

УДК 666.266(088.8)

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕЛЬНЫХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

А.В.СЕМЧЕНКО^а, В.Е.ГАЙШУН^а, Е.Н.ПОДДЕНЕЖНЫЙ^а, И.М.МЕЛЬНИЧЕНКО^{а*}, А.А.БОЙКО^б

Описан золь-гель метод получения гелевого кварцевого стекла, легированного редкоземельными элементами. В работе приведены спектры поглощения гелев-стекел, легированных неодимом, самарием, эрбием, церием. Исследовано влияние атмосферы спекания на содержание в них гидроксильных групп.

Введение. В последнее время золь-гель метод интенсивно используется как новый перспективный путь синтеза кварцевых стекол, так как имеет ряд специфических преимуществ по сравнению с традиционными методами (плавлением кварца и соответствующих оксидов, газопламенным гидролизом, методом соосаждения и др.). Во-первых, начиная с хорошо смешанных растворов либо зольей, химическая однородность может быть получена даже на молекулярном уровне, что крайне важно при получении цветного стекла. Кроме этого, имеется возможность сохранять высокую чистоту исходного материала, так как можно избежать стадий измельчения и травления, которые обычно используются при варке стекла.

Во-вторых, золь-гель процесс даёт возможность получить удобный способ придания определенной формы изделиям, используя методы низкотемпературного литья. В-третьих, новый метод позволяет синтезировать продукты при относительно низких температурах (1200–1350°C), минуя стадию варки [1].

Свойства кварцевого стекла, изготовленного по золь-гель технологии, при полном спекании идентичны свойствам стекла, полученного плавлением (таблица) и отличаются только повышенным содержанием гидроксильных групп для гелев-стекел, не подвергшихся специальной обработке.

Для исследований были синтезированы гелев-стекла, легированные неодимом, церием, самарием и эрбием.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходных компонентов для получения кварцевых гелев-стекел, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), были использованы тетраэтилортосиликат (ТЭОС) марки ОСЧ 14-50П-1 (ТУ 6-09-5230-82), аэросил марки Т-30 (фирмы Wacker HDK, ФРГ); 0,1N соляная кислота марки ОСЧ, а также соли РЗЭ, растворимые в водно-спиртовой среде и имеющие классификацию не хуже Ч.

Легированное РЗЭ кварцевое гелев-стекло с повышенным содержанием ОН-групп получают по золь-гель процессу, включающему следующие этапы: гидролиз ТЭОСа в трехкомпонентной системе ТЭОС-Н₂O-HCl (мольное отношение компонентов 1:16:0,01) до получения золя; диспергирование в золе аэросила марки Т-30 на ультразвуковой установке УЗО-44-М1; очистка полученного золь-коллоида от примесей и грита методом центробежной сепарации при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течении 60 мин; нейтрализация среды до pH = 5...6 водным раствором NH₃; литье жидкого шликера в формы из гидрофобного материала; телеобразование и созревание гелей в паровоздушной атмосфере; сушка в стационарных условиях при температуре 60°C; спекание заготовок в муфельной или трубчатой печи по программе на воздухе до температуры 1200°C. Легирующие ионы РЗЭ вводились в виде солей либо на этапе

Таблица. Свойства кварцевого стекла.

Характеристика	Метод получения	
	плавление	золь-гель
Плотность, кг/м ³	2203	2201
Показатель преломления	1,458	1,458
Содержание ОН-групп, мас. %	0,03–0,05	0,0005–0,1
Микротвердость, МПа	6860–8850	7000–8500
ТКЛР, 10 ⁶ К ⁻¹	5,5–5,8	5,5
Модуль упругости	73000	71000±1000

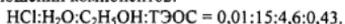
^а Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины, Проблемная НИЛ перспективных материалов. Беларусь, 246699, г.Гомель, ул. Советская, 104.

^б Гомельский политехнический институт им. П.О.Сухого. Беларусь, 246746, г.Гомель, пр. Октября, 48.

* Автор, с которым следует вести переписку.

приготовления золя, либо путем пропитки прокалённого до 1000°C ксерогеля и последующего его спекания до получения стекла.

