

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ТЕРМОСТОЙКИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ЗЕЛЕННЫХ СВЕТОФИЛЬТРОВ.

Богомолова Л.Д.¹, Жачкин В.А.², Павлушкина Т.К.³, Тарасова В.В.¹

¹*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,*

²*Московский государственный областной университет* ³*ОАО «Институт стекла».*

1. ВВЕДЕНИЕ

Цветные светофильтры применяются для сигнальных огней в авиационном, железнодорожном, морском транспорте. Стекла, используемые для светофильтров, должны обладать определенными характеристиками (оптическими, термическими и другими) для надежного распознавания цвета сигнала на значительном расстоянии в различных условиях эксплуатации (повышенная температура, скорость объекта, атмосферные осадки и др).

В настоящей работе исследуются стекла, пригодные для изготовления сигнальных зеленых светофильтров. Подобные стекла разрабатывались и применялись в различных организациях, в том числе и при нашем участии (например, [1,2]). Стекла должны обладать низким термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), лежащим в диапазоне $(35 \div 50) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, высокой термостойкостью (не ниже 300°C) и технологичностью, светопропусканием не менее 20% в области максимального пропускания при 500 нм (голубовато-зеленый цвет). Окраска стекол чаще всего осуществляется переходными элементами (ПЭ). Теоретически и экспериментально электронные спектры поглощения ПЭ, обусловленные переходами между подуровнями d-оболочек (d-d – переходы), которые характеризуются малыми коэффициентами экстинкции, лежат в видимом, ближнем УФ и ИК диапазонах частот электромагнитного излучения. d-d-Переходы запрещены правилами отбора по орбитальному квантовому числу. В отсутствие центра симметрии (октаэдрическое окружение ПЭ) d-оболочки могут смешиваться с p-оболочкой из-за тепловых колебаний, вследствие чего переходы становятся разрешенными, но мало интенсивными. В тетраэдрической координации, когда есть центр симметрии, интенсивность полос поглощения становится выше. Валентное и координационное состояние ПЭ, положение и сдвиг полос электронного поглощения зависят от оптической основности стекла, которая по существу характеризует способность кислорода отдавать отрицательный заряд

переходному элементу. С уменьшением оптической основности стекла растет концентрация ПЭ в низших валентных формах. Основность стекол зависит от их состава и имеет наибольшие значения в щелочесодержащих стеклах. Так например, в стекле 40 Na₂O-60 SiO₂ (мол.%) оптическая основность Λ , вычисленная по формулам работы [3], равна 0,65 тогда как в стекле 30Al₂O₃-70P₂O₅ $\Lambda=0,46$, а в стекле 33SiO₂-67P₂O₅ $\Lambda=0,43$.

В настоящей работе мы исследовали оптические спектры некоторых ПЭ в системе Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂, для которой Λ варьируется от 0,43 до 0,46 в зависимости от состава. Для этих стекол ТКЛР изменяется в диапазоне $(41\div 49)\cdot 10^{-7}$ град⁻¹, $t_g=683\div 738$ °C, т.е. термические характеристики удовлетворяют требованиям, предъявляемым к разрабатываемым стеклам. Наряду с оптическими измерениями мы проводили измерения спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющие получить некоторую информацию о валентном и координационном состоянии красящих ионов и их положении в структуре стекол. В стеклах системы Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ сосуществует фосфорноокислородная и кремниевокислородная составляющие, между которыми возможны связи P-O-Si. Катион алюминия находится преимущественно в фосфатной составляющей, а при высокой концентрации Al₂O₃ образуются структурные элементы AlPO₄, легко сочетающиеся с SiO₂.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Стекла системы Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ были синтезированы в Государственном институте стекла из химически чистых реактивов (марки ХЧ): аммония фосфорнокислого однозамещенного, оксида алюминия и кремниевой кислоты безводной. Варка проводилась в кварцевых тиглях в тигельной газопламенной печи, отапливаемой природным газом. Температура варки 1550÷1570°С выдерживалась в зависимости от состава в течение 1÷3 часов. Отливка производилась в форму на подогретую металлическую плиту.

