

Получение и свойства церийсодержащего гельного кварцевого стекла

А.А.Бойко, Е.Н.Подденежный, И.П.Кравченко, И.М.Мельниченко

С помощью 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, микроскопического и спектрального анализа Се-содержащих гель-стекол.

1. 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].

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал применительно к стеклам сложных составов содержащих церий и полученным из расплава. В то же время данные по поведению церия в стеклах, полученных низкотемпературным синтезом по золь-гель методу, практически отсутствуют. Вместе с тем следует ожидать, что вследствие слабого экранирования "оптической" $4f^{n-1}5d$ электронной конфигурации внешней оболочкой церия и его поливалентности, открываемые этим методом широкие возможности варьирования техники приготовления стекол позволяют заметно разнообразить их спектрально-люминесцентные характеристики. Кроме того, этот метод позволяет получать стекло с высоким содержанием ионов церия [6]. Это особенно важно для стекол, используемых в аппаратуре ядерных реакторов и космических исследований, поскольку Се-ионы являются эффективным средством предотвращения по-

темнения стекол под воздействием γ -излучения [7]. Кроме того, такие стекла способны ослаблять ионизирующее излучение.

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.

2. Материалы и методика эксперимента

Образцы гельного кварцевого стекла, легированного церием, были получены по золь-гель процессу, включающему следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4\text{-H}_2\text{O-HCl}$ золя во 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 м²/г и 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 pH=6,5-7 путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин; литье жидкого

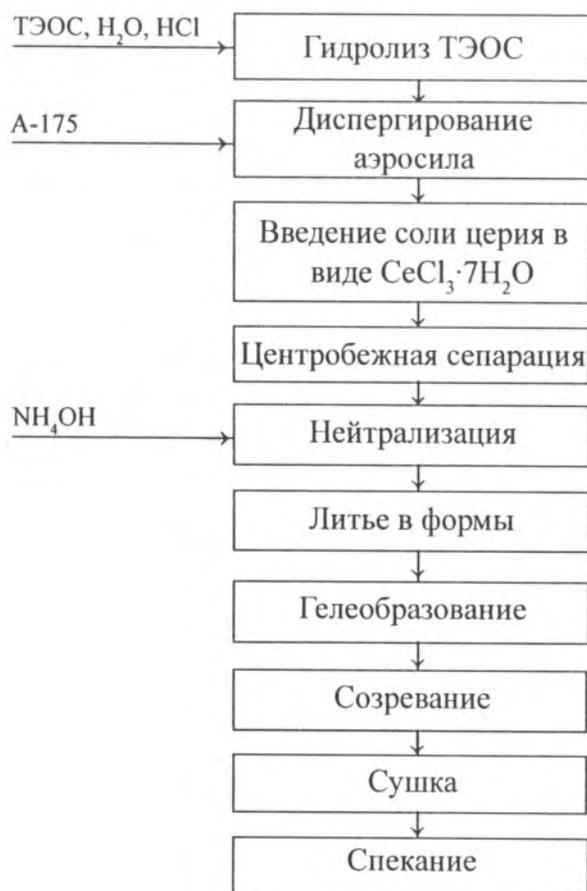


Рис.1 Технологическая схема получения гелевого кварцевого стекла, легированного церием.

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 при выдержке при температурах 1150-1200°C в течение 1,5-2 часов (технологическая схема приведена на рис.1).

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 следующей программе: подъем температуры до 120°C в течение 1 часа, выдержка 2 часа для удаления свободной воды; подъем температуры до 250°C в течение 1 часа, выдержка 2 часа для удаления адсорбированной воды; подъем температуры до 600°C в течение 2 часов, выдержка 2 часа для выгорания органических загрязнений; подъем температуры до 1000°C, выдержка в течение 2 часов для удаления хлорида аммония; подъем температуры до 1150-1200°C и выдержка в течение 1,5-2 часов до состояния прозрачного монолитного беспористого стекла.

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

Объемная концентрация активатора N_{Ce} при значениях выше $1 \cdot 10^{19}$ ионов/см³ в синтезированных стеклах определялась с помощью лазерного эмиссионного анализа с предельной погрешностью $\delta = \pm 25\%$.

