

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ГЕЛЬ-СТЕКЛОЛ И КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЦЕРИЯ

А.А.Бойко, В.А.Бойко, С.Г.Купреев

*Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого,
Беларусь, 246746, Гомель, пр-т Октября, 48*

С использованием золь-гель метода получены однородные кварцевые стекла с высоким содержанием церия (до $4,5 \cdot 10^{20}$ ионов/см³). Исследована эволюция Се-содержащих гелей в процессе термообработки. Приведены результаты рентгеновского и спектрального анализа Се-содержащих гель-стекол при обжиге их в водороде.

Введение

В последнее время стекломатериалы, содержащие ионы церия, привлекают все большее внимание исследователей и разработчиков, поскольку являются перспективными для создания сцинтилляторов [1,2]. Кроме того, стекла, легированные церием, применяются в качестве УФ- и других светофильтров, а также активных элементов приборов для измерения электрического и магнитного полей [3,4,5].

Целью данной работы является исследование и разработка золь-гель процесса получения кварцевых стекол с высоким содержанием ионов церия, пригодных для промышленного производства оптических фильтров и других изделий в виде пластин, дисков и трубок.

Материалы и методика эксперимента

Образцы гелевого кварцевого стекла, легированного церием, были получены по золь-гель процессу, включающему следующие этапы: гидролиз тетраэтилоксициклоксилата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ золь в фторопластовом реакторе с лопастной мешалкой в течение 30-40 мин до получения золя (мольное соотношение компонентов 1:16:0,01), добавление в золь тонкодисперсного кремнезема (аэросила) с удельной поверхностью $175\text{ м}^2/\text{г}$ его механическое диспергирование (УЗ-активация); введение хлорида церия семиводного в форме твердой соли и ее тщательное растворение при перемешивании в течение 30 мин; центробежная сепарация твердых частиц и примесей при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин в течение 60 мин; нейтрализация золь-коллоидной системы до $\text{pH}=6,5-7$ путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин; литье жидкого шликера в квадратные или круглые контейнеры из гидрофобного материала; гелеобразование в течение 20-30 мин в герметично закрытых контейнерах; созревание гелей в паро-воздушной атмосфере; сушка гелей в термощкафу в специальном

контейнере при температуре около 60°C в течение 2-5 суток в зависимости от геометрических размеров геля; спекание ксерогелей в муфельной печи на воздухе по программе с выдержкой при температурах 1150-1200°C в течение 1,5-2 часов (рис.1).

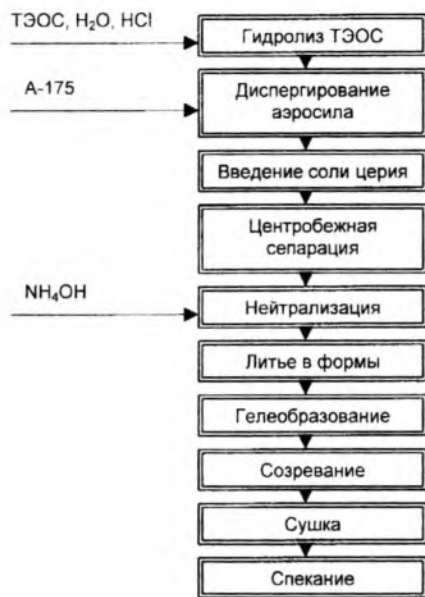


Рис. 1. Технологическая схема получения Се-содержащего кварцевого гель-стекла.

Особенность процесса сушки состояла в предотвращении растрескивания и коробления гелей больших размеров. Это достигалось специальной конструкцией контейнера для сушки, в котором точно регулировалась скорость удаления влаги и предотвращалось накопление механических напряжений. Выход ксерогелей без трещин и деформаций составлял около 100%.

Термообработку ксерогелей проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере по разработанной программе. Окончательная температура синтеза составляла 1150-1200°C в течение 1,5-2 часа.

Для изучения свойств были приготовлены образцы стекол с концентрацией ионов церия до $(4,5 \pm 1,1) \cdot 10^{20}$ ионов/см³.

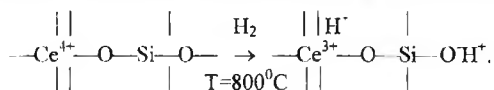
Фазовый состав контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Дифрактограммы снимались методом "на отражение" при использовании плоских полированных образцов. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman UV5270.

