднимают от комнатной до 1000°C со скоростью 250°C/ч. Во время повышения температуры до 500°C органические соединения, находящиеся в порах ксерогеля, выгорают и фтор входит

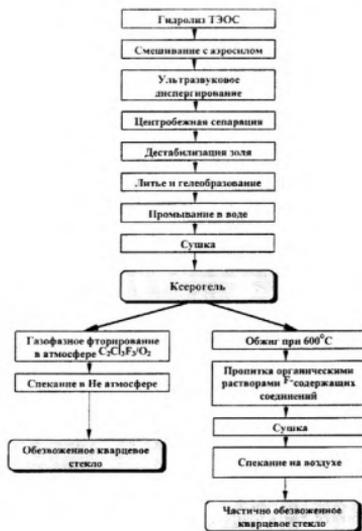


Рис.1 Схема получения кварцевого стекла.

в пористую структуру, замещая OH-группы на поверхности пор.

Вариант жидкофазного легирования не требует высоких температур для фторирования, и процесс введения F-ионов в матрицу ксерогеля проходит при комнатной температуре. Для легирования фтором используются такие реагенты как HF и NH₄F. Прокаленные на воздухе ксерогели (600°C, 2 ч) импрегнируют органическими растворами, содержащими F-ионы. В качестве растворителей были применены вещества с низким значением величины поверхностного натяжения: ацетон, этанол и изопропанол. Применение водных растворов фторсодержащих соединений приводит к растрескиванию монокристаллических гелей на многочисленные фрагменты. Импрегнирование образцов гелей в форме дисков осуществляли в вакуумной камере при разрежении 5-10 торр, далее гели высушивали при температурах 30-60°C в течение 10-14 часов в термощкафу. Спекание высушенных гелей до состояния прозрачного кварцевого стекла осуществляли на воздухе в муфельной печи при температуре 1200-1300°C. Применение органи-

ческих F-содержащих растворов для легирования ксерогелей фтором позволяет получить прозрачные монолитные гель-стекла без трещин и вспенивания.

Удельную поверхность и относительный объем пор в высушенных формованных гелях измеряли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием адсорбции аргона при температуре жидкого азота, а распределение пор по размерам рассчитывали исходя из изотерм адсорбции-десорбции бензола [7]. Для этих измерений были приготовлены серии образцов ксерогелей, термообработанных на воздухе при температурах от 60 до 1200°C (60, 600, 800, 1000, 1100, 1200°C) с выдержкой при каждой температуре в течение двух часов.

Для исследования структуры и морфологии пористой структуры гелей и спеченных гель-стекло использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Спектры поглощения и пропускания измеряли с помощью спектрофотометров SPECORD IR-75 и BECKMAN-5270 на образцах стекла толщиной 2-4 мм. Содержание гидроксильных групп в образцах спеченного стекла рассчитывали из ИК-спектров с использованием соотношения [8]:

$$[\text{OH}](\text{ppm}) = \frac{1000}{t} \log \frac{T_a}{T_b}$$

где t — толщина образца (мм), T_a — пропускание на длине волны 2,6 мкм, T_b — пропускание на длине волны 2,72 мкм.

Показатель преломления чистых и фторированных гель-стекло измеряли методом пространственной фильтрации с использованием чистого плавленого кварцевого стекла в качестве стандарта.

Содержание фтора и хлора в полученных гель-стеклах измеряли методом электронно-зондового микроанализа (CAMEBAX, Франция).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пористость и морфология гелей

Параметры пористой структуры гелей и стекло, измеренные и рассчитанные для интервала температур 60-1200°C, приведены в табл. 1

Из рассмотрения табл. 1 можно констатировать, что для нефторированных ксерогелей объем пор растет по мере подъема температуры до 800°C и, когда температура достигнет 1100°C, начинается процесс схлопывания пор, что приводит к величине пористости 1,6%. При температуре 1200°C все поры исчезают, а плотность образца приближается к плотности плавленного кварцевого стекла. Характер распределения пор практически не изменяется вплоть до 800-1200°C, а уплотнение связано в данном случае только с уменьшением количества пор в структурной сетке геля. Удельная поверхность растет до ~800°C, что вызвано, по-видимому, реакциями поликонденсации, проходящими внутри скелета ксерогеля и удалением интермещелярной жидкости. После 800°C удаляется водородно-связанная вода ($\text{Si-OH} \cdots \text{H} \leq \text{O}$) и частично поверхностные силанольные группы ($\text{Si}_2\text{-OH}$), что приводит к получению химически стабильного и механически прочного ксерогеля (стабилизированный ксерогель) [9].