Эталонами служили образцы, содержание церия в которых определялось радиометрическим методом по наличию дополнительно введенной примеси изотопа ¹⁴⁴Ce ($\delta = \pm 20\%$). Для слабоактивированных стекол значение N_{Ce} (для Ce³⁺ и Ce⁴⁺) оценивалось по соотношению интенсивности абсорбционных полос активатора в исследуемом эталонном стекле.

Процентное содержание (масс.%) технологической примеси хлора измерялось на рентгенометрическом микроанализаторе Camebax и известным образом переводилось в объемную концентрацию N_{Ce} .

На образцах ксерогелей были проведены теплофизические исследования методами ДТА и ТГА с помощью дериватографа K1500D (Венгрия) в интервале 20-1400°C.

Зависимости усадки и изменений кажущейся плотности ксерогелей в процессе термообработки получены из расчетов геометрии серии образцов, сформированных при различных температурах.

Фазовый состав контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Дифрактограммы снимались методом "на отражение" при использовании плоских полированных образцов. Параллельно проводился структурно-микроскопический анализ с помощью растрового микроскопа РЭМ-100 при увеличении $\times 500$. Вскрытие собственной структуры стекол и нанесение антистатического покрытия осуществлялось стандартными методами.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Beckman UV5270.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Эволюция свойств гелей при термообработке

На рис.2 представлены кривые ТГА и ДТА ксерогеля с концентрацией церия $4,5 \cdot 10^{18}$ ионов/см³. Кривые, снятые на образцах других концентраций имеют аналогичный характер.

На кривой ТГА различаются два участка, отличающиеся между собой скоростью потери массы. Первый участок от 20 до 600°C с относительно большой потерей массы связан с удалением свободной и химически связанной массы воды из пор геля. При этих же температурах происходит удаление адсорбированной воды, а также выгорание органических соединений. На втором участке потеря массы связана с выделением гидроксильных групп вследствие поликонденсации структурных единиц геля.

Таким образом, общая потеря массы образцов составляет около 10% от первоначальной.

На кривой ДТА прослеживаются характерные точки (120 и 290°C) и максимум при 450°C. Первый пик в области 120°C (эндотермический эффект) соответствует интенсивному удалению свободной воды. Пик в области 290°C связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических остатков (не прореагировавший ТЭОС, остатки этанола и органика, вносимая с аэросилом). В области более высоких температур процессы сгорания органики и удаления связанной и адсорбированной воды, по-видимому, накладываются друг на друга, и процесс происходит с поглощением тепла (о чем свидетельствует выпуклость кривой на участке от 400°C и выше). ДТА не выявил стадии кристаллизации.

На кривых зависимостей усадки и изменения кажущейся плотности ксерогелей от температуры (рис.3) видно, что в интервале температур до 500°C кажущаяся плотность понижается, а усадка в этом интервале составляет 1-3% (это связано с потерей массы образцов в данном интервале температур за счет удаления воды из пор и выгорания органических загрязнений). При температуре выше 800°C происходит поликонденсация и уплотнение гелей, что приводит к резкому увеличению кажущейся плотности, и при температуре 1200°C она достигает плотности плавления кварцевого стекла, а усадка в этом интервале температур составляет 21-23%.

Экспериментальные результаты изменений кажущейся плотности и линейной усадки от температуры хорошо согласуются с данными на основе ДТА и ТГА, а также результатами, представленными в работе [8].

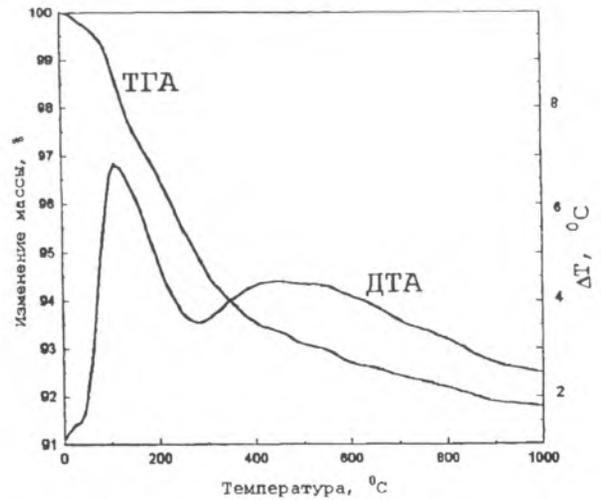


Рис.2 Кривые ДТА и ТГА для образца ксерогеля, содержащего $4,5 \cdot 10^{18}$ ионов церия /см³ (скорость нагрева 10°C/мин).

