
*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И ТИТАНОМ

© 2022 г. А. А. Шалаев¹, *, А. И. Непомнящих¹, А. С. Паклин¹,
Р. Ю. Шендрик¹, Т. Ю. Гармышева¹

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Сибирского отделения РАН,
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия*

**e-mail: alshal@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В данной работе рассматриваются методы получения легированного церием и титаном кварцевого стекла из высококачественных кварцитов месторождения Бурал-Сардык. Представлены результаты исследования спектров поглощения и люминесценции стекол, полученных при различных вариантах легирования. Рассматривается роль кислородно-дефицитных (Ge-ODC) центров в процессе люминесценции кварцевых стекол, активированных ионами церия.

Ключевые слова: кварцевое стекло, α -кварц, кислородно-дефицитные центры, люминесценция

DOI: 10.31857/S013266512110070X

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие потребности российского рынка в высококачественном кварцевом стекле в условиях санкционной политики зарубежных производителей, стимулируют разработку собственных сырьевых ресурсов и запуск новых производственных мощностей по производству кварцевого стекла. Перспективным источником для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты являются кварциты Восточного Саяна, обладающие высокой степенью однородности и чистоты [1].

Очевидно, что от химического состава исходного кварцевого материала и характера ближайшего окружения примесей зависят спектральные характеристики, в частности люминесценция кварцевого стекла [2]. Так, например, примеси алюминия и германия, которые практически всегда присутствуют в природных кварцитах, способствуют созданию большого числа кислородно-дефицитных (ODC) центров, которые вовлечены в процессы рекомбинационной люминесценции в кварцевом стекле [3].

Активация примесями редкоземельных элементов позволяет получать модифицированное кварцевое стекло для различных сфер производственно-технической деятельности. Легирование кварцевого стекла церием и титаном приводит к ограничению его светопропускания в ультрафиолетовой области спектра. Установлено, что поглощение света обуславливается появлением стабильного оксидного комплекса Се–

Ti–O переменного состава [4]. Такое стекло может использоваться для изготовления термостойких светофильтров, например, отсекающих ультрафиолетовую область спектра для систем накачки лазеров [5].

Кроме того, стекла, активированные церием, демонстрируют люминесценцию с максимумом в области 420–460 нм. Полоса свечения достаточно широкая, внешне свечение имеет голубовато-белый цвет. Поэтому такие стекла могут использоваться в качестве компонента для белых люминофоров, а также в качестве детекторов ионизирующего излучения в дозиметрии [6]. Люминесценция $5d-4f$ церия разрешенная, постоянная времени затухания составляет порядка 60 нс. Однако в большинстве случаев практическое использование стекол как сцинтилляторов ограничено различными неоднородностями стекла, наличием собственных примесей и точечных дефектов. Они играют роль ловушек, которые ограничивают перенос свободных носителей заряда от матрицы к люминесцентным центрам, а также создают каналы безызлучательных рекомбинаций.

Имеются работы [7], посвященные изучению люминесценции церия в кварцевых стеклах, полученных золь-гель методом. Дополнительные технологические операции, такие как повышенная очистка исходных материалов, подбор оптимального состава шихты и дополнительная термическая обработка полученных стекол приводят к значительному улучшению люминесцентных характеристик. Интенсивность рентгенолюминесценции в таких стеклах, активированных 0.1% Ce примерно вдвое выше, по сравнению с $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [7].

В наших исследованиях исходным сырьем для получения стекла являлись кварциты месторождения Бурал-Сардык (Восточный Саян, Бурятия). Эти кварциты носят название “суперкварциты” из-за низкого содержания сопутствующих примесей [1]. Исходный природный кварц состоит из зерен со средним размером 100 мкм. По данным инфракрасной спектроскопии он представляет собой α -кварц, который не содержит примесей гидроксильных групп и воды. Суммарная массовая доля примесей в кварцевых концентратах, полученных из “суперкварцитов” после химического обогащения составляет около 0.001%.

В наших предыдущих исследованиях мы приводили результаты исследований люминесценции Ge-ODC центров в кварцевых стеклах, полученных в восстановительной атмосфере из природного кварца различных модификаций: α -кварца и кристобалита [8]. Было показано, что интенсивность синглетной люминесценции Ge-ODC(II)-центров возрастает с увеличением содержания фазы кристобалита в исходном сырье.