На рис.2 приведена картина распределения пор по размерам для чистого (1) и легированного из жидкой фазы (2) фторированного ксерогеля, прокаленного до 600°C. Из рассмотрения рисунка видно, что выдержка ксерогелей в органическом растворе, содержащем F-ионы (NH_4F +ацетон), за которой следует сушка и термообработка до 600°C, приводит к уменьшению удельной поверхности и росту размеров пор.

Таблица 1

Пористость и морфология гелей и стекло					
Образец	Температура обработки, °C	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Максимальный радиус пор, нм	Примечания
1	60	226	0,528	2,5 13,0	бимодальное распределение тримодальное распределение
2	600	224	0,718	2,5 6,0 12,0	
2Г*	600	197	0,254	3,0 5,0 25,0	—
3	800	250	0,825	2,5 6,0 20,0	—
4	1000	233	0,605	3,0 5,0 23,0	—
5	1100	6,2	0,013	3,0 5,0 23,0	—
6	1200	0,0	0,0	беспористый	стекло

*Образец 2Г подвергался фторированию путем жидкофазного легирования

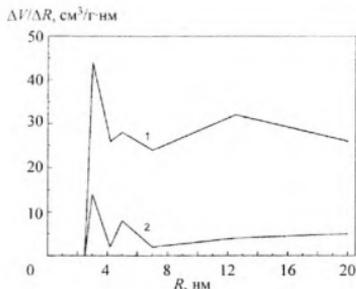
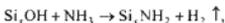


Рис.2 Распределение пор по размерам в нелегированных (1) и фторированных (2) ксерогелях, термообработанных при 600°C.

Распределение пор по размерам в нелегированных и фторированных гелях также имеет тримодальный характер — поровая структура содержит микропоры (3,0 нм), мезо- и макропоры (5,0-25,0 нм). Однако, размеры пор растут в связи со взаимодействием силикатной основы с ионами фтора в растворе, а также в газовой фазе во время нагрева, в связи с диссоциацией фторида аммония [10]:



Необходимо отметить, что фторированные ксерогели уплотняются до состояния прозрачного стекла при более низких температурах, чем чистые, а именно, при 1150-1180°C.

На рис.3 приведены поверхности скола образцов ксерогелей, нагретых до температур 60 (а); 600 (б) и 1100°C (в), полученных с помощью растрового электронного микроскопа. На фотографиях а и б видно, что структура ксерогеля сформирована из глобулярно-цепочечных элементов. Пористая трехмерная структура содержит поры переходного характера. Структура образца 5 (табл.1) имеет глобулярную структуру с небольшим объемом макропор. Авторы [11] полагают, что формирование слоистой структуры в гибридных гелях происходит вследствие полимеризации фрактальных частиц, получаемых в полидисперсных коллоидных системах.

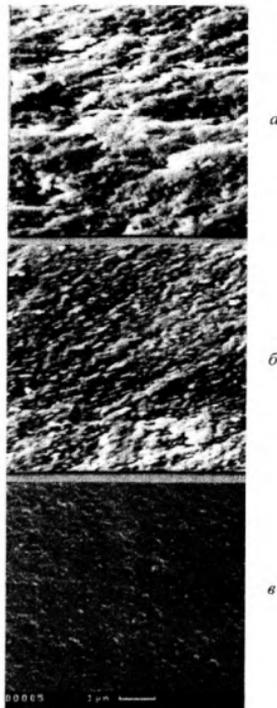


Рис.3 РЭМ-изображение поверхностей скола ксерогелей, термообработанных при 60 (а), 600 (б) и 1100°C (в).

Образец 6 (спеченное кварцевое гель-стекло) после химического травления в 40% HF (рис.4) демонстрирует глобулярную структуру (РЭМ), сформированную из блоков с размерами около 100 нм путем перестройки глобулярно-цепочечных агломератов.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) образцов ксерогелей, термообработанных при 600°C (рис.5), показала, что поры спеченных ксерогелей имеют рельефный характер с высотой неровностей 10-20 нм, а их морфология коррелирует с картинками, получаемыми методами РЭМ.

