

УДК 666.266(088.8)/535.37.541.147

## **КВАРЦЕВОЕ ГЕЛЬНОЕ СТЕКЛО, ЛЕГИРОВАННОЕ ЦЕРИЕМ, ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ**

**А. А. БОЙКО**

*Гомельский государственный технический университет  
имени П. О. Сухого, Республика Беларусь*

**Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, В. А. БОЙКО**

*Гомельский государственный университет  
имени Ф. Скорины, Республика Беларусь*

Одним из перспективных методов получения особо чистого однородного кварцевого стекла для оптики, электроники и лазерной техники является золь-гель процесс – принципиально новый способ, позволяющий синтезировать стекло, минуя стадию варки [1].

В настоящее время большой интерес проявлен к разработке сцинтилляторов на основе примесных стекол, что объясняется простотой их изготовления и возможностью сделать такой сцинтиллятор органичной частью ФЭУ. Ранее были исследованы стеклянные сцинтилляторы на основе многокомпонентных стекол, в которых люминесцентные центры представляют собой примеси (активаторы) Ce, Cl, Sm, Cu, Pb, Eu, Tl и другие элементы. Было обнаружено, что наибольшей сцинтилляционной эффективностью (СЭ) обладают стекла, активированные церием [2]. Значение СЭ для них достигает 7 % от NaI(Tl). Низкий световой выход и недостаточная термостойкость сцинтилляционных материалов на основе стекол пока сильно ограничивает область использования, а сцинтилляционный процесс в стеклянных сцинтилляторах недостаточно изучен.

Нами исследованы Се-содержащие кварцевые гель-стекла с концентрацией активатора от 0,1 до 3 мас. %, полученные прямым золь-гель методом.

Образцы кварцевого стекла, легированного церием, были получены по золь-гель процессу [3], включающему следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в трехкомпонентной системе  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$  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 м<sup>2</sup>/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 рН = 6,5-7 путем введения раствора аммиака при механическом перемешивании в течение 10 мин; литье жидкого шликера в круглые контейнеры из гидрофобного материала; гелеобразование в течение 20-30 мин в герметично закрытых контейнерах; созревание гелей в паровоздушной атмосфере; сушка гелей в специальном контейнере при температуре около 60 °С в течение 2-5 суток в зависимости от геометрических размеров геля; спекание ксерогелей в муфельной печи на воздухе по программе при температурах 1150-1200 °С в течение 1,5-2 часов (технологическая схема приведена на рис. 1).

