

07,04

Эволюция структурных и точечных дефектов в кварцевом стекле, подвергнутом тонкому отжигу

© И.П. Щербаков¹, С.Б. Еронько², М.Ф. Киреенко¹, Л.В. Тихонова¹, А.Е. Чмель^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2023 г.

В окончательной редакции 22 мая 2023 г.

Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Кварцевое стекло с высоким содержанием групп ОН, синтезированное высокотемпературным гидролизом SiCl_4 , было подвергнуто тонкому отжигу. Сочетанием методов фотолюминесценции и ИК-спектроскопии отслеживалась эволюция ансамбля точечных и структурных дефектов в процессе отжига при температуре 480°C . В объеме образцов наблюдалось заметное снижение концентрации дефектов силикатной сетки при экспозициях 24 и 72 h.

На поверхности образцов после термического воздействия отмечено уменьшение концентрации силанольных групп Si-OH, возникших в примененном процессе синтеза. Гибель этих групп приводит к консолидации силикатной сетки, что отразилось в образовании поверхностного уплотненного слоя с повышенной микротвердостью.

Ключевые слова: кварцевое стекло, тонкий отжиг, фотолюминесценция, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56157.85

1. Введение

Тонкий отжиг (ТО) оптического стекла применяется для удаления остаточных напряжений в объеме материала [1–3] прогревом изделий при температурах от 350 до 650°C [4]. В кварцевом стекле источником напряжений являются искажения равновесного строения силикатной сетки вблизи её локальных дефектов. Кроме того, в случае кварцевого стекла с высоким содержанием групп ОН термическая обработка вызывает накопление изолированных силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, взаимодействие которых ведет к выходу свободной воды. Этот процесс может значительно различаться в объеме и на поверхности изделий, поскольку образовавшиеся в поверхностном слое молекулы H_2O испаряются, а выход свободной воды из силикатной матрицы ограничен даже при более высоких (по сравнению с ТО) температурах [5].

В настоящем исследовании рассмотрены обе названные особенности — поведение точечных дефектов, активных в спектре фотолюминесценции (ФЛ), и роль силанольных групп в модификации поверхности стекла под воздействием ТО.

2. Образцы и оборудование

Диоксид кремния был синтезирован высокотемпературным гидролизом SiCl_4 в пламени кислородно-водородной горелки. Полученный этим методом SiO_2

содержит до 0.2 wt% групп ОН. Полированные пластины толщиной 9.5 mm подвергались отжигу при температуре 480°C продолжительностью 2, 24 и 72 часа в камерной электрической печи; скорость охлаждения составляла 16°C/h . ИК-спектры отражения в области полосы связанной воды (920 cm^{-1}) и пропускания в области полосы свободной воды (1600 cm^{-1}) записаны на Фурье-спектрометре InfraSpec FSM 1201. Спектры ФЛ возбуждались светодиодом, излучающим на длине волны 370 nm и записаны с помощью волоконно-оптического спектрометра AVANTES — AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM.

3. Результаты

3.1. Микротвердость

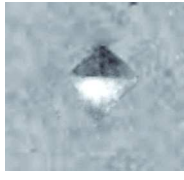
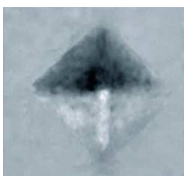
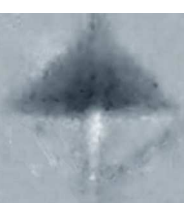
Перед спектроскопическими экспериментами была определена микротвердость образцов по Виккерсу H_V . Измерения при фиксированной нагрузке на пирамиду показали уменьшение величины H_V от 7.4 до 6.9 GPa при увеличении продолжительности отжига (табл. 1). Однако для отжига с экспозицией 72 h была отмечена противоположная тенденция — увеличение микротвердости при измерениях с меньшей нагрузкой на пирамиду (табл. 2). Микротвердость образцов с нагрузкой 0.2 N (то есть с наименьшей глубиной внедрения индентора) была самой высокой, тогда как величина H_V уменьшилась при увеличении нагрузки до 0.5 N и далее до 1 N. Этот результат указывает на наличие уплотненного

Таблица 1. Микротвердость образцов после ТО

Продолжительность отжига, h	H_V , GPa*
0	7.4 ± 0.3
2	7.0 ± 0.2
24	6.8 ± 0.2
72	6.9 ± 0.1

Примечание. * Нагрузка на пирамиду 1 N.

