

Г.А.Лисовский¹⁾, И.М.Мельниченко²⁾, В.А.Саечников¹⁾
И прикладных физических проблем им А.Н. Севченко, ул.Курчатова,7. 220106, Минск,
Беларусь, Тел. 775945
²⁾Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ул.Советская,104.
246699. Гомель, Беларусь. Тел. 536357

довано влияние высокотемпературной обработки ксерогелей в среде фторхлорсодержащих газов на спектры люминесценции и оптического поглощения, облученных гамма-квантами золь-гель стекол. Показано, что интенсивность люминесценции при 1.9 эВ, обусловленная немонокристаллическими атомами кислорода (НАК), коррелирует с содержанием в стеклах структурных фрагментов Si-OH. Сдвиг полосы оптического поглощения, генерируемых излучением в диапазоне 580-620 нм интерпретируется разрушением водородных связей НАК с соседними гидроксильными группами. Установлено, что фторирование гелей на технологической стадии, предшествующей спеканию, значительно увеличивает количество гидроксильных групп, улучшает оптическое качество стекол и повышает их радиационную устойчивость.

Решение задач применения стеклооб-
то диоксида кремния, являющегося основ-
ных световодов, в полях ионизирующих
ний тесно связано с исследованием меха-
в образования радиационных центров ок-
 (РЦО) и направлено на разработку техно-
 формирования стекол с повышенной ра-
онно-оптической устойчивостью (РОУ) [1 -
 точки зрения содержания металлических
сей, являющихся предшественниками ши-
 набора РЦО, наиболее совершенной яв-
 золь-гель технология изготовления квар-
 стекол, позволяющая практически полно-
 освободиться от указанных примесей. Одна-
 зь следует отметить технологическую про-
 , связанную с вспучиванием стекол на ста-
 тивания. Этот негативный эффект обуслов-
 лив освобождением химически связанной воды
 азованием пузырей, которые не успевают
 /ть объем спекаемой заготовки по причине
 ой вязкости материала [3]. Для решения
 ной проблемы, т.е. для снижения концен-
 и гидроксильных групп, применяют допол-
 нную технологическую операцию фториро-
 [4]. В этой связи цель настоящей работы -
 довать эффективность технологической
 ции по высокотемпературному фторирова-
 зерогелей на радиационную стойкость форм-
 ыг стекол.

Исследуемые образцы готовились по схеме [5], включающей в себя следующие этапы: гидролиз тетраэтилортосиликата (H_4Si) в кислой среде, добавление азросила il T-30 , Wacker-Chemie GmbH, Germany), звуковое диспергирование его в гидролизной золе методом центрифугирования, образование с помощью раствора аммиака, полное удаление пузырьков воздуха, созревание в воде, сушка при $30^\circ - 60^\circ \text{C}$. Образец помещался в горизонтальную реактор из чистого кварцевого стекла, где подвергался операции фторирования, включенной в себя выдержку пористых заготовок при температуре 1000°C в среде фторсодержащих

газов, полученных разложением фреона ($C_2Cl_2F_3$) в атмосфере кислорода. Образцы серии 1 и 2 подвергались фторированию в течение 1.25 и 0.5 часов, соответственно; образцы серии 3 фторированию не подвергались. Затем заготовки спекались до состояния оптического стекла в атмосфере гелия при температуре $1200^{\circ} - 1300^{\circ}C$. Содержание гидроксильных групп в стеклах серий 1, 2 и 3 составляло 8, 60 и 2000 ppm, соответственно. Кроме того, образцы серии 3 с максимальной концентрацией ОН-групп характеризовались визуальным нарушением структуры стекла в виде пузырей.