В настоящей работе рассматриваются особенности синтеза кварцевого стекла, активированного церием и титаном, полученного из кварцитов месторождения Бурал Сардык и приводятся их оптические характеристики. Рассматривается роль Ge-ODC(II) центров в процессе люминесценции кварцевого стекла, активированного ионами церия.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для легирования стекол церием и титаном нами были опробованы две схемы обработки крупки – “мокрая” и “сухая”. При активации “сухим” способом использовалась лигатура из диоксида церия и диоксида титана с содержанием церия 3% и титана 0.15%. После добавления расчетного количества активаторов крупка механически перемешивалась. Однако таким способом не удалось достигнуть равномерного распределения примеси по всему объему образца.

Для легирования “мокрым” способом использовался раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде. После перемешивания крупки с легирующим раствором, излишек жидкости сливался. Влажная крупка первоначально просушивалась в вакуумном шкафу при 100°C. Далее крупка помещалась в муфельную печь, в

которой она медленно нагревалась до температуры 400°C, при которой делалась выдержка в течение 30 мин. Затем производился нагрев до температуры 1100°C и осуществлялась прокатка в течение одного часа. Охлаждение крупки происходило в эксикаторе. Образованный спек желтоватого цвета размельчался в кварцевой ступке и помещался в графитовый тигель для последующего наплава стекла.

Наиболее оптимальной оказалась “мокрая” схема легирования стекла. Стекла, полученные из крупки, активированной по такой схеме – визуально были наиболее однородными по распределению примеси в объеме образца. Дополнительно оценивалась оптическая плотность, величина которой была приблизительно одинаковой на различных участках образца. По данным, полученным с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) концентрация вошедшей примеси в готовом кварцевом стекле не стабильна и составляет для титана около 75%, для церия – 65% от расчетной величины. Далее, в данной работе указаны расчетные концентрации примесей церия и титана в процессе легирования крупки в весовых процентах.

Эксперименты по получению кварцевого стекла проводились на специально модифицированной промышленной установке для выращивания монокристаллов ОКБ-8093. Использовался нагреватель резистивного типа, элементы теплового узла и тигель изготовлены из графита. Наплав образцов стекла производился как в вакууме, так и вакуумно-компрессионным методом (в аргоне с давлением до 6 бар) [1, 9].

Спектры поглощения прозрачных отполированных плоскопараллельных пластинок кварцевого стекла толщиной 5 мм измерены при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения измерены на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения неактивированных стекол, полученных из кварцитов месторождения Бурал-Сардык аналогичны спектрам поглощения так называемого “сухого” стекла марки К1 (рис. 1, кривые 1 и 2). В спектрах поглощения наших образцов отсутствуют полосы в области 2700–2800 нм, которые связаны с поглощением ОН групп. Полоса поглощения в области 245 нм обусловлена дефектами типа “кислородная вакансия” рядом с примесью германия. Это так называемые Ge-ODC(II) центры. Аналогичная полоса поглощения наблюдается в беспримесном стеклообразном GeO₂ [10]. Появление Ge-ODC(II) центров в наших образцах связано с восстановительными условиями в процессе наплава стекла, которые неизбежны при применении элементов теплового узла и тигля, изготовленных из графита [11].

Активация титаном приводит к поглощению образцов в УФ-области начиная от 230 нм (рис. 1, кривая 3). При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси (рис. 1, кривая 4). Комплексная активация стекла соединениями титана и церия приводит к эффективному поглощению света в ближней УФ-области, что делает такой материал интересным при разработке термостойких светофильтров.

Спектры пропускания стекол, активированных соединениями церия и титана характеризуются четко выраженным краем поглощения. Было подобрано соотношение этих примесей, при которых достигается требуемое для практического применения поглощение в УФ-области спектра. Но с другой стороны необходимо предотвратить появление оптических неоднородностей в объеме стекла, которые появляются при высоких концентрациях активирующих компонентов. Оптимальная концентрация титана находится в пределах 0.01–0.02%, а концентрация церия составляет 0.1–0.2%.

