

УДК 666.112.8

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕТОРАСSEИВАЮЩИХ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ

Учреждение образования «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины», Республика Беларусь

А.А. БОЙКО

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого», Республика Беларусь

А.И. ВОЙТЕНКОВ

Государственное научное учреждение «Институт прикладной оптики НАНБ», Республика Беларусь

Введение

Как известно, при использовании кварцевых стекол в качестве моноблочных отражателей квантронов с зеркально отражающим покрытием на активном элементе создается неравномерная световая нагрузка, что сокращает срок его эксплуатации. В работе [1] показано, что применение для таких отражателей кварцевых стекол со светорассеивающей структурой, полученной за счет специально созданной в стекле пузырьрности, позволяет почти на порядок продлить указанный срок. В этом плане разработка новых светорассеивающих кварцевых стекол представляется актуальной.

В работе представлены результаты исследования светорассеивающего кварцевого стекла, полученного с использованием глубоко фторированной аморфной крупки диоксида кремния, формируемой золь-гель методом. Известно, что введение фтора снижает показатель преломления и величину наведенного поглощения в кварцевом стекле, а также уменьшает способность стекла к кристаллизации [2, 3].

Методика проведения экспериментальных исследований

Для получения кварцевого стекла использовался гибридный золь-гель метод [4].

В качестве исходного сырья были использованы следующие материалы: тетраэтилортосиликат (ТЭОС), аморфный тонкодисперсный кремнезем (SiO₂), хладон-113 (C₂Cl₃F₃). Все материалы были квалификации не хуже ХЧ и ОСЧ.

Способ получения диффузно-рассеивающего кварцевого стекла включает в себя получение гранулированных частиц диоксида кремния по гибричному золь-гель методу путем гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС), введение в золь наполнителя (аэросил Т30), УЗ-диспергирование, центробежную сепарацию твердых примесей и крупных агломератов аэросила, гелеобразование с помощью раствора аммиака, дробление гидрогеля и его сушку, рассеивание частиц ксерогеля по фракциям, фторирование газозафазным методом во вращающемся реакторе с использованием фреон-кислородной смеси, стеклование при 1350 °С. Последующей операцией является формирование блока кварцевого стекла на установке газопламенного наплава М-125 при температуре 2000 °С.

Полученное кварцевое стекло с оптическими неоднородностями предполагается использовать как мозаично-рассеивающее стекло для светофильтров, обладающих высокой лучевой и радиационной стойкостью.

Для получения кварцевого стекла, легированного церием, также использовался гибридный золь-гель метод, включающий приготовление золя путем гидролиза тетраэтилортосиликата в водном растворе кислоты, отгонку этанола из золь-коллоидной смеси, сушку геля с последующим дроблением и рассевом на ситах для выделения необходимой фракции, отжиг полученной крупки и ее глубокое фторирование, пропитку раствором хлорида церия (марки ХЧ), наплавление образцов стекла газопламенным способом.

Состав полученного фторсодержащего стекла следующий, мас. %:

фтор 0,25 – 0,50;

аморфный диоксид кремния 75 ÷ 99,5.

Состав церий-содержащего кварцевого стекла отвечает следующему содержанию компонентов, в мас. %:

фтор 0,25 ÷ 0,5;

оксид церия 1,0;

аморфный диоксид кремния 98,5 ÷ 98,75.

Полученные фторсодержащие стекла имели мозаичную структуру, создаваемую эллипсоподобными зернами, большой диаметр которых располагался вдоль наплавленного слоя.

Спектры пропускания полученных стекол записывались с помощью спектрофотометра «Сагу-500». Измерения распределения показателя преломления проводились с помощью сканирующего волноводного рефрактометра на длине волны $\lambda = 633$ нм по известной методике [5].

Составы и свойства исследуемых стекол для диффузоррассеивающих светофильтров приведены в таблице.