Технология получения легированного РЗЭ гель-стекла с пониженным содержанием ОН-групп отличается тем, что в процессе гидролиза используется этиловый спирт при следующем мольном соотношении компонентов:



Высушенные гели далее прокаливались во фторсодержащей атмосфере, затем пропитывались в растворе соли легирующего РЗЭ и окончательная термообработка проводилась в гели до температуры 1300°C.

Были проведены спектрально-люминесцентные исследования синтезированных образцов, оценено влияние атмосферы спекания на содержание в них гидроксильных групп.

Спектры поглощения образцов легированных

кварцевых стекол (рис. 1) регистрировались при комнатной температуре при медленных скоростях сканирования на спектрофотометре BECKMAN-UV5270. Процентное содержание легирующих элементов определялось с помощью рентгеновского микроанализатора CAMEBAX и известным образом переводилось в объемную концентрацию. Необходимые для этого значения плотности стекла определялись методом гидростатического взвешивания. ИК-спектры пропускания образцов регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометре SPECORD 751R (рис. 2).

Результаты исследований.

Nd-содержащие гель-стёкла (рис. 1а). Оптическое поглощение легированных неодимом геле-стекло формируется внутриконтинуальными f-f переходами, наиболее интенсивные из которых $^4_{1/2} \rightarrow ^4_{3/2}$, $^2F_{7/2}$ приходится на область 580 нм. Наилучшие результаты были получены при одно-

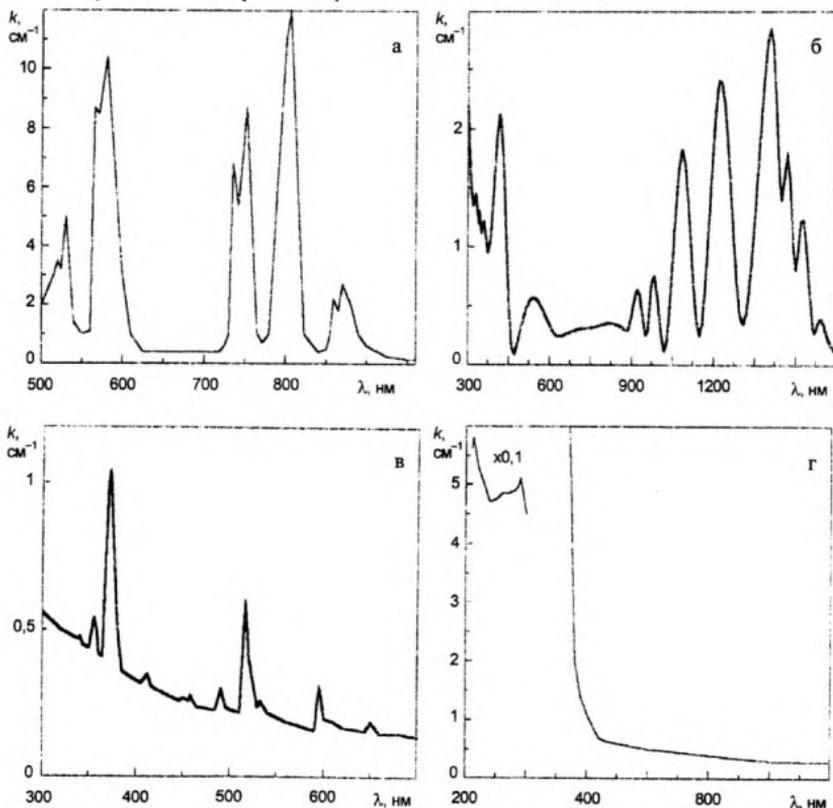


Рис. 1. Спектры поглощения гелевых кварцевых стёкол, содержащих: а - Nd, б - Sm, в - Er, г - Ce

временном введении в стекло на стадии золя солей неодима и церия. В этом случае была достигнута концентрация неодима, близкая к 2 мол.% (концентрация церия 0,5 мол.%). Объемная концентрация неодима составляет $6,4 \cdot 10^{20}$ ионов/см³. Аналогичные результаты были получены при одновременном введении неодима и алюминия. При активировании только ионами неодима достигнуть таких концентраций не удается из-за их сегрегации. Кроме того, в этом случае имеет место существенное нарушение закона Бера, приводящее к уменьшению удельного поглощения с ростом концентрации активатора.