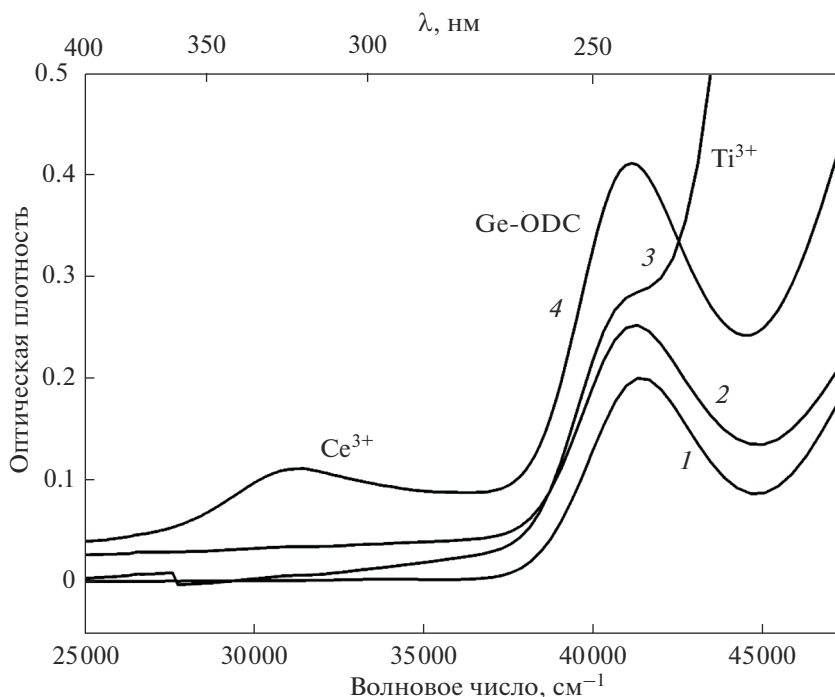


Рис. 1. Спектры поглощения кварцевых стекол: 1 – стекло марки К1, 2 – стекло, полученное из кварцитов месторождения Бурал-Сардык, 3 – стекло, активированное примесью Ti (0.001%), 4 – стекло, активированное примесью Ce (0.001%).

При увеличении концентрации церия до 0.3% интенсивность полосы поглощения остается практически такой же, как и в образцах, активированных 0.2%. При этом значительно уменьшается прозрачность образцов и проявляется их оптическая неоднородность, хорошо заметная визуально.

В табл. 1 представлены значения пропускания в различных областях спектра для образцов толщиной 5 мм без активации и с примесью церия и титана. Как видно из результатов, представленных в таблице, активация приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм (табл. 1).

Рассмотрим люминесцентные свойства кварцевого стекла, активированного примесью церия. На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции, возбуждения и поглощения кварцевых стекол, легированных различной концентрацией Ce^{3+} (от 0.0001 до 0.03%). Фотолюминесценция стекол, активированных церием характеризуется широкой полосой с максимумом в области 420–460 нм (рис. 2а, кривая 1), связанная с переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} [7]. Полоса возбуждения и поглощения $4f-5d$

Таблица 1. Пропускание кварцевого стекла (пластины толщиной 5 мм), полученного из кварцитов месторождения Бурал-Сардык: неактивированное и активированное 0.2% Ce и 0.01% Ti

λ, нм	<230	250	300	400	450–900	2500
T, %, SiO ₂	75	75	85	88	91	93
T, %, SiO ₂ -Ce, Ti	0	9	2.7	71	82	90