Таблица

Составы и свойства исследуемых стекол

№.№ состава стекла	1	2	3	4	5	6
Показатели						
Содержание компонентов, мас. %:						
F ⁻	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50	0,55
SiO ₂	99,80	99,75	99,70	99,60	99,50	99,45
Количество зерен в 1см³	-	~4000	~5000	~5000	~5300	-
Размер минизерен, мм	-	0,2÷0,8	0,2÷0,8	0,2÷0,8	0,2÷0,8	-
Показатель светорассеяния при $\lambda=500$ нм, см⁻¹	-	0,3	0,4	0,5	0,6	-
Прирост показателя поглощения при $\lambda=540$ нм после γ-облучения дозой $2 \cdot 10^8$ Р, см⁻¹		0,06	0,05	0,04	0,04	
Лучевая прочность для излучения с $\lambda=1,06$ мкм, МВт/см²		>200	>200	>200	>200	
Химическая стойкость к влажной атмосфере	A	A	A	A	A	A
Кислотоустойчивость	1	1	1	1	1	1

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведено распределение показателя преломления по торцу образца, измеренное вдоль (кривая 1) и перпендикулярно (кривая 2) слою наплавления. Видно, что указанные эллипсоподобные зерна представляют собой рассеивающие линзы с поперечными размерами 0,5-1 мм вдоль наплаваемого слоя и 0,2-0,3 мм перпендикулярно ему. Уменьшение показателя преломления в центре такого зерна по сравнению с его краем составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ и возрастает с увеличением степени фторирования и скорости наплавления.

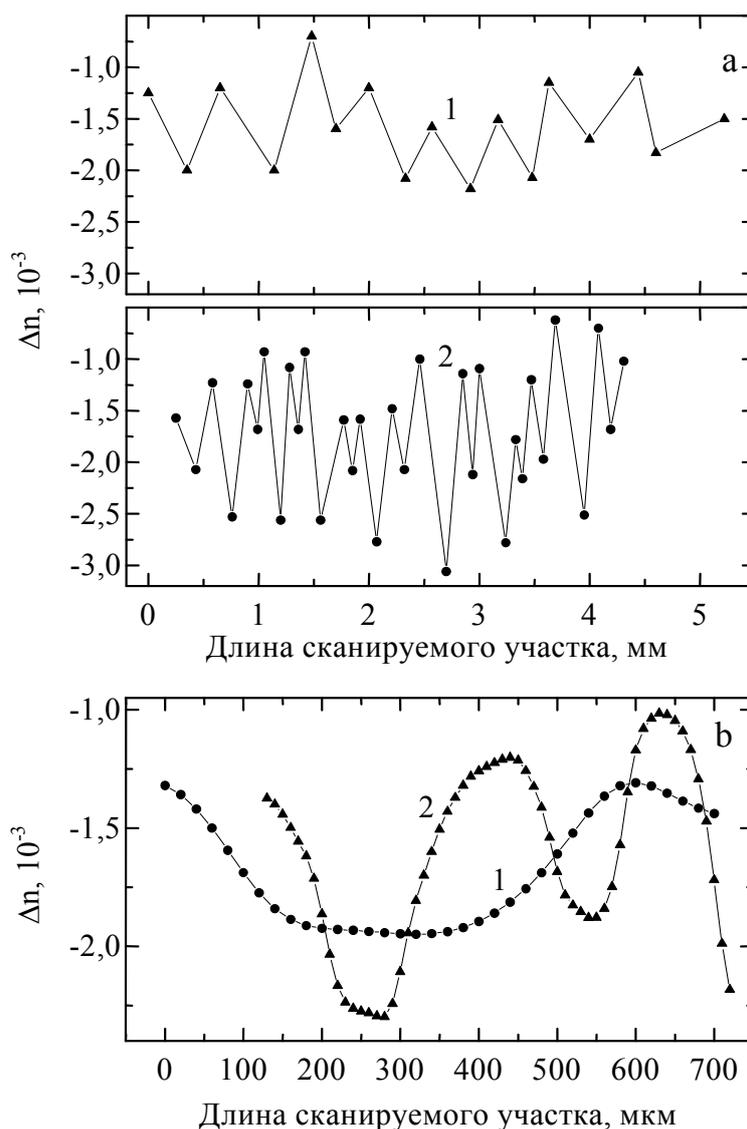


Рис. 1. Схематическое изображение рельефа показателя преломления (а) и распределение последнего в выделенном микроучастке (б) «мозаичного» кварцевого стекла вдоль (1) и перпендикулярно (2) слою наплавления. $\Delta n = n - n_s$, где $n_s = 1,4570$ – значение показателя преломления плавленого кварцевого стекла при $\lambda = 633$ нм