Результаты исследований

Технологическая примесь хлора была обнаружена лишь в высокоактивированных ($N_{\text{Ce}} > 10^{20}$ ионов/см³) образцах на уровне $N_{\text{Cl}} \sim 0,1N_{\text{Ce}}$. При концентрации активатора менее $3 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ рентгенограммы и микрофотографии опытных образцов типичны для аморфной фазы. При более высоких N_{Ce} на рентгенограммах ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) начинают проявляться сравнительно узкие полосы при углах $\theta \approx 9^\circ 28', 9^\circ 33', 9^\circ 47', 9^\circ 56'$ с относительной интенсивностью 1, $\sim 0,3$, $\sim 0,5$, $\sim 0,3$, соответственно, однако изменений на микрофотографиях обнаружить не удалось.

Известно, что высоколегированные церием и спеченные на воздухе кварцевые гель-стекла характеризуются достаточно интенсивными и широкими полосами поглощения в видимой ($\lambda_{\text{max}} \sim 500 \text{ нм}$) и ультрафиолетовой ($\lambda_{\text{max}} \sim 280 \text{ нм}$) областях спектра [6], включающими связанные сильным взаимодействием ионы Ce^{4+} и Ce^{3+} .

Обнаружено [7], что отжиг указанных стекол в водороде в температурном диапазоне $400 \dots 900^\circ \text{C}$ при достаточной длительности процесса ведет к полному восстановлению четырехзарядных ионов активатора до трехзарядного состояния [6]:



При отжиге в диапазоне $1000 \dots 1200^\circ \text{C}$ происходит структурная перестройка Ce-содержащих кластеров, вызванная релаксацией локального окружения входящих в них восстановленных ионов (Ce^{4+}) к равновесному. Происходящее при этом изменение спектра поглощения выражается в снижении интенсивности полосы, характерной для ионов Ce^{3+} , и появление новых ультрафиолетовых полос (рис. 2).

Заключение

Установлено, что указанные новые полосы состоят из пяти индивидуальных компонент, свидетельствующих о полном снятии вырождения 5d-состояния ионов (Ce^{4+}), локальное окружение которых подверглось указанной выше перестройке, а концентрация таких ионов может приближаться к нескольким десяткам процентов от общей концентрации активатора. Полученная величина близка к максимальной концентрации Ce-содержащих кластеров, в предположении, что они включают по одному иону Ce^{4+} .

С использованием разработанного золь-гель процесса получены оптические УФ-светофильтры в форме пластин до $50 \times 50 \times 5 \text{ мм}$, дисков до 75 мм и трубок диаметром от 5 до 28 мм . Трубочатые образцы отрезающих УФ-фильтров нашли применение в системах

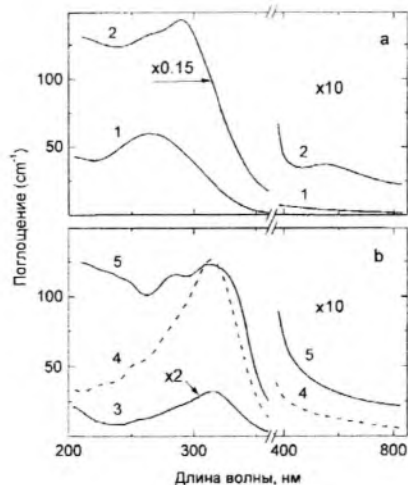


Рис. 2. Спектры поглощения Се-содержащих кварцевых гель стекол необожженных(а) и обожженных в водороде(б). Концентрация, N , 10^{18} ионов/ $см^3$: 3,5(1, 3); 55 (2, 4, 5). Температура обработки, $^{\circ}C$: 800(3, 4), 1150(5).

накачки твердотельных лазеров на александрите и итрий-алюминиевом гранате с неодимом для медицинских целей.

Литература

1. A.Lempicki. III Int. Sch. "Excited States of Transition Elements", Abs., L12, Wroclaw-Kudowa Zdroj, Poland. 1994.
2. W.W.Moses, S.E.Derensio, M.J.Weber. *J. Luminescence*. **54**, 89(1994).
3. В.И.Арбузов, Л.В.Викторов, В.И.Галант. *Физ. и хим. стекла*. **8**, 223(1982).
4. В.И.Бурков, Б.Г.Федорушков, В.М.Братковский и др. *Физ. и хим. стекла*. **5**, 124(1979).
5. M.A.Sainz, A.Duran, J.M.Fernandez-Navarro. *J.Glass Techn.* **32**, 99(1991).
6. G.E.Malashkevich, I.M.Melnichenko, E.N.Poddenezhny, A.A.Boiko. *J.Non-Cryst.Sol.* **188**, 107(1995).
7. G.E.Malashkevich, I.M.Melnichenko, E.N.Poddenezhny, A.A.Boiko. *J.Non-Cryst.Sol.* **260**, 141(1999).