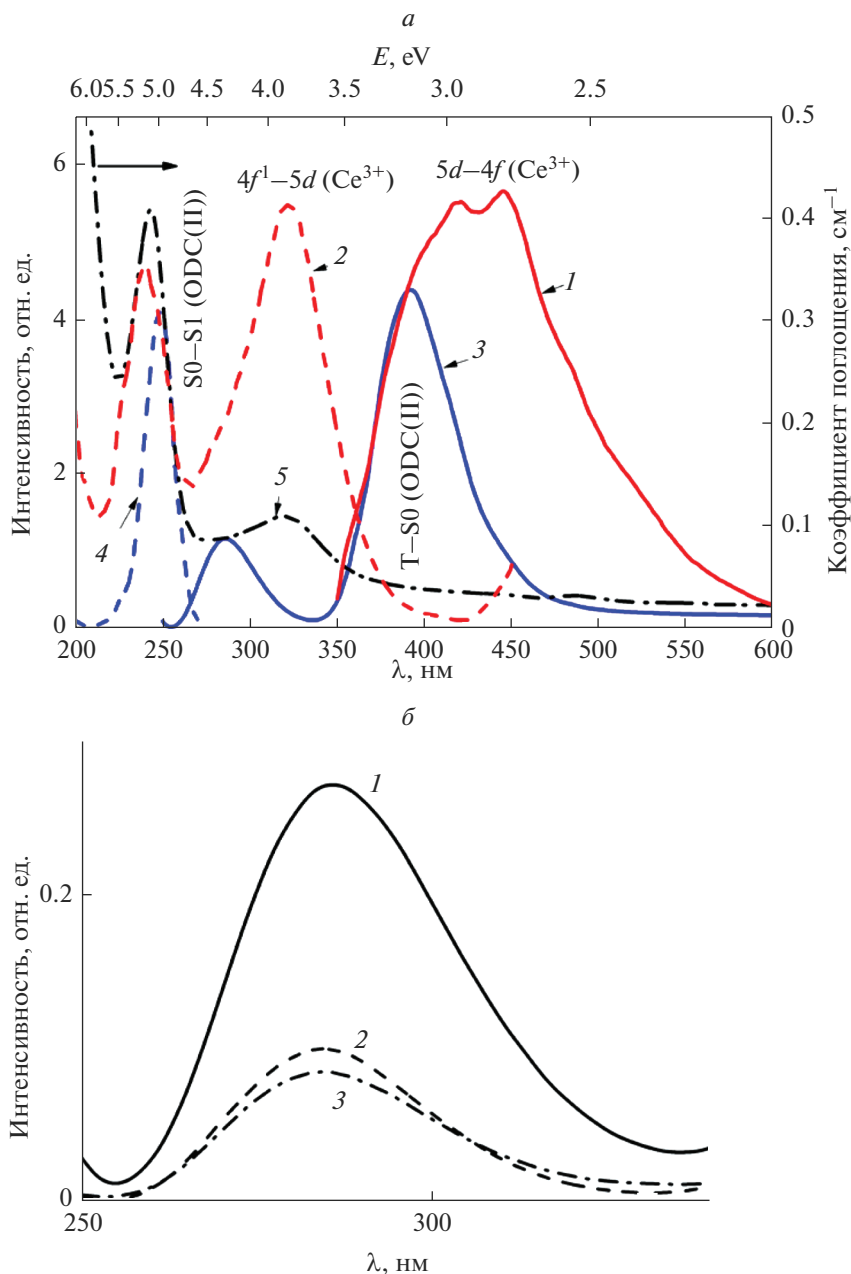


Рис. 2. 1, 3 – спектры фотолуминесценции (красная и синяя сплошные линии); 2, 4 – спектры возбуждения луминесценции (красная и синяя пунктирные линии) кварцевого стекла, активированного 0.0001% Ce^{3+} ; 5 – спектр поглощения (черная пунктирная линия) кварцевого стекла, активированного 0.001% Ce^{3+} (а), спектр луминесценции Ge-ODC(II) центра в кварцевых стеклах, активированных 0.0001% Ce^{3+} (линия 1) 0.001% (2) и 0.003% (3). Полоса возбуждения 240 нм. Спектры измерены при комнатной температуре (б).

находится в области 320 нм (3.87 эВ) (рис. 2а, кривая 2). Помимо люминесценции церия в этих стеклах наблюдается люминесценция Ge-ODC(II) центров (рис. 2а, кривая 3). Триплет-синглетный переход с максимумом 390 нм и синглет-синглетный переход с максимумом 285–300 нм [3, 8]. Полоса возбуждения Ge-ODC(II) центров наблюдается при 240 нм (рис. 2а, кривая 4).