Температура отжига в зависимости от состава составляла 550÷580°С в течение двух часов с последующим охлаждением в режиме остывающей печи. Некоторые стекла подвергались закалке.

Красящие ПЭ вводились в шихту в виде оксидов TiO₂, V₂O₅, CuO, MoO₃, WO₃ в количествах, которые будут приведены при обсуждении экспериментальных результатов.

Измерения оптических спектров проводились при комнатной температуре на автоматическом спектрофотометре СФ-8 в интервале длин волн от 300 до 1200 нм. Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на стандартном радиоспектрометре РЭ-1306 с рабочей частотой резонатора 9,94 ГГц при комнатной температуре. Параметры ЭПР спектров определялись путем сопоставления экспериментальных спектров с модельными спектрами, рассчитанными по нашей программе [4].

Исследовались зависимости ЭПР и оптических спектров от состава стекла, концентрации ПЭ, условий синтеза, а также от различных окислительно-восстановительных добавок.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

3.1. Титан

Изучалось стекло следующего состава (масс.%): $64\text{P}_2\text{O}_5$ - $18,6\text{Al}_2\text{O}_3$ - $16,4\text{SiO}_2$ - 1TiO_2 , именуемое ниже Б-90-Тi. В стеклах существуют две стабильные модификации титана: Ti^{3+} и Ti^{4+} . Из них ион Ti^{4+} диамагнитен, и сигнал ЭПР дает только ион Ti^{3+} . На рис.1 представлен спектр ЭПР в стекле Б-90-Тi. Подобные спектры наблюдались во многих оксидных стеклах и обычно приписываются Ti^{3+} в кислородном окружении в форме сжатого вдоль тетрагональной оси октаэдра.

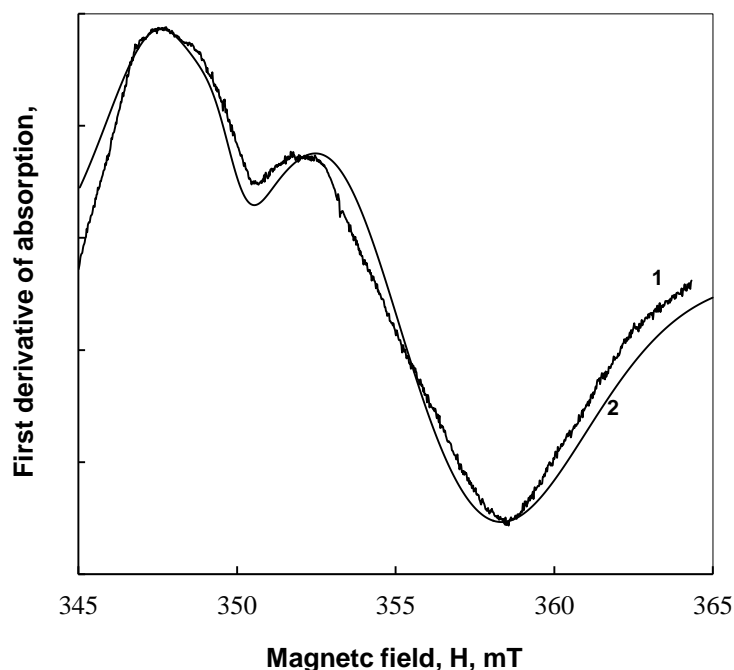


Рис.1. Спектр ЭПР Ti^{3+} в стекле Б-90-Тi. 1- экспериментальный; 2- расчетный. Параметры спектра : $g_{||}=1,92$; $g_{\perp}=1,98$.

На рис.2 показан оптический спектр стекла Б-90-Тi. Спектр содержит полосу поглощения при 590 нм и плечо при 740 ÷750 нм. В октаэдрической координации Ti^{3+} должен давать одну полосу поглощения. Плечо может быть результатом тетрагонального искажения октаэдра. Следует отметить, что полоса пропускания в этом стекле лежит при 450 нм, т.е. находится в голубой части спектра.

