

05;07;12

Введение центров окраски во фторированные золь-гель кварцевые стекла при радиационно-термических воздействиях

© С.С. Ветохин, Е.С. Воропай, Г.А. Лисовский, И.М. Мельниченко,
Б.В. Плющ, Е.Н. Подденежный, В.А. Саечников

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем
Белорусского государственного университета

Поступило в Редакцию 8 мая 1997 г.

Представлены данные по влиянию фторирования кварцевых стекол, полученных золь-гельным методом, на их оптическое качество и радиационную стойкость. Получено, что под действием гамма-излучения в стеклах формируются в основном E' -центры. Введение фтора в сетку ксерогеля способствует удалению гидроксильных групп и повышению радиационно-оптической стойкости синтезируемых образцов в красной области спектра. Обнаружено увеличение радиационной стойкости стекла в ультрафиолетовой области спектра при использовании циклов облучение–отжиг, что объясняется снижением концентрации E' -центров, генерируемых излучением.

Решение задач применения стеклообразного диоксида кремния, являющегося основой волоконных световодов, в полях ионизирующих излучений тесно связано с исследованием механизмов образования радиационных центров окраски и направлено на разработку технологии формирования стекол с повышенной радиационно-оптической устойчивостью [1–2]. В этой связи цель настоящей работы — исследовать эффективность технологической операции по фторированию кварцевых стекол, полученных золь-гель методом, на их радиационную стойкость.

Исследуемые образцы готовились по золь-гель схеме, разработанной авторами с использованием в качестве исходного компонента тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [3]. Полученный после сушки при 60°C ксерогель помещался в горизонтальную печь в реактор из чистого кварцевого стекла, где подвергался операции фторирования, включающей в себя выдержку заготовок при температуре 1000°C в среде

фторсодержащих газов, полученных разложением фреона ($C_2Cl_3F_3$) в атмосфере кислорода (образцы серии 1). Образцы серии 2 фторированию не подвергались. Оба типа заготовок спекались до состояния оптического стекла в атмосфере гелия при температуре 1200–1300°C. Содержание фтора в стеклах серии 1 по данным микрорентгеновского анализа составляло 0.45–0.5 мас. %.

Полученные образцы подвергались первичному облучению гамма-квантами ^{60}Co , затем они отжигались при температуре 1000°C и проводилось их повторное облучение. Мощность дозы составляла величину 280 Gy/s. Спектры поглощения исследуемых образцов записывались на абсорбционных спектрометрах SPEKORD UV VIS, SPEKORD M-40, SOLAR P-1256. Спектры люминесценции измерялись на спектрофлуориметре FLUOROLOG-SPEX при возбуждении ксеноновой лампой и регистрации в направлении, перпендикулярном направлению возбуждения. ЭПР-спектры регистрировались на спектрометре "Вариан".

После гамма-облучения в спектрах ЭПР исследуемых образцов наблюдается сигнал с $g = 2.0013$, известный в сетке стекла как E' -центр, которому соответствует в спектрах оптического поглощения полоса с максимумом при 212 nm. Кроме того, при дозе $5 \cdot 10^3$ Gy в образцах серии 2 начала проявляться слабая полоса поглощения в области 580 nm. Максимум указанной полосы смещался по мере облучения в более длинноволновую область 620 nm и сопровождался синхронным ростом ее интенсивности (рис. 1, кривая 5). При дальнейшем увеличении дозы ее максимум реверсивным образом вернулся к исходному значению 580 nm, а интенсивность полосы соответственно упала. В спектрах фотолюминесценции при этом проявлялась полоса 1.9 eV, обусловленная поглощением на немостиковых атомах кислорода [4].

Смещение пиков поглощения объясняется в литературе формированием водородной связи между водородом, принадлежащим гидроксильной группе, и рядом расположенным немостиковым атомом кислорода. Ясно, что для реализации условий возникновения водородных связей требуется высокая концентрация комплексов $\equiv Si-OH$ и соответствующие эффекты могут наблюдаться в кварцевых стеклах с высоким содержанием структурно связанной воды. Авторы [6] рассмотрели оптические характеристики двух видов немостикового атома кислорода, которые дают одну и ту же полосу красной люминесценции 1.9 eV, но в различном спектральном диапазоне фотовозбуждения: немостиковый атом кислорода с водородной связью и типа $\equiv SiO^-$, образованный при ра-