В результате проведенных исследований установлено, что ионы неодима входят в кварцевые гель-стекла преимущественно в виде ассоциатов соответствующих оксокомплексов. Размер и число этих ассоциатов при введении активатора на стадии золя в малых концентрациях значительно уменьшается. Исследование в качестве буферных элементов алюминия и церия сопровождается образованием сложных Al-Nd- и Ce-Nd-центров. Появление первых приводит главным образом к значительному ослаблению кроссрелаксационного тушения люминесценции ионов неодима, а вторых – к резкому изменению их спектров [2].

Sm-содержащие гель-стекла (рис. 16). Объемная концентрация самария составляла $14,5 \cdot 10^{19}$ ионов/см³. При спекании на воздухе самарий реализуется в таких стеклах в трехвалентном состоянии, а узкие полосы поглощения активированных стекол обусловлены переходами внутри $4f^6$ оболочки ионов Sm³⁺ [3]. Монотонное возрастание коэффициента поглощения с уменьшением длины волны объясняется свторассеянием. Из рассмотрения также необходимо исключить полосу при 1380 нм, соответствующую первой гармонике основных колебаний иона гидроксила. При идентификации спектральных полос оказалось, что наиболее интенсивными являются полосы 1060, 1210 и 1350 нм, соответствующие переходам $^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{9/2}, ^6F_{7/2}, ^6F_{5/2}$. Было обнаружено, что спектральные характеристики Sm-содержащих стекол практически не изменяются при варьировании концентрации ионов самария в пределах $(4-18) \cdot 10^{19}$ ионов/см³ и переходе от активации на стадии золя к активации путем пропитки ксерогеля.

Er-содержащие гель-стекла. Наиболее интенсивные полосы в спектре поглощения Er-содержащего стекла (рис. 1в), полученного золь-гель методом, соответствуют переходам из основного состояния $^4I_{11/2}$ на уровни $^4G_{11/2}$ (372 нм) и $^2H_{11/2}$ (517 нм). Полуширина полос составляет примерно 10 нм. Содержание ионов эрбия в стекле – $1,6 \cdot 10^{19}$ ионов/см³ [4]. В спектре имеется некоторый фон, который растет по мере удаления в УФ-область, что говорит о наличии рассеянного света. Помимо линий, принадлежащих ионам Er³⁺,

в спектре поглощения имеются паразитные полосы с максимумами на 1380, 2200 и 2770 нм, интенсивность которых не зависит от концентрации эрбия. Появление данных полос можно объяснить наличием в образцах ОН-групп.

Ce-содержащие гель-стекла (рис. 1г). Спектр поглощения Ce-содержащего гель-стекла, содержащего 0,5 мас.% церия, характеризуется интенсивным УФ-поглощением в видимой и ИК-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 поглощения в видимой области спектра. Ориентируясь на значения сечений поглощения рассматриваемых оксокомплексов в силикатных стеклах $\sigma_{Ce(III)} \sim 2,8 \cdot 10^{-18}$ см² и $\sigma_{Ce(IV)} \sim 14,8 \cdot 10^{-18}$ см², можно сделать вывод, что преимущественной формой активатора в спеченных на воздухе гель-стеклах является Ce(IV) [5].

Влияние атмосферы спекания на содержание ОН-групп в гель-стеклах. Описанные выше гелевые кварцевые стекла, легированные неодимом и эрбием не могут быть использованы для вытягивания волокон из-за большого содержания в них гидроксильных групп, которые являются причиной образования пузырьков, если такое прозрачное стекло подвергнуть термической обработке при температуре выше 1200°C, а также причиной тушения люминесценции [6]. Поэтому были проведены исследования с целью удаления гидроксильных групп из гель-стекол.