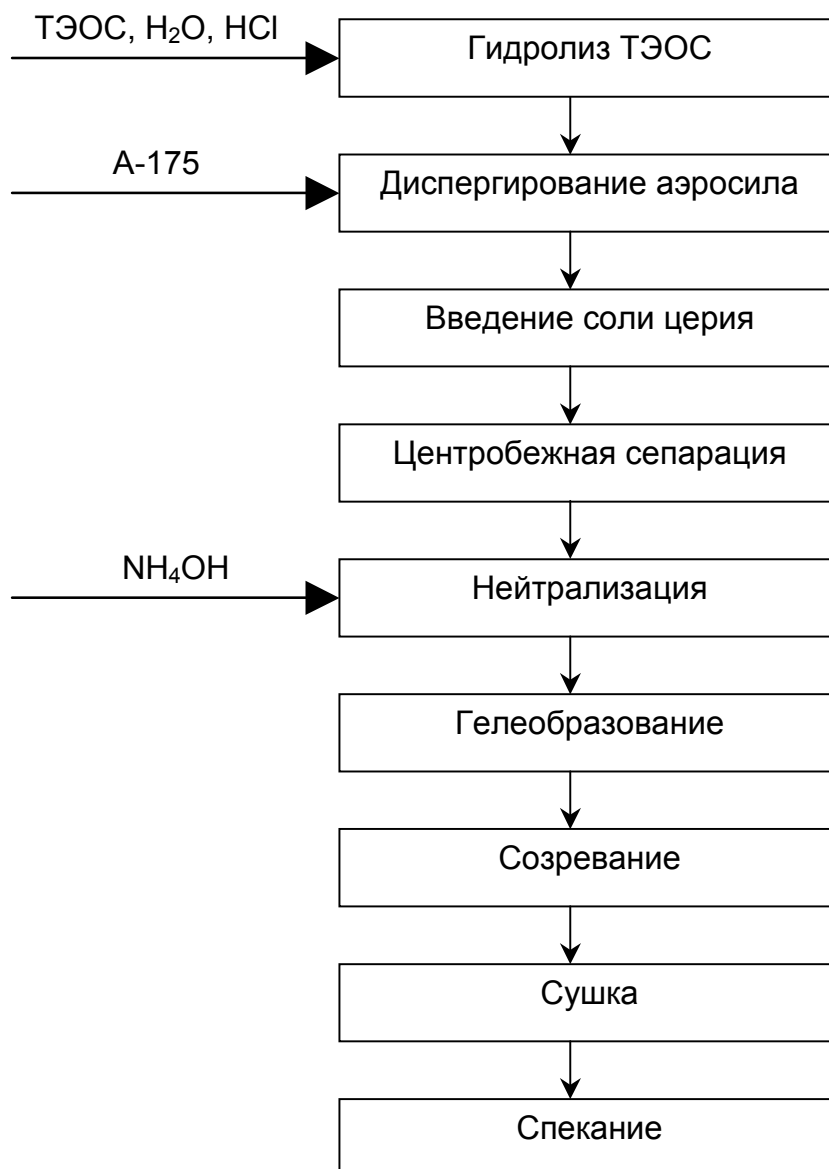


Рис. 1. Технологическая схема получения гельного кварцевого стекла, легированного церием

Особенность процесса сушки состояла в предотвращении растрескивания и ко-робления гелей больших размеров. Это достигалось специальной конструкцией контейнера для сушки, в котором точно регулировалась скорость удаления влаги и предотвращалось накопление механических напряжений [4]. Выход ксерогелей без трещин и деформаций составлял 80-95 %.

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

Объемная концентрация активатора  $N_{Ce}$  в синтезированных стеклах определялась с помощью лазерного эмиссионного анализа с предельной погрешностью  $\delta = \pm 25 \%$ .

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

На образцах ксерогелей были проведены теплофизические исследования методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА и ТГА) с помощью дериватографа К1500D (Венгрия) в интервале 20 – 1400 °С.

Фазовый состав контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Дифрактограммы снимались «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.

Относительный световыход детектора (образца) определялся с реперным детектором по характерным точкам в соответствии с формулой

$$C = \frac{A_x K_{x_0}}{A_{x_0} K_x},$$

где  $A_x, A_{x_0}$  – номера канала соответствующей характерной точки для исследуемого и реперного детектора;

$K_x, K_{x_0}$  – относительный коэффициент передачи спектрометрического тракта исследуемого образца и реперного детектора.

Оценка значения абсолютного световыхода проводилась с использованием паспортных значений ФЭУ-130 и литературных данных для сцинтиллятора NaI(Tl).

На рис. 2 представлены кривые ТГА и ДТА ксерогеля  $SiO_2:Ce_2O_3$ .