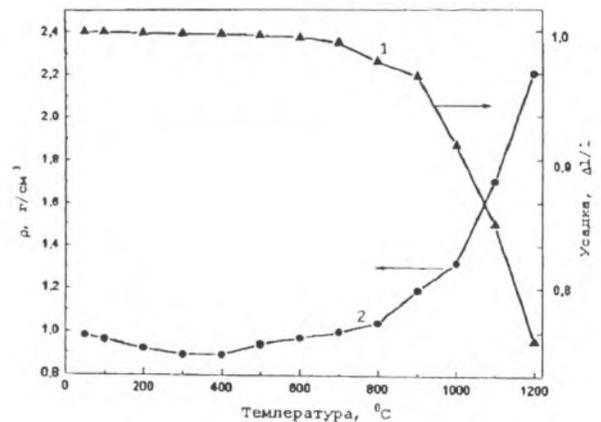


Рис.3 Зависимость усадки (1) и изменения кажущейся плотности (2) ксерогелей, содержащих $4,5 \cdot 10^{18}$ ионов церия /см³ от температуры.

3.2. Результаты рентгеновского и микроскопического анализов

Технологическая примесь хлора была обнаружена лишь в высокоактивированных ($N_{Ce} > 10^{20}$ ионов/см³) образцах на уровне $N_{Cl} \sim 0,1 N_{Ce}$. 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, ~0,3, ~0,5, ~0,3, соответственно, однако изменений на микрофотографиях обнаружить не удалось.