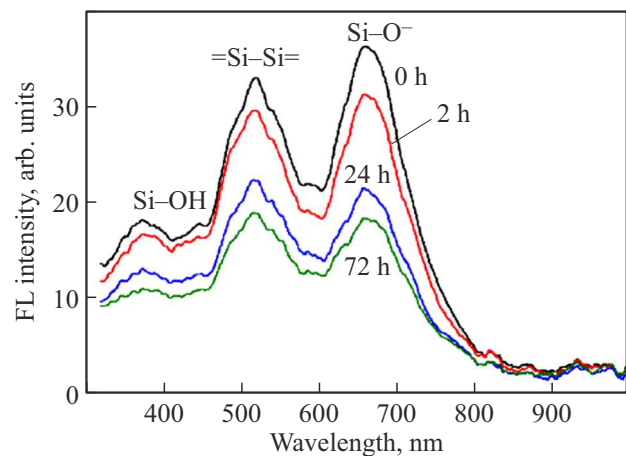
Таблица 2. Микротвердость образца после отжига в течение 72 h

Нагрузка на пирамиду, N	Глубина внедрения, μm	Отпечатки пирамиды Виккерса	H_V , GPa
0.2	0.9		8.6 ± 0.4
0.5	1.5		7.9 ± 0.3
1	2.3		6.9 ± 0.1

слоя на поверхности образца толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$, которая была оценена, исходя из глубины внедрения пирамиды Виккерса (табл. 2).

3.2. Фотолюминесценция

Структурно совершенный SiO_2 не проявляет эффекта ФЛ, поскольку не имеет прямых оптических переходов. Однако наличие дефектов в строении силикатной сетки проявляет себя полосами, активными при внешнем возбуждении [6]. Спектры ФЛ образцов до и после ТО приведены на рис. 1. Доминирующие в спектре полосы 510 nm и 660 nm принадлежат нейтральным кислородным вакансиям (neutral oxygen-vacancy, NOV) $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ [7] и немостиковым кислородным дырочным центрам (non-bridging oxygen hole centers, NBOHC)

**Рис. 1.** ФЛ спектры образцов до после проведения ТО. Продолжительность отжига показана около спектров.

$\equiv\text{Si}-\text{O}-$ [8], соответственно. Слабая полоса на 430 nm относится к силанольным группам $\text{Si}-\text{OH}$ [9].

Проведение ТО привело к уменьшению в различной степени интенсивности всех полос дефектов. Таким образом, примененная процедура отжига снижает в нем степень структурных нарушений.

3.3. ИК спектроскопия

В отличие от ФЛ, возбуждаемой в объеме материала, ИК-спектроскопия отражения позволяет наблюдать изменения строения в приповерхностном слое образца, толщина которого в области структурных полос стекол составляет $1-10 \mu\text{m}$. На рис. 2 показана область полосы отражения 920 cm^{-1} , принадлежащей колебаниям в силанольных группах. Интенсивность полосы падает по мере увеличения времени отжига, что указывает на отрыв групп OH от атомов кремния при нагревании стекла.

Распад групп $\text{Si}-\text{OH}$ сопровождается взаимодействием гидроксильных групп с образованием молекул воды. С поверхности стекла вода испаряется, но в объеме материала стимулированный температурой процесс распада силанольных групп может оставлять свободную воду. С целью проверить, проявляется ли вода в отожженном стекле и остается ли в нем или диффундирует к поверхности, были записаны ИК-спектры пропускания в области полосы деформационных колебаний H_2O 1600 cm^{-1} .