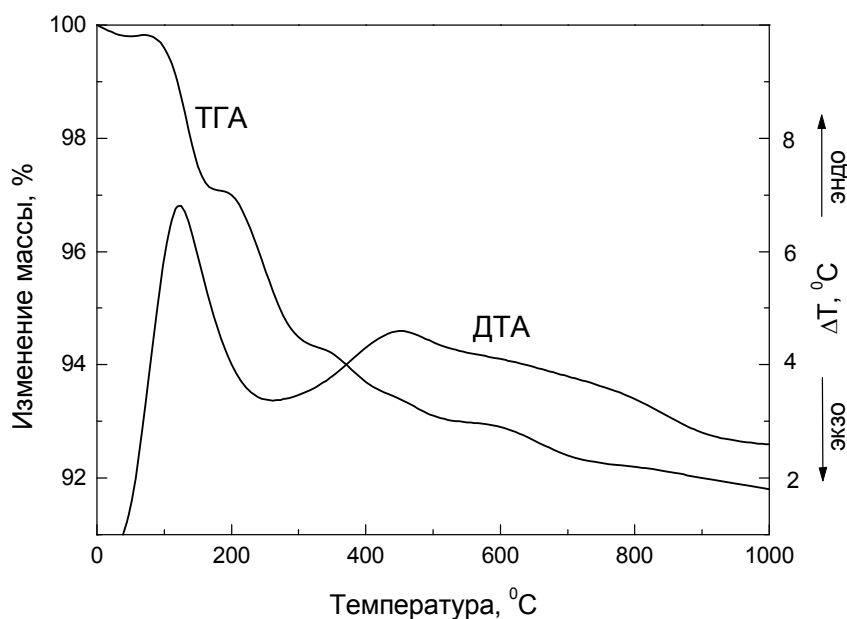


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГА для образцов ксерогелей, легированных ионами церия

На кривой ТГА различают два участка, отличающиеся между собой скоростью потери массы. Первый участок от 20 до 600 °С с относительно большой потерей массы связан с удалением свободной и химически связанной 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 °С) и максимум при 450 °С. Первый пик в области 120 °С связан, по-видимому, с началом процесса сгорания органических остатков (непрореагировавший ТЭОС, остатки этанола и органика, вносимая аэросилом). В области более высоких температур процессы сгорания органики и удаления связанной и адсорбированной воды накладываются друг на друга, и процесс происходит с поглощением тепла (о чем свидетельствует выпуклость кривой на участке от 400 °С и выше). ДТА не выявил стадии кристаллизации.

Технологическая примесь хлора была обнаружена лишь в высокоактивированных образцах на уровне  $N_{Cl} \approx 0,1N_{Ce}$ . При концентрации активатора менее 3,5 мас. % 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, ~1,3, ~0,5, 0,3, соответственно. Однако изменений на микрофотографиях обнаружить не удалось.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности исследованных стекол. Видно, что однородность надмолекулярной структуры стекол после пятичасового травления плавиковой кислотой наиболее высока для слаболегированного гель-стекла и стекла, полученного из расплава (КЛБ). В тоже время, обращает на себя внимание отсутствие корреляции в изменении микроструктуры 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 гель-стекла хорошо видна капельная структура с размером «капель» в поперечнике до 70 мкм, свидетельствующая о наличии ликвиции. Однако для стекла КЛБ, после почти 5-часового травления, хорошо просматривается «зерновидная» структура, увеличивающая рассеяние проходящего света. Сравнивая полученные результаты, можно сделать заключение, что структура гель-стекла более однородна.

Таким образом, основываясь на данных рентгеновского и электронно-микроскопического анализов, можно утверждать, что при увеличении концентрации активатора вплоть до 3,5 мас. % фазовый состав стекла сохраняется. Появление серии относительно узких полос при более высоких  $N_{Ce}$ , в соответствии с каталогом ASTM [5], указывает на образование микрокристаллов оксида Ce(IV). Низкое, по сравнению с концентрацией активатора, содержание примеси технологического хлора ( $N_{Cl} < 0,01N_{Ce}$ ) свидетельствует об улетучивании его подавляющей доли при спекании стекол и позволяет пренебречь влиянием последнего на структуру оптических центров.

Анализ результатов исследования сцинтилляционной эффективности (характеристики радиоизотопных источников приведены в таблице) активированных гель-стекла от количества церия имеет максимум при  $2,2 \cdot 10^3$  фотон/МэВ при concentra-

ции оксида церия ~0,25 мас. % (рис. 4). При более высоких концентрациях оксида церия проявляется характерное концентрационное тушение [6] и ухудшение оптической однородности образцов вследствие ликвации-возникновения в стеклообразной структуре микрообластей с повышенной концентрацией легирующих компонентов [7]. При этом максимум радиолуминесценции кварцевых гель-стекол с содержанием оксида церия ~0,25 мас. % лежит в области 470-480 нм (рис. 5). Поскольку ликвация в кварцевых стеклах проявляется при введении легирующих компонентов даже в небольших количествах, необходимо для ее подавления вводить буферные компоненты, позволяющие получать оптически однородные образцы с содержанием присадки до 1,0 %. При содержании активатора 0,25 мас. % гель-стекло по световыходу (6,6 % от NaI(Tl)) не уступает промышленным стеклообразным сцинтилляционным материалам, полученным методом плавления.