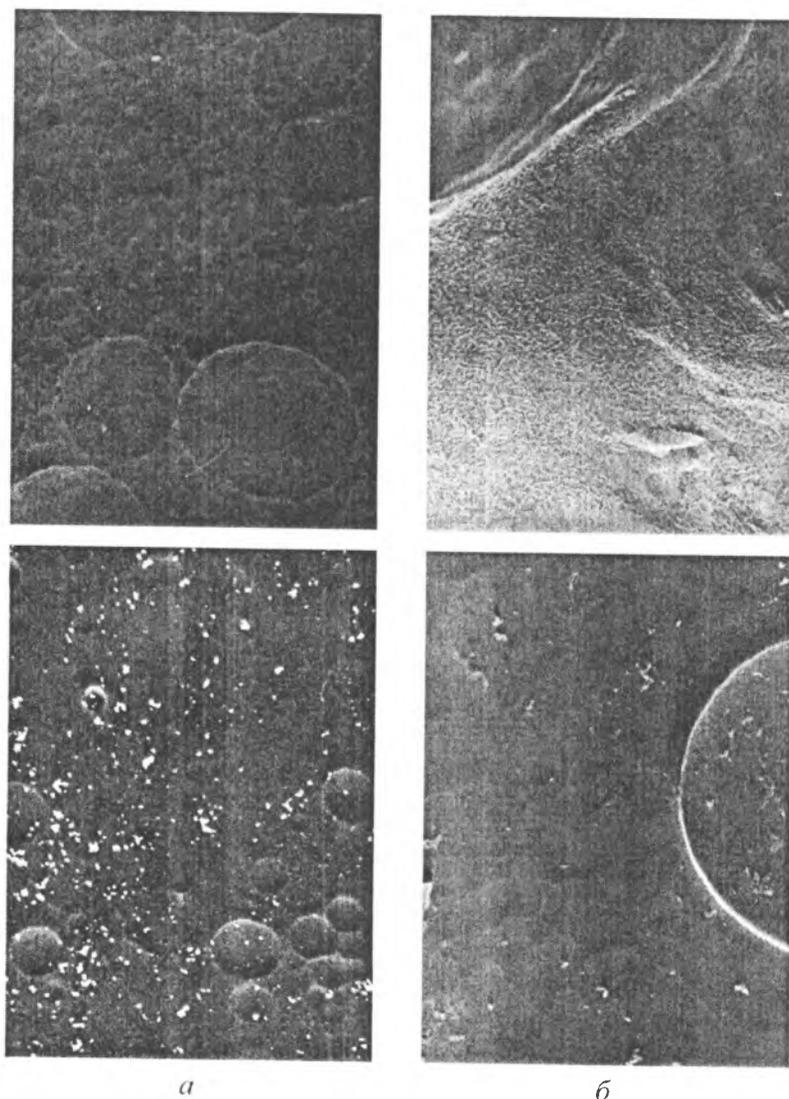


Рис.4 Микрофотографии поверхностей Се-содержащего гелевого стекла (а) и стекла КЛБ (б) после протравливания в плавиковой кислоте в течение 2 (первый ряд), 5 (второй ряд) часов. Увеличение $\times 350$.

На рис.4 приведены микрофотографии поверхности исследованных стекол. Видно, что однородность надмолекулярной структуры стекол после 5-часового травления плавиковой кислотой наиболее высока для слаболегированного Се-содержащего гелевого стекла и стекла, полученного из расплава (КЛБ). В то же время обращает на себя внимание отсутствие корреляции в изменении микроструктур стекла в зависимости от длительности травления. Причина здесь, очевидно, кроется в неполном удалении 2-х часовым травлением деформированного в результате механической обработки (шлифовка, полировка) приповерхностного слоя. По-видимому, различие в интенсивности механической обработки по-разному сказывается на его структуре. На микрофотографиях

поверхности гелевых стекол хорошо видна каплевидная структура с размером "капель" в поперечнике до 70 мкм, свидетельствующая о наличии ликвации. Однако для стекла КЛБ, после почти 5-часового травления, хорошо просматривается "зерновидная" структура, увеличивающая рассеянность проходящего света. Сравнивая полученные результаты, можно сделать заключение, что структура гелевого стекла более однородна.

Таким образом, основываясь на данных рентгеновского и электронно-микроскопического анализов, можно утверждать, что при увеличении концентрации активатора вплоть до $3 \cdot 10^{20}$ ионов/см³ фазовый состав стекла сохраняется. Появление сернистых относительно узких полос при более высоких

N_{Ce} , в соответствии с каталогом ASTM указывает на образование микрокристаллов $Ce(IV)$. Низкое, по сравнению с концентрацией активатора, содержание примеси технологического хлора ($N_{Cl} < 0,01 N_{Ce}$) свидетельствует об улутучивании его подавляющей доли при спекании стекол и позволяет пренебречь влиянием последнего на структуру оптических центров.

3.3. Результаты спектрального анализа

На рис.5 приведена зависимость коэффициента светоослабления $k(\lambda)$ монолитного Ce -содержащего ксерогеля, термообработанного на воздухе при $300^\circ C$, неактивированных и Ce -содержащих кварцевых гель-стекол. Как видно, область оптической прозрачности Ce -содержащего ксерогеля лежит в диапазоне 450-2500 нм, причем в ее ИК-части имеется ряд узких полос при 1450, 1920, 2280 нм (кривая 1). Для гель-стекол имеет место значительное расширение этой области как в коротковолновую, так и в длинноволновую стороны. При этом в ИК-части спектра наблюдается исчезновение абсорбционной полосы при 1920 нм, а также ослабление и коротковолновое смещение остальных полос. Одновременно прописывается полоса при 2720 нм. Это хорошо видно на примере слабо-

активированного стекла ($N_{Ce} = 2,5 \cdot 10^{18}$ ионов/ cm^3 , кривая 2). В УФ части спектра такого стекла имеется широкая полоса с максимумом при 265 нм и достаточно рельефным "плечом" при 310 нм. При увеличении концентрации активатора ($N_{Ce} = 4,5 \cdot 10^{18}$ ионов/ cm^3) характерна гладкая диффузионная полоса с максимумом при 265 нм (кривая 3). При средних концентрациях ($N_{Ce} = 25 \cdot 10^{18}$ ионов/ cm^3) четко идентифицируются две дополнительные широкие и бесструктурные полосы, одна из которых приходится на область 290 нм, а вторая занимает весь видимый и часть ближнего ИК-диапазона (кривая 4). Светоослабление неактивированных кварцевых гель-стекол (кривая 5), сравнительно мало. Это позволяет пренебречь светорассеянием и отождествить рассмотренные спектры активированных стекол, по крайней мере при $\lambda > 220$ нм, со спектрами поглощения.