(Принятое в литературе номинальное положение этой полосы — 1630 cm^{-1} . Эффект смещения положения полосы в сторону низких волновых чисел после высокотемпературного ТО ранее наблюдался в аморфном SiO_2 [10].)

На рис. 3 можно видеть, что до отжига и после отжига длительностью 2 h полоса воды на фоне шумовой дорожки не проявляется; после отжига в течение

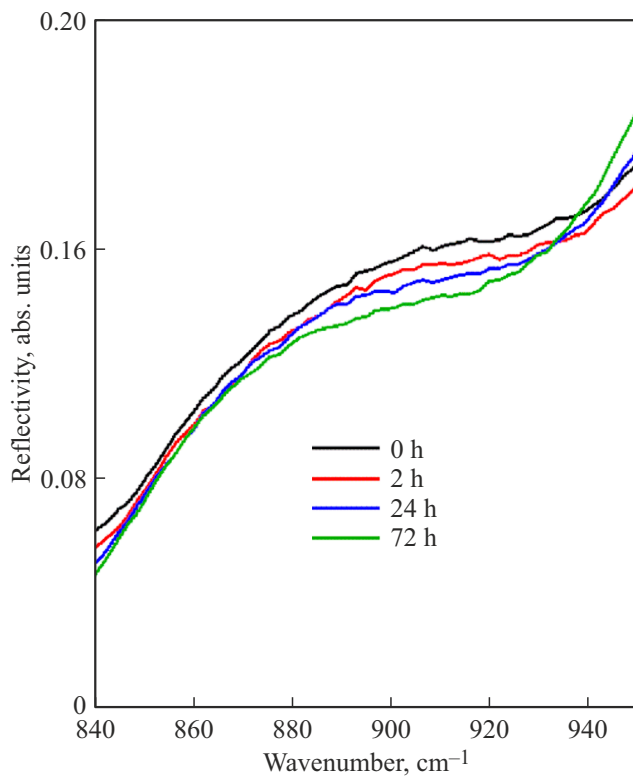


Рис. 2. ИК-спектр отражения в области полосы 920 cm^{-1} до после проведения ТО.

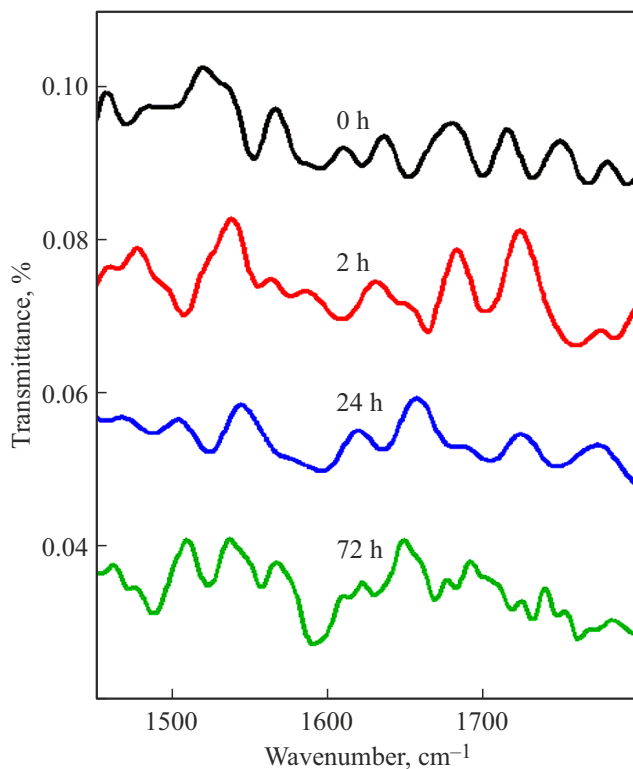


Рис. 3. ИК-спектры пропускания в области полосы 1600 cm^{-1} до после проведения ТО.