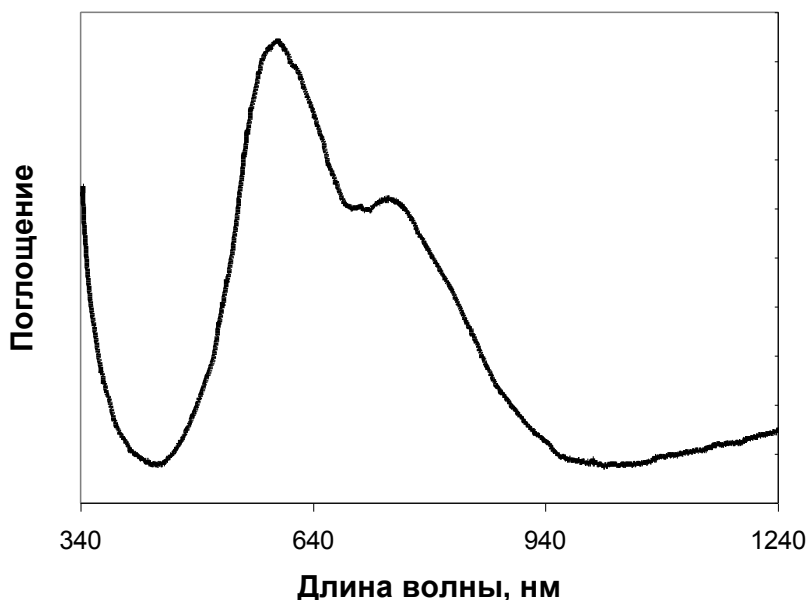


Рис.2. Оптический спектр стекла Б-90-Тi.

3.2. Ванадий

Ванадий в стеклах обычно присутствует в трех основных валентных состояниях: V^{3+} , V^{4+} и V^{5+} . Пятивалентный ванадий дает полосу поглощения с переносом заряда в ближней УФ области. Так как он диамагнитен, сигнала ЭПР не дает. Остальные две формы имеют полосы поглощения в ближней УФ, ИК и видимой части спектра электромагнитного излучения. На рис.3 представлены оптические спектры стекол состава (мол%) 70 P_2O_5 - 10 Al_2O_3 -20 SiO_2 (P-70) и 50 P_2O_5 -30 Al_2O_3 -20 SiO_2 (P-50), содержащие 1 масс.% V_2O_5 . Как следует из рисунка, для стекла P-70 (спектр 1) наблюдаются полосы поглощения при 370, 450 и 720 нм, принадлежащие иону V^{3+} [5]. В спектре образца P-50 (спектр 2) видны полосы поглощения при 450, 680 и 960 нм. В стекле P-70 полоса поглощения при 680 нм закрывается, по-видимому, широкой интенсивной полосой с максимумом на 720 нм. Полоса пропускания лежит при 530-550 нм, т.е. сдвинута в длинноволновую часть относительно заданной.

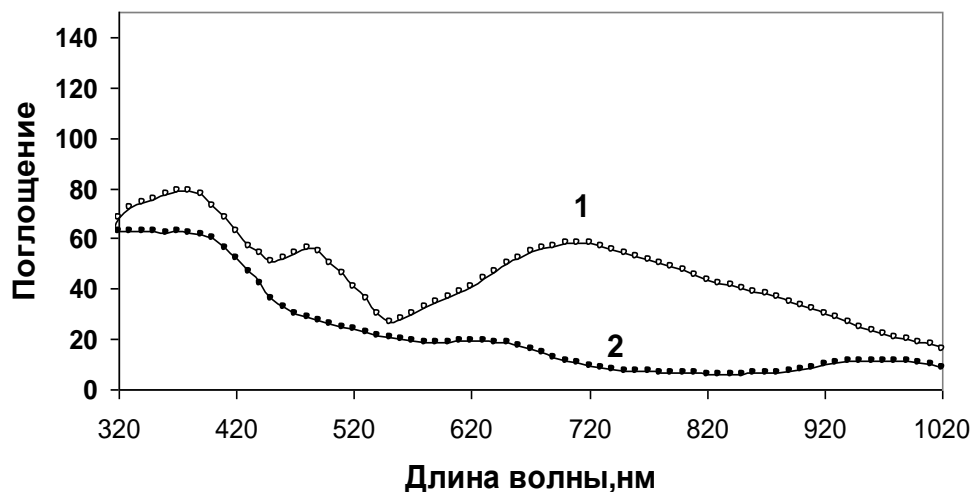


Рис.3. Оптические спектры стекол Р-70 (1) и Р-50 (2).