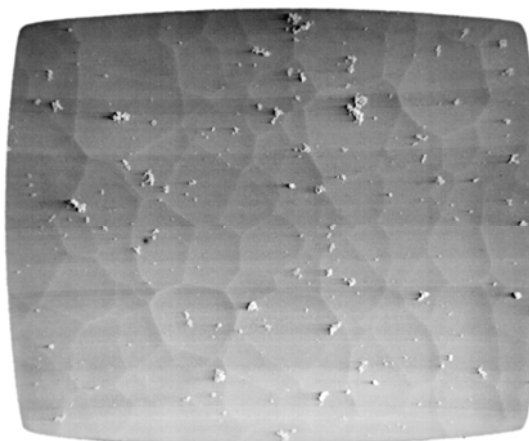
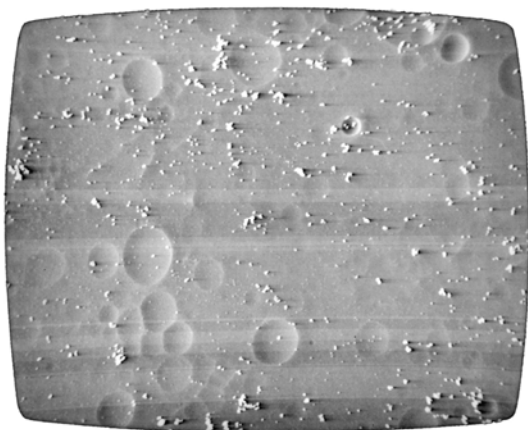
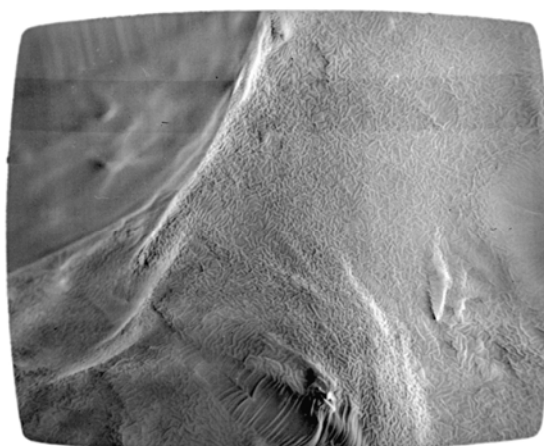
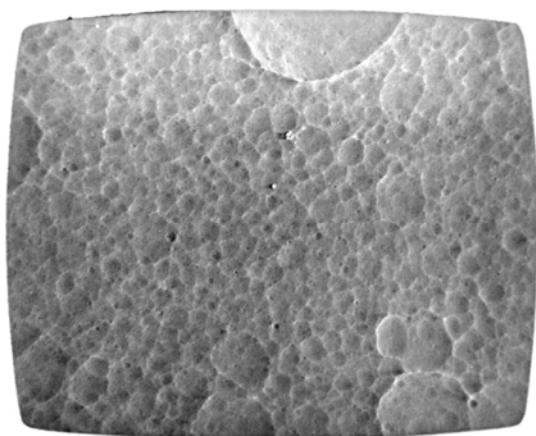
Таблица