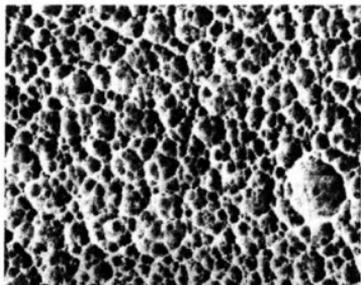


Рис. 4 РЭМ-изображение поверхности гелевого кварцевого стекла после травления в растворе плавиковой кислоты (40%HF, 30 мин). Увеличение $\times 500$.



Рис. 5 АСМ-изображение поверхности стекла силикагеля, отожженного при 600°C

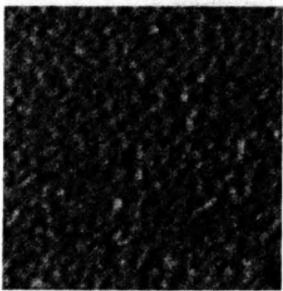
Поверхность стекла фторированного кварцевого геля-стекла, спеченного в атмосфере гелия после процесса газозольного легирования (из смеси фреон/кислород) наблюдали с использованием атомно-силового микроскопа (рис. 6). Было отмечено, что в данном случае формируется однородная структура из глобул с размерами 5-10 нм.

Оптические свойства нелегированного и фторированного кварцевых гелей-стекла

Главной проблемой в производстве золь-гель оптики является удаление с поверхности геля гидроксильных групп и водородно-связанной воды на поверхности пор, которая приводит к повышению



a



б

Рис. 6 АСМ-изображение поверхности стекла фторированного в газовой фазе кварцевого геля стекла а — 10 \times 10 мкм, б — 1,7 \times 1,7 мкм

поглощения света практически во всем диапазоне от УФ- до ИК-области, снижает возможности применения кварцевых гелей-монокристаллов [9].

ИК-спектры образцов кварцевого геля-стекла, полученного в гибридном золь-гель процессе, приведены на рис. 7. Нелегированное стекло, полученное путем спекания при температуре 1200°C на воздухе без дегидроксилирования содержит гидроксильные группы в количестве 2000-2500 ppm (кривая 1).

Процедура жидкофазного легирования из фторсодержащих соединений, вероятно, неспособна полностью удалить ОН-группы из кремнеземной пористой сетки, и значительное число ионов гидроксила остается в объеме стекла после уплот-

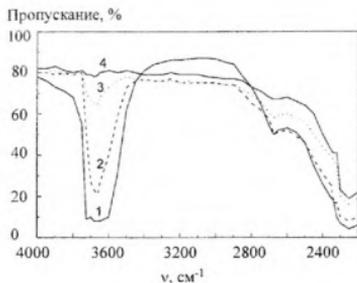


рис.7 Кривые пропускания образцов гелев-стекло: 1 — нелегированное стекло; 2 — частично-обезвоженное стекло путем жидкофазного легирования в смеси HF-изопропанол; 3 — частично-обезвоженное стекло (смесь HF-ацетон); 4 — обезвоженное методом газофазного фторирования кварцевое гелев-стекло

нения (стеклования гелей). Остаточное содержание OH-групп в таких стеклах составляет 30-80 ppm. (рис.7, кривые 2 и 3).

Процесс газофазного фторирования даст возможность снизить уровень содержания гидроксидов до 3-5 ppm (рис.7, кривая 4), однако приводит к увеличению концентрации ионов F⁻ и Cl⁻ в структуре стекла до 0,4-0,45 масс.% и 0,17 масс.%, соответственно. Такие стекла обладают пропусканием в области 3671 см⁻¹ около 90% и могут применяться в ИК-технике в качестве окон, подложек и оптических деталей.

При газофазном легировании ксерогелей фтором происходит замещение OH-групп на поверхности пор на фтор-ионы, а при схлопывании пор за счет процессов поликонденсации и вязкого течения происходит дополнительное высвобождение HF в соответствии с реакцией [5]:



и формирование мостиковых связей в кремнекислородном каркасе стекла.