24 h появляется очень слабая полоса 1600 cm^{-1} ; после отжига 72 h полоса отчетливо проявилась в спектре.

4. Обсуждение

Представленные данные ФЛ (рис. 1) свидетельствуют, что ТО, проведенный в данных условиях (прогрев при температуре 480°C в течение 2, 24 и 72 h) вызвал значительное снижение концентрации точечных дефектов NOV и NBOHC в объеме образцов. Этот результат расширяет позитивный эффект ТО для улучшения функциональных свойств кварцевого стекла не только в отношении удаления остаточных напряжений, возникающих на стадии его синтеза и механической обработки, но и за счет увеличения связности кремне-кислородного каркаса.

В то же время, обнаруженная в работе модификация поверхностного слоя свидетельствует о некоторых изменениях микротвердости. Ранее было показано [11], что уплотнение пленок аморфного SiO_2 при нагревании происходит в результате разрушения силанольных групп и ухода свободной воды. Именно такой механизм проявил себя в поверхностном слое стекла при проведении ТО. Появление неоднородности плотности по толщине изделия в некоторых приложениях может быть нежелательным эффектом.

Как упоминалось выше, в объеме кварцевого стекла, синтезированного из хлорида кремния, всегда имеется высокая концентрация связанной воды. При нагревании силанольные группы распадаются с образованием свободных молекул H_2O . Однако стерические препятствия не позволяют воде покинуть матрицу. Накопление воды снижает микротвердость материала в объеме (табл. 1), но выход воды из поверхностного слоя создает (табл. 2) пространственную гетерогенность объекта.

5. Заключение

Проведенное спектроскопическое исследование изменений в строении кварцевого стекла, подвергнутого тонкому отжигу различной продолжительности, показало признаки его модифицирования. Концентрация точечных дефектов NOV ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$) и NBOHC ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) в объеме образцов падала по мере увеличения продолжительности отжига. Это важный позитивный эффект ТО в дополнение к релаксации механических напряжений в отожженном стекле. В то же время, после проведения относительно длительного отжига наблюдалось появление на поверхности стекла уплотненного слоя, что может рассматриваться как побочный негативный эффект температурного воздействия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.H. Jack, J.A. Winterburn. Patent US 322876. (1962).
- [2] H.E. Hagy. Appl. Opt. **7**, 69 (1968).
- [3] W. Gang, L.Y. Bin, L.L. Zheng, Zh. Hui, X. Lei, Q.F. Min, M. Ping, Y.D. Yao Proc. SPIE **10154**, 1015410 (2016).
- [4] V. Pezold. Optical Glass: In: Advances in Glass Science and Technology. Intech Open Book Series. Ch. 5. (2018).
- [5] M.H.S. Abadi, A. Delbari, Z. Fakoor, J. Baedi. J. Ceram. Sci. Tech. **6**, 41 (2015).
- [6] R. Salh. J. At. Mol. Opt. Phys. ID 326368 (2011).
- [7] F. Flores, M. Aceves, C. Domínguez, C. Falcony. Rev. Superficies y Vacío. **18**, 7 (2005).
- [8] J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, J.C. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, J.G. Morales, A. Crespo-Sosa. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **175–177**, 494 (2001).
- [9] M. Zhu, Y. Han. J. Appl Phys. **83**, 5386 (1998).
- [10] F. Adam, J.-H. Chua. J. Colloid Interface Sci. **280**, 55 (2004).
- [11] S. Pontona, F. Dhainaut, H. Vergnes, D. Samelot, D. Sadowski, V. Rouessac, H. Lecoq, T. Sauvage, B. Caussat, C. Vahlas. J. Non-Cryst. Solids **515**, 34 (2019).

Редактор Д.В. Жуманов