Характеристики радиоизотопных источников

| Тип<br>диаметр<br>активного<br>пятна | Радионуклид<br>активность,<br>Бк                            | Период<br>полураспада,<br>лет | Энергия, МэВ   |            |                     |      |
|--------------------------------------|---|-------------------------------|----------------|------------|---------------------|------|
|                                      |   |                               | относит. выход |            | $\gamma$ -излучение |      |
|                                      |   |                               | Группа частиц  |            |                     |      |
| $\alpha$                             | $\beta$   |                               |                |            |                     |      |
| 1                                    | 2   | 3                             | 5              | 6          | 7                   |      |
| ОСАИ<br><hr/> 12                     | $^{238}\text{Pu}$<br><hr/> (4,6±0,9)·10 <sup>4</sup>        | 87,8                          | 5,50           | —          | —                   |      |
|                                      |   |                               | <hr/> 0,72     |            |                     |      |
|                                      |   |                               | 5,46           |            |                     |      |
|                                      |   |                               | <hr/> 0,28     |            |                     |      |
| 1СО<br><hr/> 11,3                    | $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$<br><hr/> 2,0·10 <sup>4</sup> | 28,7                          | —              | 0,61*      | —                   |      |
|                                      |   |                               |                | <hr/> 1,0  |                     |      |
|                                      |   |                               |                | 2,23*      |                     |      |
|                                      |   |                               |                | <hr/> 1,0  |                     |      |
| ОСГИ<br><hr/> 4                      | $^{137}\text{Cs}$<br><hr/> 10 <sup>5</sup>                  | 30,2                          | —              | 0,51*      | 0,66                |      |
|                                      |   |                               |                | <hr/> 0,93 |                     |      |
|                                      |   |                               |                | 1,18*      |                     |      |
|                                      |   |                               |                | <hr/> 0,07 |                     |      |
|                                      | $^{241}\text{Am}$<br><hr/> 10 <sup>5</sup>                  | 432                           | —              | —          | 0,62**              | 0,85 |
|                                      |   |                               |                |            | <hr/> 0,08          |      |
|                                      |   |                               |                |            | 0,059               |      |
|                                      |   |                               |                |            | <hr/> 0,36          |      |
|                                      |   |                               |                |            | 0,026               |      |
|                                      |   |                               |                |            | <hr/> 0,02          |      |

Продолжение таблицы

| 1   | 2   | 3    | 5 | 6 | 7                   |
|---|---|------|---|---|---------------------|
| Г.Сs7.012.<br>4   | $^{137}\text{Cs}$<br>$\frac{\quad}{5 \cdot 10^7}$ | 30,2 | — | — | $\frac{0,66}{0,85}$ |
| Примечание: * граничная энергия;<br>** энергия конверсионных электронов |   |      |   |   |                     |



а)

б)

Рис. 3. Микрофотографии поверхностей Се-содержащего гель-стекла (а) и стекла КЛБ (б) после протравливания в плавиковой кислоте в течение 2 (первый ряд), 5 (второй ряд) часов. Увеличение  $\times 500$