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее эффективным средством удаления ОН-групп является термическая обработка во фторсодержащих газообразных средах и гелии. В этом случае существенное влияние оказывает объемная плотность: чем она меньше, тем до более высоких температур возможно спекание (адсорбированные примеси, являющиеся причиной образования пузырьков и трещин, могут высвободиться и удалиться), а также тем больше вероятность того, что весь объем ксерогеля полностью подвергнется обработке фтором и гелием. Для термообработки использовались гелий марки ОСЧ и фреон F-113 (CCl₂F–CClF₂).

На рис. 2 приводятся ИК-спектры пропускания гелевых кварцевых стекол, легированных ионами Nd (кривая 1), ионами Er (кривая 2) и термообработанных во фторсодержащей атмосфере. Было определено содержание гидроксильных групп в этих стеклах, которое составило 0,0032 мас.% и 0,0005 мас.% соответственно. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что проведение окончательного спекания в гелии существенно снижает содержание ОН-групп.

Это объясняется тем, что гелий имеет большее значение коэффициента диффузии в сравне-

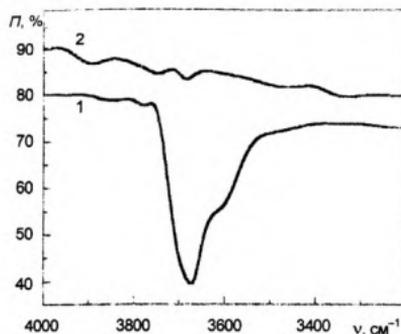


Рис.2. ИК-спектры пропускания гель-стёкол: 1 – легированного Nd (0,03 мас.%) и термообработанного последовательно во фторсодержащей атмосфере и на воздухе; 2 – легированного Er (0,01 мас.%) и термообработанного последовательно во фторсодержащей атмосфере и гелии

нии с кислородом и азотом, и тем самым способствует удалению посторонних примесей из стекла.

Заключение. Разработана методика получения гелевого кварцевого стекла, легированного РЗЭ прямым золь-гель методом. Проведены спектральные исследования синтезированных образцов. Установлено, что спекание во фторсодержащей атмосфере и гелии значительно уменьшает содержание гидроксильных групп.

Благодаря высокой термостойкости и химической устойчивости активированные РЗЭ гелевые кварцевые стекла могут использоваться в качестве поглощающих пассивных или активных светофильтров, исходных заготовок для вытяжки оптических волокон и т.д.

Semchenko A.V., Gaishun V.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A.
Synthesis and spectral characteristics of silica gel-glasses, doped with rare-earth elements

The sol-gel method preparing of silica gel-glasses doped with rare-earth elements has been described. In paper, the absorption spectra of silica gel-glasses, doped with neodymium, samarium, erbium, cerium ions has been adduced. The influence of heat-treating atmosphere on content of hydroxyl groups in this glasses has been investigated.

Поступила в редакцию 20.08.96.

Обозначения

λ – длина волны; ν – волновое число; T – пропускание; k – коэффициент поглощения; σ – сечение поглощения; ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения.

Литература

1. Sakka S. Sol-gel synthesis of glasses: present and future // *Bul. Amer. Ceram. Soc.*, 64 (1985), №11, 1463–1466
2. Malashevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Gaishun V.E., Blinov A.L. Effect of preparation technique of Nd-containing silica gel-glasses on reorganization of activator optical centers // *Proc. XVII Int. Congress on glass*, 4 (1995), 320–325
3. Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф., Танаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. Москва: Наука (1984)
4. Gapontsev V.P., Matitsin S.M., Isineev A.A., Kravchenko V.B. Erbium glass laser and their applications // *Optics and laser technology*, (1982), №8, 189–196
5. Malashevich G.E., Poddenezhny E.N., Melnichenko I.M., Boiko A.A. Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process // *J. Non-Cryst. Solids*, 188 (1995), №1/2, 107–117
6. Берикашвили В.Ш., Каринский С.С. Усилители, лазеры и фильтры на основе кварцевых волокон, легированных редкоземельными элементами // *Зарубежная радиоэлектроника* (1992), №7, 86–99
7. Swarts E.L. Gases in glass // *Ceramic engineering and science proceedings* (1986), №3–4, 390–403