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 Гр/с . 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 фотолюминесценции исследуемых образцов проявлялась полоса 1.9 эВ, обусловленная поглощением на немоистиковых атомах кислорода (НАК) [6]. Интенсивность указанной полосы коррелирует с содержанием ОН-групп в образцах. Это обстоятельство дает основание считать, что предшественниками центров люминесценции при 1.9 эВ являются структурные фрагменты Si-OH и, следовательно, немоистиковый кислород генерируется при радиолитическом отрыве атомов водорода от гидроксильных групп. В спектрахЭПР наблюдается сигнал с $g=2.0013$ известный в сетке стекла как E' -центр, которому соответствует в спектрах оптического поглощения полоса с максимумом при 212 нм. Кроме того, при дозе $5 \cdot 10^5$ Гр в образцах серии 2 начала проявляться слабая по-

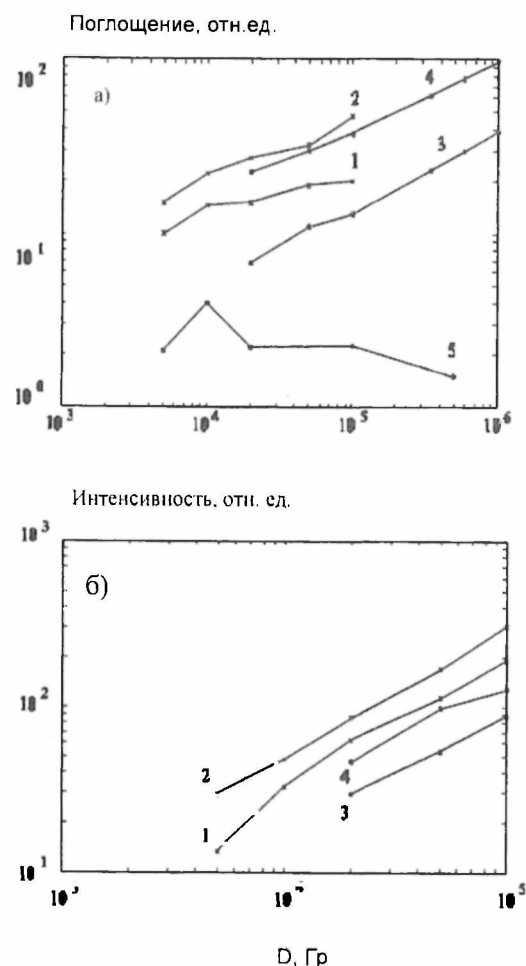


Рис. 1. Дозовая зависимость интенсивности оптического поглощения в полосе 212 нм (а) и интенсивности сигнала ЭПР E' -центров (б). 1,3 - образцы серии 1; 2,4 - серии 2; 1,2 - первичное облучение; 3,4 - повторное облучение после термического отжига при 1000°C ; 5- интенсивность оптического поглощения НАК для стекол серии 2.

лоса поглощения в области 580 нм (в образцах серии 1 она не наблюдалась). Максимум указанной полосы смещался по мере облучения в более длинноволновую область 620 нм и сопровождался синхронным ростом ее интенсивности.

Полученные в настоящей работе данные по сдвигу полосы оптического поглощения в диапазоне 580-620 нм можно по аналогии с [7,8] интерпретировать следующим образом. Образцы серии 2 содержали заметное количество групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, о чем свидетельствуют спектры ИК поглощения в полосе 2700 нм, обусловленной валентными колебаниями указанных групп. Поэтому НАК, генерированные на начальном этапе облучения, связаны водородной связью с соседними гидроксильными группами, что обуславливает полосу 580 нм. Поскольку предшественниками немостиковых атомов кислорода являются фрагменты $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, то увеличение количества НАК с ростом дозы облучения сопровождается уменьшением концентрации OH -групп, а это вызывает ослабление водородных связей. Немостиковый

кислород, лишенный водородной связи, формирует полосу 620 нм. Таким образом, сдвиг пика поглощения к 620 нм представляет собой эффект суперпозиции полос 580 и 620 нм, интенсивность которых при облучении изменяется в противоположных направлениях.

В ультрафиолетовой области спектра доминировала полоса 212 нм (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 (а) и ЭПР измерений (б) после первичного облучения. В интервале доз $5 \cdot 10^3 - 10^6$ Гр соответствующие зависимости носят степенной характер. Из рисунка видно, что более высокое содержание OH -групп в образцах 2 снижает их радиационную стойкость и в УФ области спектра по сравнению со стеклами серии 1. Кроме того, в ИК спектре детектируется колебательная полоса 3740 нм (2673 см^{-1}), которая соответствует частоте колебаний двухатомной молекулы вида H^{35}Cl^+ [9]. Не исключено, что эти молекулы присутствуют в исследуемых стеклах и расположены в структурных пустотах сетки стекла, поскольку источником хлора могут служить технологические операции по гидролизу ТЭОС и фторированию геля, а источником водорода - возбуждаемые излучением силанольные и гидроксильные группы.