На рис. 2 приведены спектры пропускания неактивированного (кривая 1) и Се-содержащего (кривая 2) стекол, полученных описанным методом. Здесь же для сравнения приведен спектр пропускания указанного выше стекла с искусственной пузырькостью (кривая 3). Толщина образцов во всех случаях составляла 10 мм. Как видно из рисунка, неактивированное мозаичное стекло отличается от «пузырного»

заметным увеличением светоослабления по мере смещения в коротковолновую сторону, что, естественно, объясняется спектральной дисперсией показателя преломления зерен. Вместе с тем, его пропускание в видимой области спектра остается достаточно высоким. Для Се-содержащего стекла характерно сохранение светорассеяния в видимой области и полная отсечка фотохимически активного ультрафиолетового излучения – натуральный показатель светоослабления $> 100 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda < 370 \text{ нм}$. Последний факт обусловлен главным образом присутствием значительной доли оксидных комплексов Се(IV), поглощающих в широкой полосе при $\lambda \sim 260 \text{ нм}$ [6].

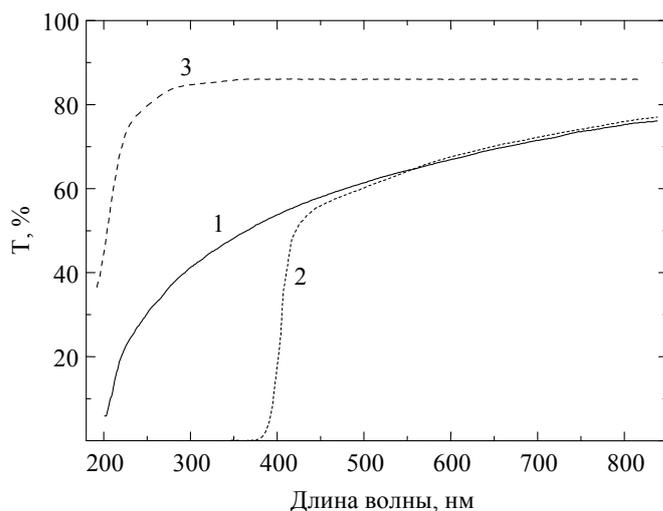


Рис. 2. Спектры пропускания неактивированного (1) и Се-содержащего (2) «мозаичного» и «пузырного» (3) кварцевых стекол

На рис. 3 приведено распределение частиц по размерам исходного фторированного порошка кварцевого стекла, полученного золь-гель методом. На рис. 4 приведена двумерная модель кварцевого стекла «мозаичного» типа.

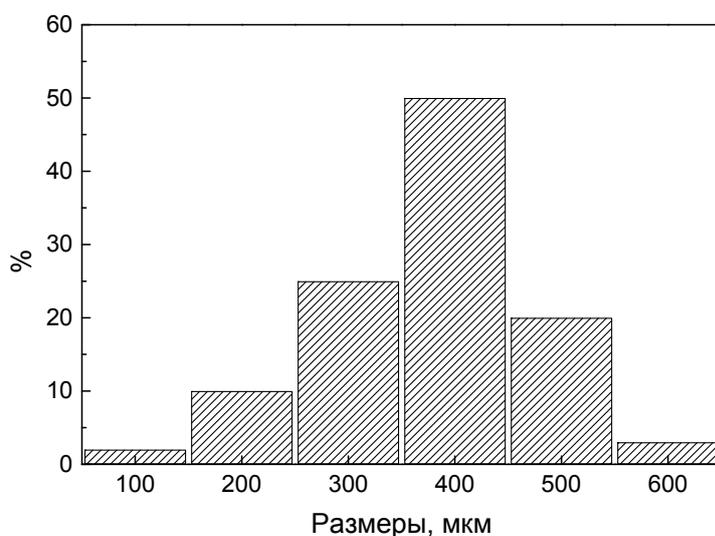


Рис. 3. Распределение частиц в порошке кварцевого стекла, легированного фтором (усреднение по длине и ширине зерна)

