

# ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ИСТОРИИ КВАРЦЕВОГО ГЕЛЬ-СТЕКЛА НА ЕГО НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И КОНЦЕНТРАЦИЮ ИОНОВ ГИДРОКСИЛА

А.Г. Малашкевич

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,  
220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 17

Несмотря на 20-летний период исследования стекол, полученных золь-гель методом, вопросы, связанные с повышением их оптического качества, по-прежнему остаются актуальными. Крайне мало сведений и о возможностях технологического повышения в таких стеклах концентрации ионов гидроксидов. Наоборот, основные усилия разработчиков гель-стекол были направлены на достижение максимального обезвоживания, продиктованного потребностями волоконной оптики. В то же время ионы гидроксидов благодаря высокой поляризуемости [1] являются весьма перспективной примесью для целей создания нелинейно-оптических материалов, преобразующих лазерное излучение во вторую гармонику. В частности, было установлено, что эффективность такого преобразования изменяется симбатно с концентрацией гидроксидов [2].

Целью настоящей работы является поиск возможностей повышения оптического качества стекла и увеличения концентрации ионов гидроксидов путем оптимизации режима отжига ксерогелей.

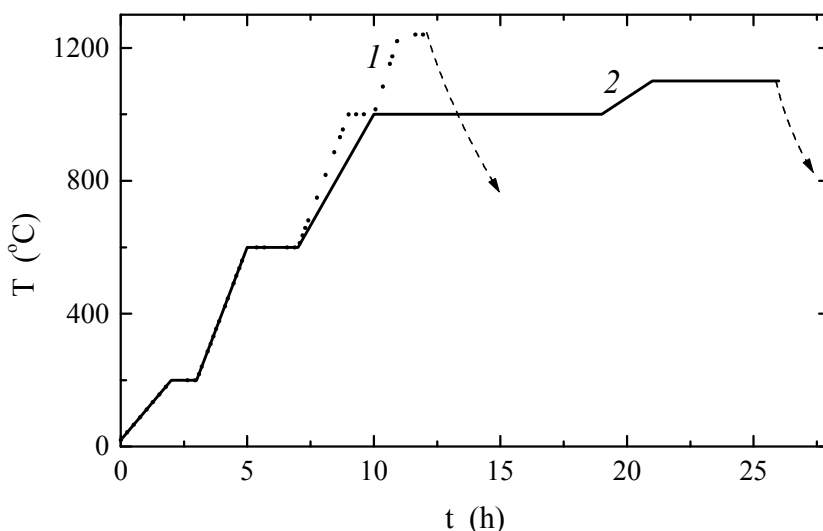
В работе использовались ксерогели<sup>1</sup> толщиной 3–4 мм, полученные по методике [3] и подверженные сушке при  $T=60^{\circ}\text{C}$  в течение 5 суток. Их термообработка и спекание производились на воздухе путем нагрева со скоростью 100–350 deg/h и выдержкой после каждого 100–400°C от 1 до 10 h, остывание – инерционное.

Надмолекулярная структура исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-806. Препарирование образцов осуществлялось путем погружения свежего скола стекла в обезвоженную серную кислоту (3 h), являющуюся сильным водоотнимающим агентом, последующей нейтрализации кислоты, промывки, обезвоживания и нанесения антистатического серебряного покрытия. Спектры поглощения снимались на спектрофотометре Cary-500 на всех стадиях термообработки.

В результате выполненного исследования было обнаружено, что режим отжига при  $T_{\text{ann}} \leq 800^{\circ}\text{C}$  практически не влияет на надмолекулярную структуру получаемого стекла и концентрацию в нем ионов гидроксидов. Такое влияние начинает проявляться при  $T_{\text{ann}} \geq 1000^{\circ}\text{C}$  и выражается в уменьшении микрогетерогенности стекла и снижении температуры спекания с увеличением длительности отжига. При этом концентрация ионов гидроксидов в спекаемом стекле имеет тенденцию к увеличению. Интересно отметить, что у всех ксерогелей, термообработанных при  $T_{\text{ann}} \leq 1000^{\circ}\text{C}$ , после выдержки на воздухе в течение 1–10 дней в спектре поглощения регистрируется полоса при  $\lambda \approx 1920 \text{ nm}$ , обусловленная колебаниями молекул воды [4].