Известно [10,11], 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 [10]. В связи с этим в настоящей работе фторирование геля производилось при 1000°C на стадии непосредственно предшествующей спеканию, что снижало интенсивность колебательной полосы связанной с наличием гидроксильных групп и увеличивало радиационную стойкость стекол в красной области оптического спектра. Например, в образцах серии 1, подвергнутых фторированию в течение 1.25 часа, полоса НАК не проявлялась вовсе.

Повторное облучение образцов, которое осуществлялось после набора дозы 10^5 Гр и термоотжига при 1000°C в течение 1.5 часа, 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.

IV. Заключение

При гамма-облучении золь-гель кварцевых стекол в них генерируются E' -центры, а также центры немостиковых атомов кислорода, предшественниками которых являются структурные фрагменты Si-OH. Фторирование ксерогелей, уменьшающее содержание гидроксидов, не только улучшает качество спекаемого стекла с точки зрения нежелательных процессов вспучивания заготовок, но и приводит к увеличению прозрачности как в красной области спектра, так и в ультрафиолетовой его части за счет снижения интенсивностей наводимых полос при (580-620) нм и 212 нм.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № Ф98-139.

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. -N 3. -С. 410.
3. James P.F. // J. Non-Cryst. Solids. -1988. -V.100. -N 1-3. -P.93.
4. Ruvalo E.C., Bellinetti H.L., Aegerter M.A. // J. Non-Cryst. Solids. -1990. -V.121. -N 1-3. -P.244.
5. Poddenezny E.N., Melnichenko I.M., Plyush B.V. et al. // J. Advanced Materials. 1995. -V.2. -N 5. -P.382.
6. Силинь А.Р., Скуя Л.Н., Шендрок А.В. // Физ. и хим. стекла. -1978. -Т.4. -N 4. С. 405.
7. Revesz A.G. // J. Electrochem. Soc. -1979. -V. 126. -N 1. -P. 122.
8. Munekuni S., Yamanaka T., Shimogaichi Y. et al. // J. Appl Phys. -1990. V.68. -N 3. P. 1212.
9. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Под ред. Краснова К.С. -Л7.: Химия. 1979. -448 с.
10. Sijian G., Zhenan G. // Conf. Madrid.// Proceedings of the XVI International Congress on Glass. -1992. -V.7. -P.39.
11. Winter R., Chan J.B., Frattini R., Jonas J. // J. Non-Crystalline Solids. 1988. V. 105. N1-3. - P.214.

INFLUENCE OF FLUORINATION ON RADIATION-OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE SOL-GEL QUARTZ GLASSES

G.A.Lisovskij¹⁾, I.M.Mel'nichenko²⁾, V.A.Saechnikov¹⁾

¹⁾ A.N.Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Kurchatov str. 7, 220064 Minsk, Belarus. Tel. 277 59 45

²⁾ F.Skaryna Gomel' State University, Sovetskaya str. 104, 246699 Gomel', Belarus

Influence of the high temperature annealing of xerogels in environment of gases containing fluorine and chlorine on spectra of both photoluminescence and optical absorption of the sol-gel quartz glasses irradiated by gamma quantum was investigated. Samples were synthesised on the base of hydrolysis of tetraethylorthosilicate. A contain of hydroxyl groups in glasses of three parties was 8, 60 and 2000 ppm. After gamma irradiation the luminescence spectra had the 1,9 eV band caused by absorption on non-bridging-oxygen-hole centres (NBOHC). Intensity of the band correlates with OH-groups contain. This fact gives possibility to suppose that the Si-OH structure fragments are precursors of the 1,9 eV band. NBOHC are generated at radiolytic break-off of hydrogen atoms from hydroxyl groups. In optical absorption spectra the NBOHC 580 nm band was detected (except samples from party 1) which shifted during irradiation to position 620 nm. The shifting was explained by reduction of hydrogen binding effect between NBOHC and hydroxyl groups. The 212 nm band dominated in ultraviolet spectrum. It was shown that fluorination of xerogels on technological stage before baking reduces essentially quantity of hydroxyl groups, improves optical quality of glasses and rises their radiation-optical resistance.