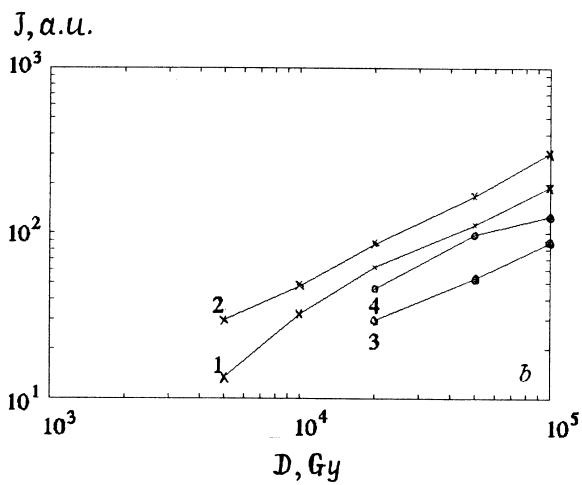
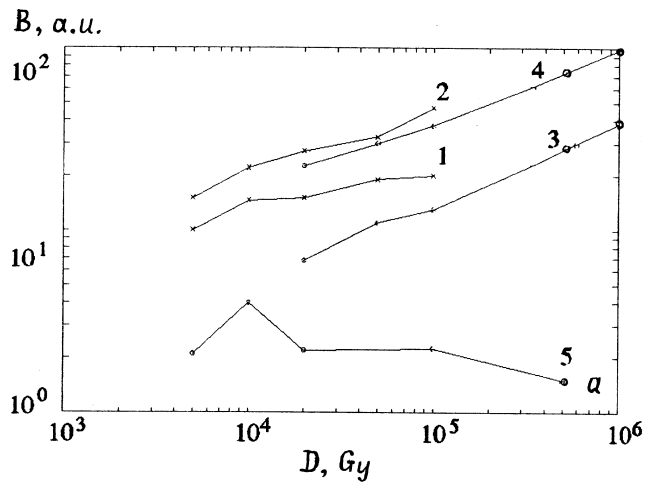


Рис. 1. Дозовая зависимость интенсивности оптического поглощения в полосе 212 нм (*a*) и интенсивности сигнала ЭПР E' -центров (*b*). 1, 3 — образцы серии 1; 2, 4 — серии 2; 1, 2 — первое облучение, 3, 4 — повторное облучение после термического отжига при 1000°C; 5 — интенсивность оптического поглощения немостиковых атомов кислорода для стекол серии 2.

диолитическом разрыве пероксидных мостиков (центр H1). Смещение пика оптического поглощения возле 2 eV является результатом действия полос поглощения от каждого из указанных выше немостиковых атомов кислорода.

Полученные в настоящей работе данные по сдвигу полосы оптического поглощения в диапазоне 580–620 nm можно по аналогии с [6] интерпретировать следующим образом. Для образцов серии 2 была исключена технологическая стадия фторирования геля, следовательно, они содержали структурно связанную воду в виде значительной концентрации групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, о чем свидетельствуют спектры ИК поглощения в полосе 2700 nm, обусловленной валентными колебаниями указанных групп. Поэтому немостиковые атомы кислорода, генерированные на начальном этапе облучения, связаны водородной связью с соседними гидроксильными группами, что обуславливает полосу 580 nm. Поскольку предшественниками немостиковых атомов кислорода являются фрагменты $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, то увеличение количества немостиковых атомов кислорода с ростом дозы облучения сопровождается уменьшением концентрации OH-групп, а это вызывает ослабление водородных связей. Немостиковый кислород, лишенный водородной связи, формирует полосу 620 nm. Таким образом, сдвиг пика поглощения к 620 nm представляет собой эффект суперпозиции полос 580 и 620 nm, интенсивность которых при облучении изменяется в противоположных направлениях. Обратный сдвиг полосы поглощения в позицию при 580 nm по мере дальнейшего облучения обусловлен восстановлением гидроксильных групп и усилением водородных связей (концентрация немостиковых атомов кислорода при этом уменьшается).

В ультрафиолетовой области спектра доминировала полоса 212 nm (E' -центр), интенсивность которой на порядок превосходила интенсивность полосы, обусловленной немостиковым кислородом. На рис. 1 (кривые 1, 2) представлена кинетика накопления E' -центров по данным оптических и ЭПР измерений. В интервале доз $5 \cdot 10^3 - 10^6$ Gy соответствующие зависимости носят степенной характер. На рис. 2 показаны спектры ИК поглощения. Сравнение интенсивности полос валентных колебаний при 2700 nm комплексов $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ для образцов обеих партий указывает на значительное количество структурно связанной воды в образцах 2, что снижает их радиационную стойкость по сравнению со стеклами серии 1 (рис. 1, кривые 1, 2). Кроме того, в ИК спектре детектируется колебательная полоса 3740 nm (2673^{-1} cm), которая со-

