

Fluora koncentrācijas noteikšana sola-gela sintezētajos stiklos

Madara Leimane¹, Linards Skuja¹, Reinis Ignatāns¹, Krišjānis Šmits¹

¹*Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts*

SiO₂ stikla leģēšanu ar fluoru plaši izmanto, lai samazinātu laušanas koeficientu šķiedru optisko gaismas vadu ārējo apvalku slāņos, gaismas caurlaidības uzlabošanai vakuuma-UV apgabalā un radiācijas inducēto punktdifektu koncentrācijas samazināšanai. Leģēšana ar fluoru var tikt veikta gan sintēzē no gāzes fāzes, gan sol-gel sintēzē. Pie fluora koncentrācijām, kas nepārsniedz ~ 5 wt%, tas iebūvējas SiO₂ stikla tīklā galvenokārt veidojot Si-F grupas. Tā koncentrācija parasti tiek noteikta pēc laušanas koeficienta izmaiņām, vai arī lietojot enerģiju-izšķirto rentgenstaru mikroanalīzi (“EDX”) skenējošā elektronu mikroskopā, vai arī, visērtāk, mērot Si-F grupu Ramana joslas pie ~940 cm⁻¹ intensitāti relatīvi pret fundamentālajām Si-O svārstību joslām. Eksistē virkne publikāciju, kurās fluora koncentrāciju noteikšanai ir izmantoti Ramana spektri. Taču dati, kas iegūti dažādās publikācijās un ar atšķirīgām metodēm nav savstarpēji saskanīgi. Mūsu pētījuma mērķis ir noskaidrot precīzāku sakarību starp Ramana spektriem un fluora koncentrāciju, kas varētu tikt tālāk lietota precīzai fluora koncentrācijas noteikšanai ar Ramana spektru palīdzību.

Tika pētīti sola-gela tehnikā un no gāzu fāzes sintezētie SiO₂ stikli ar fluora koncentrāciju aptuveni 0,2 līdz 7 wt% diapazonā. Tika izmērīti to Ramana spektri salīdzinājumā ar tīra SiO₂ spektru. Paralēli, fluora koncentrācija šajos paraugos tika analizēta ar EDX. Tika noskaidrots, ka koncentrāciju aprēķināšanai parasti izmantojamā EDX “fundamentālo parametru” metode ir nepietiekami precīza paraugu elektriskās uzlādēšanās dēļ un šī efekta novēršanai uzklātā oglekļa pārklājuma slāņa ietekmes dēļ. Tāpēc tika izgatavoti koncentrāciju references paraugi ar precīzi zināmām SiO₂ un fluora koncentrāciju attiecībām, izmantojot SiO₂ nanodaļiņas (Aerosil) un pulverveida LiF. Pētāmo un references paraugu spektros tika reģistrētas C, O, F un Si raksturīgās rentgenfluorescences līnijas, kuru intensitātes tika lietotas fluora koncentrācijas noteikšanai stikla paraugos un tālāk Si-F Ramana joslu integrālo intensitāšu atkarības no fluora koncentrācijas kalibrēšanai.

Determination of fluorine concentration in sol-gel synthesised silica glasses

Madara Leimane¹, Linards Skuja,¹ Reinis Ignatans¹, Krisjanis Smits¹

¹*Institute of Solid State Physics, University of Latvia*

Fluorine (F) doping of SiO₂ glasses is widely used to reduce the refraction index of the cladding layer in fiber-optic waveguides, to improve the vacuum-UV transparency and to reduce radiation-induced creation of point defects. Fluorine doping can be performed both in gas-phase synthesis and in sol-gel process. At fluorine concentrations not exceeding ~ 5 wt% it is incorporated in SiO₂ glass network mainly as Si-F groups. Its concentration is usually estimated by the change of refractive index, by using energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) in scanning electron microscope, or, most conveniently, by measuring the intensity of Si-F Raman band at ~940 cm⁻¹ relative to the fundamental Si-O bands. There is a number of reports of using Raman spectra to determine the fluorine concentration. However, the data obtained by different papers and using different methods are not mutually consistent. The aim of the present work is to establish a more reliable connection between the Raman spectra and the concentration of F in SiO₂ glass, which could be used for an exact quantification of fluorine relying on Raman spectra. SiO₂ glasses doped by approximately 0.2 to 7 wt% fluorine synthesized from gas-phase and by sol-gel technique were used. Their Raman spectra were measured and compared to the spectrum of non-doped glass. In parallel, the F content in the same samples was analyzed by EDX. The accuracy of the commonly used EDX “fundamental parameter” method was found to be insufficient due to the sample charging and the dependence of calculated concentrations on the thickness of carbon coating, which was added to prevent the charging. Therefore, reference samples with known SiO₂ and F concentrations were prepared using silica nanoparticles (Aerosil) and LiF powder. Characteristic C, O, F and Si X-ray fluorescence lines were recorded in the spectra of glass samples and reference samples. The obtained data were used to determine the F concentrations in the glass samples and then to calibrate the dependence of the Si-F Raman line integral intensities on the concentration of F in SiO₂ glasses.

Supported by Latvian Science Council project lzp-2021/1-0215. M.L. thanks the support “Mikrofikls”, donation is administrated by the University of Latvia Foundation. General support by EU Horizon 2020 Framework Program H2020-WIDE-SPREAD-01–2016–2017-TeamingPhase2 under grant agreement No. 739508, project CAMART² is acknowledged.