Однако, удаление фтора из объема стекла при его спекании приводит к созданию градиента концентрации фтор-ионов по диаметру заготовки, а вследствие этого — к градиенту показателя преломления. Измерения показателя преломления нелегированных гелевых кварцевых стекол, спеченных на воздухе, дали значения $n_D = 1,4570$ для $\lambda = 0,63$ мкм, а после фторирования во фреон-кислородной атмосфере (в центре стержневого образца) — $n_D = 1,4532$. Увеличение времени фторирования дало

возможность получения минимального показателя преломления $n_D = 1,4507$ при содержании ионов гидроксила в стекле менее 1 ppm.

Заключение

Разработан новый метод синтеза кварцевого стекла, легированного фтором, с использованием гибридного золь-гель процесса.

Процесс газофазного легирования пористой заготовки ксерогеля фтором из смеси фреон-кислород дал возможность получения обезвоженного кварцевого стекла до уровня содержания гидроксильных групп 1-5 ppm. Жидкофазное введение ионов фтора в матрицу гелев-стекла с использованием F-содержащих соединений (HF, NH₄F) привело к формированию частично-обезвоженного кварцевого стекла (содержание OH-групп составило 30-80 ppm).

Изучение морфологии и параметров пористости ксерогелей показало, что ионы фтора, введенные в кремнекислородную матрицу, снижают объем пор и уменьшают удельную поверхность. Содержание ионов фтора в матрице гелев-стекла составляет от 0,2 до 0,45 масс.% в зависимости от способа легирования, а показатель преломления n_D лежит в пределах 1,4507-1,4570.

В гибридном золь-гель процессе, разработанном авторами, были получены стержни высокочистого кварцевого стекла, легированного фтором диаметром до 22 мм и длиной до 100 мм и трубки диаметром до 20 мм. Синтезированное таким образом стекло может найти применение в ИК-технике и квантовой электронике для создания оптических элементов с высоким пропусканием, а также в волоконной оптике для производства опорных труб при вытяжке особочистого и легированного кварцевого оптического волокна.

Литература

1. Shibata S., Kitagawa T. and Horigushi M. J. of Non-Cryst. Solids, 1988, v.100, p.269.
2. Sanada K., Shamoto T., Inada K. J. of Non-Cryst. Solids, 1995, v.189, p.283.
3. Shibata S. J. of Non-Cryst. Solids, 1994, v.178, p.272.
4. Zhongcheng W., Renjie T., Oing S. and Mei'e C. Proc of XVII Int. Congress on Glass, Beijing, China, 1995, v.4, p.544.
5. Sijian G. and Zheran G. Proc. of XVI Int. Congress on Glass, Madrid, Spain, 1992, v.7, p.39
6. Бойко А.А., Подденжных Е.Н., Мельниченко И.М., Площ Б.В. Материалы, технологии, инструменты, 1998, №1, с.77.

7. Бойко А.А., Поддєнежный Е.Н., Мельниченко И.М., Баглай А.К., Островский Л.К. Известия Академии наук Беларуси. Сер. хим. наук, 1994, т.4, с.101.
8. Pope E.J. and Mackenzie J.D., J. of Non-Cryst Solids, 1988, v.106, p.236.
9. Hench L.L. and West J.K. Chem.Review, 1990, 90, p.33.
10. Айлер Р. Химия кремнезема, 1982, т.1,2. 1127с.
11. Kundu D., Karmakar B. and Ganguli D., VI Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Oct. 6-11, 1991, Seville, Spain, p.1309.

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

Плюц Борис Васильевич — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Беларусь), научный сотрудник, специалист в области химии и золь-гель технологии.

Капшаў Мария Николаевна — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Беларусь), научный сотрудник. Специалист в области квантовой электроники и технологии золь-гель процессов.

Рунцо Надежда Николаевна — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Беларусь), инженер. Специалист в области химии и технологии золь-гель процессов.

Мельниченко Игорь Михайлович — Гомельский государственный университет (Беларусь), профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области физики твердого тела.

Бойко Андрей Андреевич — Гомельский государственный технический университет им.П.О.Сухого (Беларусь), кандидат физико-математических наук, заведующий (научный руководитель) лаборатории. Специалист в области физики твердого тела и технологии золь-гель процессов.