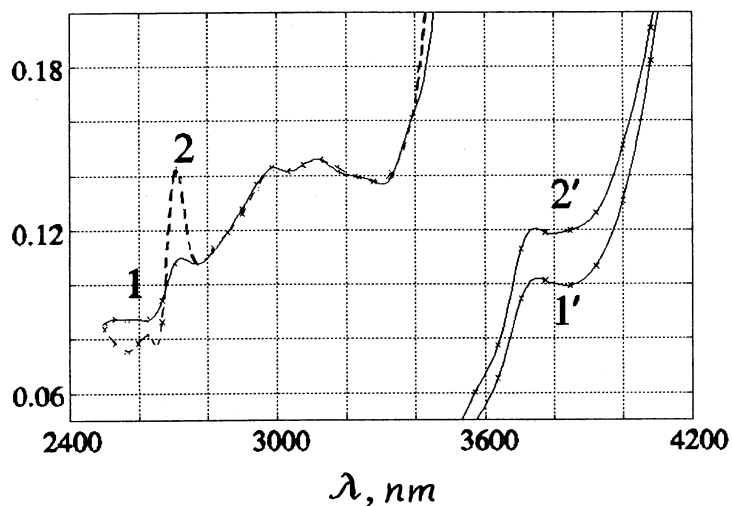


Рис. 2. Оптическая плотность образцов D (1, 2) и $D/8$ (1', 2') для образцов серии 1 (1, 1') и серии 2 (2, 2').

ответствует частоте колебаний двухатомной молекулы вида H^{35}Cl^+ [7]. Не исключено, что эти молекулы, присутствуют в исследуемых стеклах и расположены в структурных пустотах сетки стекла, поскольку источником хлора может служить технологическая операция по гидролизу тетраэтилортосиликата, а источником водорода — возбуждаемые излучением силанольные и гидроксильные группы.

Известно [8,9], что фтор как электрофильный агент атакует связь $\text{Si}-\text{OR}$, ускоряет этим гидролиз алкоксильных соединений, катализирует реакцию полимеризации и способствует удалению гидроксила из геля. Однако при подъеме температуры образующиеся в промежуточных реакциях летучие соединения HF и SiF_4 снижают содержание фтора в гелях, а это соответственно снижает эффективность процесса уменьшения количества OH -групп [8]. В связи с этим в настоящей работе фторирование геля производилось при 1000°C на стадии, предшествующей спеканию (образцы серии 1), что значительно снижало интенсивность колебательной полосы, связанной с наличием гидроксильных групп, и увеличивало

радиационную стойкость стекол в красной области оптического спектра (полоса немостикового атома кислорода не проявлялась).

Полученные данные свидетельствуют о том, что фтор, по-видимому, взаимодействует преимущественно с группами $\equiv \text{Si}-\text{OH}$, комплексы $\equiv \text{Si}-\text{H}$ остаются в основном нетронутыми и являются предшественниками E' -центров, образующимися при радиационном разрушении соответствующих валентных связей с образованием трехкоординированных атомов кремния и подвижного водорода. Обратного восстановления связи $\equiv \text{Si}-\text{H}$ не наблюдается, поскольку водород, возможно, стабилизируется в сетке стекла при его соединении с технологическим хлором. Повторное облучение образцов, которое осуществлялось после набора дозы 10^5 Gy и термоотжига при 1000°C в течение 1.5 h показало увеличение радиационной стойкости по E' -центру в ~ 2 раза (рис. 1, кривые 3, 4), что можно объяснить разрывом напряженных связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ с последующим их высокотемпературным восстановлением при топологической реконструкции сетки стекла. Это обстоятельство может быть положено в основу увеличения радиационно-оптической устойчивости стекол, используя в качестве дополнительного технологического фактора радиационно-термическую обработку.

Список литературы

- [1] *Бреховских С.М., Тюльнин В.А.* Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 200 с.
- [2] *Арбузов В.И.* // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 3. С. 410–427.
- [3] *Poddenezny E.N., Melnichenko I.M., Plyush B.V.* et al. // J. Advanced Materials. 1995. V. 2. N 5. P. 382–385.
- [4] *Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрик А.В.* // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 4. С. 405–410.
- [5] *Revesz A.G.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 1. P. 122–130.
- [6] *Munekuni S., Yamanaka T., Shimogaichi Y.* et al. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 3. P. 1212–1217.
- [7] *Молекулярные постоянные неорганических соединений* / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
- [8] *Sijian G., Zhenan G.* // Conf. Madrid. Proceedings of the XVI International Congress on Glass. 1992. V. 7. P. 39–42.
- [9] *Winter R., Chan J.B., Frattini R., Jonas J.* // J. Non-Crystalline Solids. 1988. V. 105. P. 214–222.