С увеличением концентрации церия в стекле наблюдается уменьшение интенсивности полосы люминесценции 285–300 нм. На рис. 2б представлен спектр люминесценции синглетного перехода Ge-ODC(II) центров, измеренный для кварцевых стекол, активированных церием в количестве 0.0001% (кривая 3), 0.01% (кривая 2) и 0.03% (кривая 3). Данная зависимость люминесценции Ge-ODC(II) центров от концентрации церия в стекле, а также перекрытие полосы поглощения Ce^{3+} (рис. 2а, кривая 5) с полосой синглетной люминесценции Ge-ODC(II) центров свидетельствует о возможном резонансном переносе энергии от Ge-ODC(II) центров к ионам Ce^{3+} . Ge-ODC(II) центры возбуждаются в области межзонных переходов в кварцевом стекле [8]. Таким образом, возможно создание перспективных сцинтилляционных легированных церием стекол из природного кварца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из подготовленной крупки кварцитов месторождения Бурал-Сардык получены модифицированные кварцевые стекла с примесью церия и титана.

Установлен наиболее оптимальный способ активации, при котором используется раствор хлорид церия гидрата, и суспензия диоксида титана в воде, которым обрабатывается кварцевая крупка перед наплавом стекла.

Активирование кварцевого стекла примесью титана приводит к практически полному поглощению образцов в УФ области начиная от 230 нм. Оптимальная концентрация примеси Ti составляет порядка 0.01%. При активировании стекла церием в спектре поглощения образцов появляется полоса с пиком около 320 нм, интенсивность которой увеличивается с увеличением концентрации примеси. Оптимальная концентрация примеси Ce в наших образцах составляет 0.1%.

В стеклах, активированных церием наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420–460 нм, связанная с переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} . Также в исследуемых образцах наблюдается люминесценция Ge-ODC(II) центров при возбуждении в области 240 нм. Наличие процесса резонансного переноса энергии от Ge-ODC(II) центров к ионам Ce^{3+} дает возможность рассмотреть данный материал в качестве перспективных сцинтилляционных стекол из природного кварца.

Авторы выражают благодарность О.Н. Соломеину за участие в получении образцов для исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол”. Приведенные в работе данные получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П., Лесников А.К., Лесников П.А., Паклин А.С., Сизова Т.Ю., Спиридонов А.М., Федоров А.М., Шалаев А.А., Шендрик Р.Ю. Оптическое стекло из кварцитов Восточного Саяна // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44 № 2. С. 169–177.
2. Трухин А.Н. Собственная и примесная люминесценция кристаллического кварца // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. № 5. С. 1460–1464.
3. Trukhin A.N., Boukenter A., Ouerdane Y., Girard S. γ -ray induced GeODC(II) centers in germanium doped α -quartz crystal // J. Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 3288–3291.
4. Trusova E.E., Bobkova N.M., Gurin V.S., Hlushonok G.K. Optical properties of Ce-Ti-containing silicate glasses // J. Applied Spectroscopy. 2009. V. 76. № 2. P. 187–193.

5. *Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Мельниченко И.М.* Стекло для светофильтров. Патент № 1474 Беларусь, МПК С03С 3/06. № 2417: заявл. 24.08.1994; заявитель Гомельская научно-производственная фирма “Техкерам”.
6. *El Hamzaoui H., Capoen B., Al Helou N., Bouwmans G., Ouerdane Y., Boukenter A., Girard S., Marcandella C., Duhamel O., Chadeyron G., Mahtou R., Bouazaoui M.* Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment // *Materials Research Express*. 2016. V. 3. № 4. P. 046201.
7. *Vedda A., Chiodini N., Di Martino D., Fasoli M., Martini M., Moretti F., Rosetta E., Spinolo G., Nikl M., Solovieva N., Baraldi A., Capelletti R.* Luminescence properties of rare-earth ions in SiO₂ glasses prepared by the sol-gel method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 345–346. P. 338–342.
8. *Garmysheva T., Nepomnyashchikh A.I., Shalaev A., Kaneva E., Paklin A., Chernenko K., Kozlova A.P., Pankratov V., Shendrik R.* Luminescence of ODC(II) in quartz and cristobalite glasses. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2022. V. 575. P. 121199–121206.
9. *Непомнящих А.И., Шалаев А.А., Сизова Т.Ю., Паклин А.С., Сапожнижков А.Н., Павлова Л.А.* Температуры начала и кинетика кристаллизации кварцевого стекла // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 2. С. 314–319.
10. *Cohen A.J.* Neutron Specific Color Center in Fused Silica and an Impurity Band of Identical Wavelength // *Phys. Rev.* 1957. V. 105. № 4. P. 1957.
11. *Amosov A.V., Rybaltovsky A.O.* Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 179. P. 75–83.