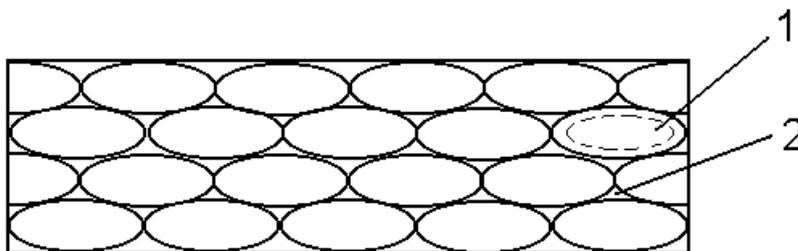


Рис. 4. Модель кварцевого стекла «мозаичного» типа с оптическими неоднородностями: 1 – эллипсообразное «зерно»; 2 – межзеренный объем

Кроме того, установлено, что полученные «мозаичные» стекла характеризуются достаточно высокой лучевой прочностью – для моноимпульсного лазерного излучения с $\lambda = 1,06$ мкм оптический пробой наступает при удельной мощности > 200 МВт/см². При этом приращение показателя поглощения при $\lambda = 540$ нм после дозы γ -облучения $2 \cdot 10^8$ Р не превышает $0,05$ см⁻¹. Такое приращение приблизительно соответствует приращению, характерному для «пузырного» стекла, и значительно ниже, чем для кварцевого стекла КВ [1].

Получено также кварцевое стекло с оптическими неоднородностями, легированное церием. Это стекло предполагается использовать как мозаично-рассеивающее стекло для светофильтров-трансформаторов, обладающих высокой лучевой и радиационной стойкостью, отсекающих УФ-радиацию лампы накачки и переизлучающих его в область максимальной эффективности насыщения активного стержня.

Заключение

Разработано новое кварцевое стекло с высокими значениями лучевой прочности и радиационно-оптической устойчивости для усреднителей светового излучения и, в частности, для моноблочных отражателей квантронов. Сравнительно высокая для кварцевого стекла степень легирования, обеспечиваемая золь-гель методом, позволяет существенно управлять его спектрально-люминесцентными свойствами.

Исследованы структурные и лучевые свойства кварцевого стекла, полученного из фторированного порошка кварца, синтезированного золь-гель методом. Построены модели структуры из такого стекла, состоящего из пространственно-упорядоченных оптических неоднородностей, создаваемых неравномерным легированием зерен порошка фтором. На основании проведенных исследований разработан состав и структура стеклообразного материала нового типа. Полученное кварцевое стекло с оптическими неоднородностями предполагается использовать как мозаично-рассеивающее стекло для квантронов твердотельных лазеров.

Литература

1. Прохорова Т.И., Острогина О.М., Романова Е.Г.. Новый материал – кварцевое светорассеивающее стекло //Стекло и керамика. – 1991. – № 7. – С. 9-10.
2. Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М., Плющ Б.В., Капшай М.Н., Рунцо Н.Н.. Высокочистое фторсодержащее кварцевое стекло, получаемое золь-гель методом //Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 12. – С. 1525-1530.
3. Абрамов А.В., Блинов Л.М., Володько В.В. и др. Радиационные центры окраски в кварцевых фторсодержащих стеклах, изготовленных PCVD-методом //Высокочистые вещества. – 1990. – № 2. – С. 63-67.

4. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Бойко А.А. и др. Синтез объемно-формованных гелей и заготовок кварцевого стекла в модифицированном золь-гель процессе //Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2001. – № 2. – С. 59-68.
5. Войтенков А.И., Могилевич В.Н. Об определении профиля показателя преломления маломодовых планарных волноводов //Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10, № 10. – С. 2128-2130.
7. Malashkevich G.E., Melnichenko I.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A. New Optical Centers of Triply Charged Cerium Ions in Silica Gel-Glasses Saturated with Hydrogen //J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 260. – P. 141-146.

Получено 09.10.2001 г.