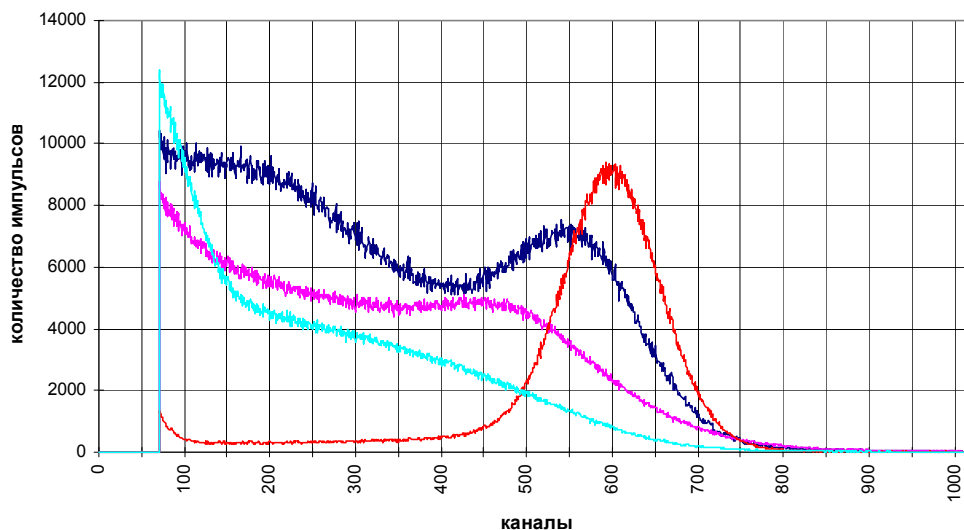


Рис. 4. Аппаратурные спектры излучения радиоизотопных источников для образца ( $\text{SiO}_2 + 0,25\% \text{ Ce}$ ): 1 – ОСГИ  $^{137}\text{Cs}$  ( $\beta + \gamma$ ),  $K_y = 160$ ,  $T_n = 2 \cdot 10^4$  с; 2 – Г.Сs7.012.4  $^{137}\text{Cs}$  ( $\gamma$ ),  $K_y = 160$ ,  $T_n = 2 \cdot 10^3$  с; 3 – ОСАИ  $^{238}\text{Pu}$  ( $\alpha$ ),  $K_y = 160$ ,  $T_n = 5 \cdot 10^3$  с; 4 – 1СО  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  ( $\beta$ ),  $K_y = 40$ ,  $T_n = 10^4$  с

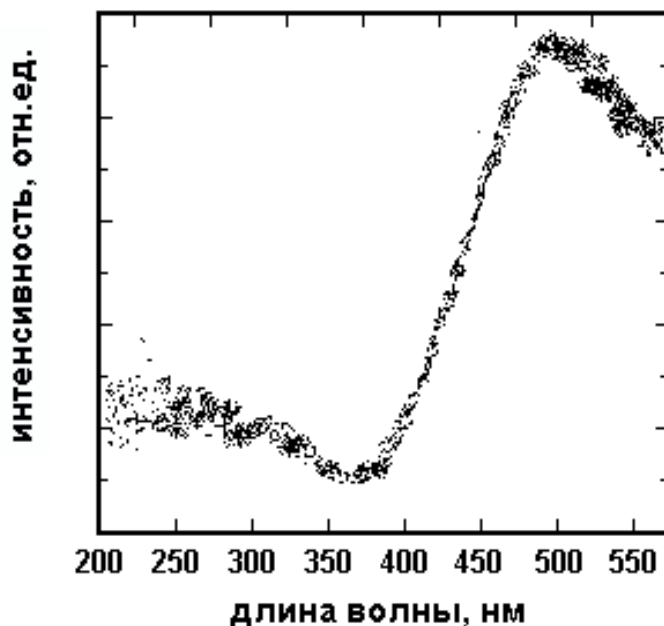


Рис. 5. Спектр радиолюминесценции кварцевого стекла, активированного церием

При условии дополнительного легирования подобных кварцевых гель-стеклоп изоотопом  $^6\text{Li}$  они могут использоваться в качестве детекторов тепловых нейтронов.

Работа выполнена в рамках проекта фундаментальной научно-исследовательской работы, финансируемой Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (проект № Ф99-009).

**Литература**

1. Hench L.L. and West J. //J. Chem. Rev., 90 (1990), 33-72.
2. Ginther R.J. et al, Glass scintillators //IRE Trans. Nucl. Sci., NS – 5(1958), 92-95.
3. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М. //Перспективные материалы.– 1998 .–№ 1.– С. 60-66.
4. Подденежный Е.Н., Кравченко И.П., Мельниченко И.М., Капшай М.Н., Бойко А.А. //Стекло и керамика.– 2000.– № 5.– С. 11-14.
5. X-Ray Powder Diffraction File.– ASTM, Philadelphia, 1973.
6. Войтовецкий В.К., Толкачев А.С., Арсаев М.И. //Атомная энергия.– 1959.– Т. 6. Вып. 3.– С. 321.
7. Климашина Е.В., Прохорова Т.И., Хотимченко В.С. //Светотехника.– 1986.– № 10б.– С. 25.

*Получено 12.01.2001 г.*