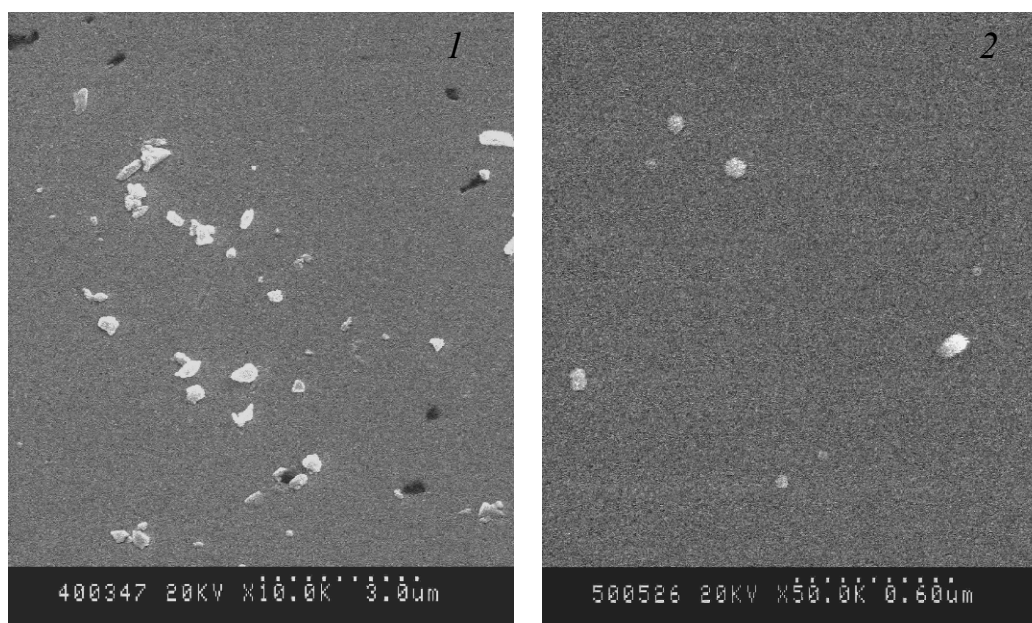
На рис. 1 изображены два температурно-временных режима термообработки и спекания ксерогелей, отобранных для демонстрации влияния тепловой истории на исследуемые свойства полученного стекла. Как видно, при режиме близком к обычно используемому [5] температура спекания до состояния прозрачного стекла составляет 1240°C (кривая 1), а с повышением длительности отжига при  $T_{\text{ann}} \geq 1000^{\circ}\text{C}$  она снижается до 1100°C (кривая 2). Однако с точки зрения термостойкости полученные стекла идентичны – оба вспениваются при  $T_{\text{ann}} \approx 1260^{\circ}\text{C}$ .

<sup>1</sup> Автор выражает признательность Б.В.Плющу за любезно предоставленные для исследования ксерогели.



**Рис. 1.** Режимы термообработки и спекания ксерогелей до состояния прозрачного стекла.

На рис. 2 приведены наиболее типичные микрофотографии стекол, спеченных по режимам, изображенным на рис. 1 (номера микрофотографий соответствуют номерам режимов). Видно, что стекло, полученное по режиму 1, характеризуется наличием остаточных пор и неоднородностей размером до 1  $\mu\text{m}$ , заполняемых структурно связанной водой. Стекло же, полученное по режиму 2, таких пор не имеет, а размеры его неоднородностей приблизительно на порядок меньше.