Небольшую ширину области прозрачности термообработанного Ce -содержащего ксерогеля логично связать главным образом с рассеянием света на неоднородностях его каркаса [9], и с высоким содержанием оксигидрильных группировок O_nH_m . Первая причина ограничивает область прозрачности с коротковолновой стороны спектра, вторая — с длинноволновой. Инфракрасные полосы поглощения при 1450 и 2280 нм обусловлены соответственно обертонами и составными колебаниями указанных группировок, а поглощение в более длинноволновой области — коротковолновым фоновым "крылом" полосы основных колебаний связи O-H, расположенной при 2720 нм. Узкая полоса при 1920 нм связана с колебаниями молекул H_2O [10]. Исчезновение этой полосы при переходе к кварцевым гель-стеклам и многократное ослабление остальных инфракрасных полос с одновременным смещением их в коротковолновую сторону указывает на отсутствие в матрице стекла воды и сложных оксигидрильных группировок за исключением некоторой части ионов гидроксила. Происходящее при этом смещение коротковолновой границы пропускания основы в область вакуумного ультрафиолета свидетельствует о значительном уменьшении количества рассеивающих структурных неоднородностей.

Из литературы известно, что широкие полосы поглощения Ce -содержащих стекол при 320 и 265 нм обусловлены межконфигурационными переходами трехзарядных ионов активатора и переносом электронов с лигандов на его четырехзарядные ионы, соответственно. Ориентируясь на значения сечений поглощения оксокомплексов $Ce(III)$ и $Ce(IV)$ в силикатных стеклах $\sigma_{Ce(III)} \approx 2,8 \cdot 10^{-18} cm^2$ и

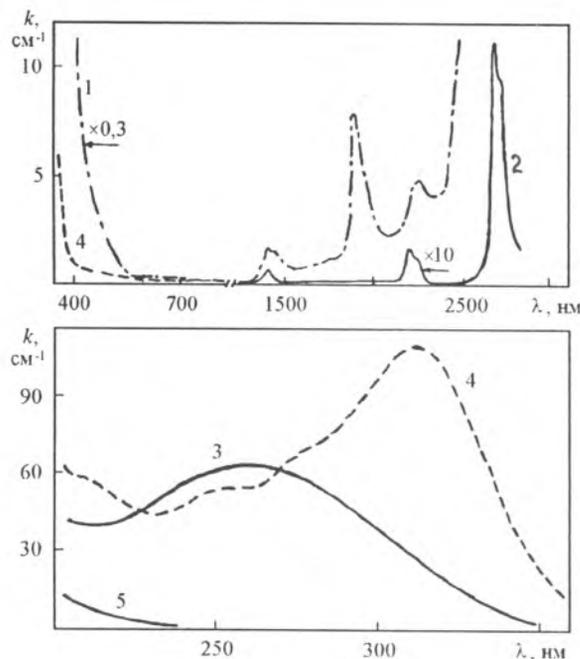


Рис.5 Спектральные зависимости ослабления света ксерогеля и Ce -содержащих гель-стекол: 1 — ксерогель, 2 и 3-5 стекла, спеченные в вакууме и на воздухе, соответственно. N_{Ce} , 10^{18} ионов/ cm^3 : 2,5(2), 4,5(3), 25(4,5)

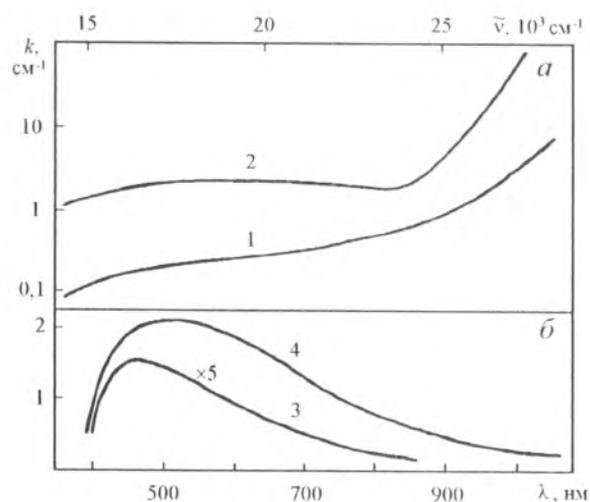


Рис.6 Спектры поглощения спеченных на воздухе Се-содержащих геле-стекло (а), рассчитанные парциальные полосы видимого поглощения (б). $N_{\text{Ce}^{IV}} \cdot 10^{18}$ ионов/см³: 4,5(1,3), 70(2,4)

$\sigma_{\text{Ce(IV)}} \approx 14,8 \cdot 10^{-18}$ см² [11] и представленные на рис.5 спектры (кривые 3 и 4), можно сделать вывод, что преимущественной формой активатора в спеченных на воздухе стеклах является Се(IV).

Интерпретация видимого поглощения Се-содержащих кварцевых геле-стекло (рис.6, кривые 1-4) уже предпринимались рядом авторов, в частности, в работе [12] выдвинуто предположение, что причина его появления связана с образованием кластеров с обменным взаимодействием между входящими в них ионами церия и какой-либо примеси. Действительно, нелинейное увеличение k при повышении N (рис.6, кривая 5), а также большой разброс экспериментальных значений, указывающий на влияние технологических факторов и, возможно, посторонних примесей, являются аргументами в пользу такой интерпретации. В случае ее адекватности вполне вероятно, что этой же причиной объясняется и полоса поглощения при 290 нм. Однако, исследования образцов толщиной 100 мкм не подтвердили это предположение. В этой связи заметим, что подобное поглощение в видимой области спектра может вызываться и межконфигурационными переходами двухзарядного церия [13].

4. Заключение

В системе кремний-церий-кислород получены гомогенные стекла вплоть до концентраций активатора $3 \cdot 10^{20}$ ионов/см³.

Резкий край полосы поглощения легированных церием гелевых кварцевых стекол позволяет использовать такие стекла в качестве термостойких фильтров с высоким поглощением УФ-излучения с длиной волны менее 360 нм.

С использованием разработанного золь-гель процесса получены оптические УФ-светофильтры в форме пластин до 50×50×5мм, дисков до 75 мм и трубок диаметром от 5 до 28 мм. Трубчатые образцы отрезающих УФ-фильтров нашли применение в системах накачки твердотельных лазеров на александрите и иттрий-алюминиевом гранате с неодимом для медицинских целей.

Литература

1. Lempicki A., III Int.Sch. "Excited States of Transition Elements", Aug. 30-Sept. 5, 1994, Wroclaw-Kudowa Zdrój, Poland. Abs., L12.
2. Moses W.W., Derenso S.E., Weber M.J. et al. J.of Luminescence, 1994, v.54, p.89.
3. Арбузов В.И., Викторов Л.В., Галант В.И. Физ. и хим. стекла, 1982, т.8, с.223.
4. Бурков В.И., Федорушков Б.Г., Братковский В.М. и др., Физ. и хим. стекла, 1979, т.5, с.124.
5. Sainz M.A., Duran A. and Fernandez-Navarro J.M., J. Glass Technologies, 1991, v.32, p.99.
6. Boiko A.A., Legendziewicz J., Lukowiak E. et al. III Int.Sch. "Excited States of Transition Elements", Aug. 30-Sept. 5, 1994, Wroclaw-Kudowa Zdrój, Poland. Abs., P5.
7. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петровский Г.Г. Физ. и хим. стекла, 1987, т.13, с.123.
8. Sivade A., Orsel G., Hench L.L. et al. J. Non-Cryst. Solids, 1988, v.105, p.232.
9. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Евстроньев С.К. и др. Физ. и хим. стекла, 1990, т.16, с.613.
10. Bartolomew R.F., Butler B.L., Hover H.L. J. Am. Ceram. Soc., 1980, v.63, p.481.
11. Арбузов В.И., Белянкина Н.Б. Физ. и хим. стекла, 1990, т.16, с.593.
12. Апаньев А.В., Скороснелова В.И., Степанов С.А. Физ. и хим. стекла, 1993, т.19, с.134.
13. Dieke G.H., Crosswhite H.M. Appl. Opt., 1963, v.2, p.675.

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

Подденежный 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.

Кравченко Ирина Петровна — Гомельский государственный университет им.Ф.Скорины (Беларусь), ассистент кафедры общей физики. Специалист в области физики твердого тела.

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