**Рис. 2.** Микрофотографии дегидроксилированной поверхности стекол.

На рис. 3 приведены спектры светоослабления рассматриваемых стекол (номера кривых соответствуют номерам температурных режимов на рис. 1). Как видно, спекание по режиму 2 ведет к существенному увеличению светопропускания в УФ-области, что находится в согласии с его более высокой гомогенностью. Одновременно наблюдается

значительное увеличение интенсивности полосы при  $\lambda \approx 2720$  nm, обусловленной основными валентными колебаниями ионов гидроксила [6]. Очевидно, соответствующее увеличение концентрации гидроксидов, определяемое соотношением  $C_{OH} = 0.01 k_{OH}$  (mass. %), где  $k_{OH}$  –

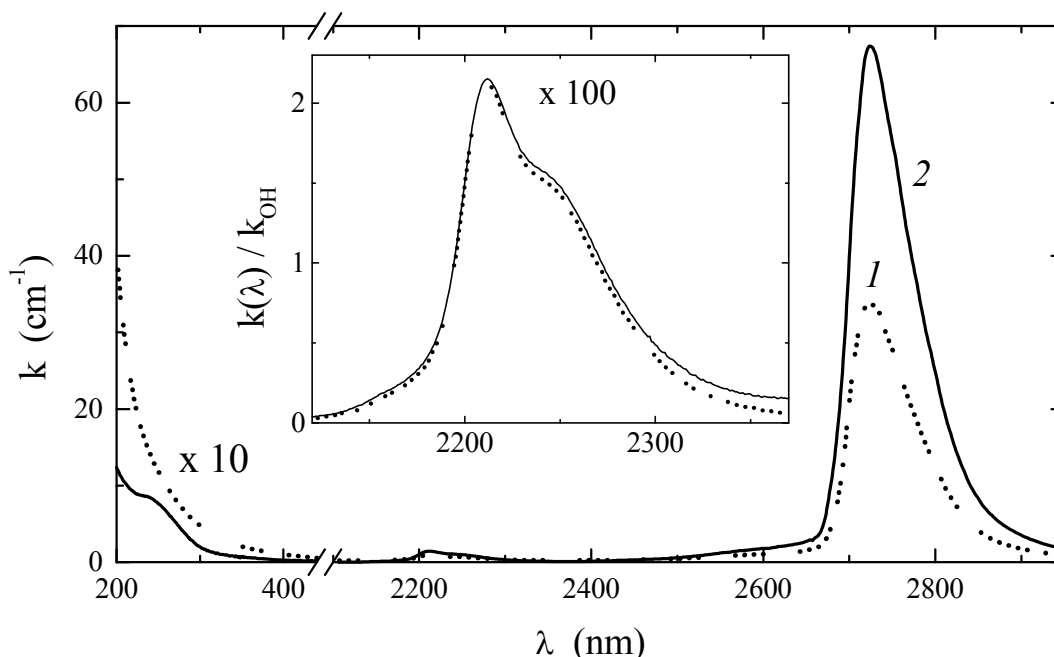


Рис. 3. Спектры светоослабления стекол.

пиковое значение показателя поглощения при  $\lambda = 2720$  nm, объясняется более низкой температурой перехода ксерогель – стекло. Примечательно, что сила связи ионов гидроксила с матрицей стекла, о которой можно судить по изменению относительной интенсивности фоновых крыльев колебаний гидроксила (см. вставку), практически одинакова для обоих стекол. По-видимому, данный факт и является причиной небольших различий в их термостойкости.

Таким образом, увеличение длительности термообработки ксерогелей при  $T_{ann} \geq 1000^\circ\text{C}$  ведет к повышению гомогенности кварцевых гель-стекол и снижению температуры перехода ксерогель – стекло. Одновременно имеет место увеличение концентрации ионов гидроксила, однако сила их химической связи с матрицей стекла практически не изменяется.

Работа поддержана грантом НАТО SfP 977980.

### Список литературы

- [1] К.Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии. Мир, М. (1991). 763 с.
- [2] H.Nasu, J.Matsuoka, K.Kamiya. J. Non-Cryst. Solids **178**, 23 (1994).
- [3] Е.Н.Подденежный, И.М.Мельниченко, Б.В.Плющ, И.Ю.Нерода, Г.Е.Малашкевич. Перспективные материалы. **5**, 41 (1996).
- [4] R.F.Bartholomew, V.L.Butler, H.L.Hoover and C.K.Wu. J. Am. Ceram. Soc. **16**, 481 (1980).
- [5] Е.Н.Подденежный, А.А.Бойко. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Учреждение образования "ГГТУ им. П.О.Сухого", Гомель (2002). 210 с.
- [6] В.К.Леко, О.В.Мазурин. Свойства кварцевых стекол. Наука, Л. (1985). 165 с.