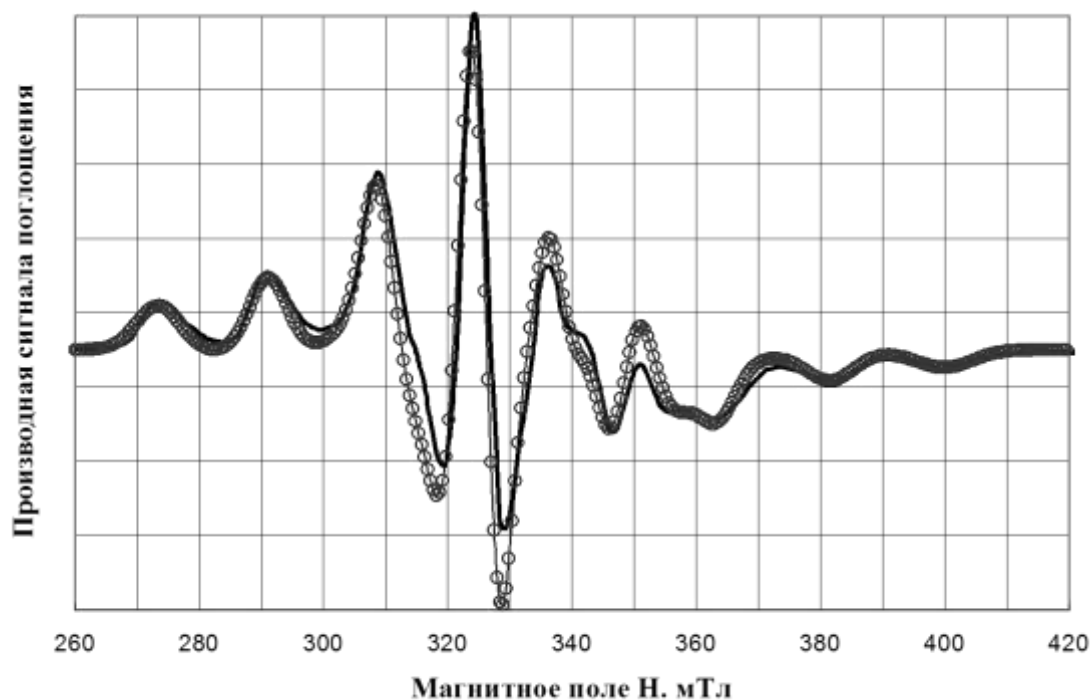


Рис.4. Спектр ЭПР иона V^{4+} в стекле Р-50. Сплошная линия - эксперимент; кружочки - расчетный спектр.

В обоих образцах наблюдаются спектры ЭПР (рис.4). Спектры принадлежат ионам V^{4+} в тетрагонально сжатом кислородном октаэдре. Предполагается, что V имеет двойную короткую связь с кислородом, образуя ион ванадила VO^{2+} . Сложная форма спектра обусловлена присутствием анизотропной сверхтонкой структуры (СТС), которая является результатом взаимодействия неспаренного d-электрона ванадия с магнитным моментом ядра ^{51}V . Ядерный спин ^{51}V $I=7/2$, количество компонент СТС $N=2I+1=8$, а так как спектр анизотропный, то линий

СТС 16, но из-за их частичного перекрытия наблюдается меньше. Параметры спектра (g -фактор и константы СТС) хорошо коррелируют с данными других работ для систем $P_2O_5-Al_2O_3-SiO_2$, $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-Al_2O_3$ [5].

3.3. Медь

Как известно, медь присутствует в стеклах в двух валентных состояниях Cu^{1+} и Cu^{2+} . Первая из них диамагнитна, не дает сигнала ЭПР и не имеет полос поглощения в видимой, ближних УФ и ИК областях спектра. Ион Cu^{2+} с электронной конфигурацией внешней оболочки $3d^9$ дает широкую полосу поглощения (рис.5) и спектр ЭПР (рис.6).

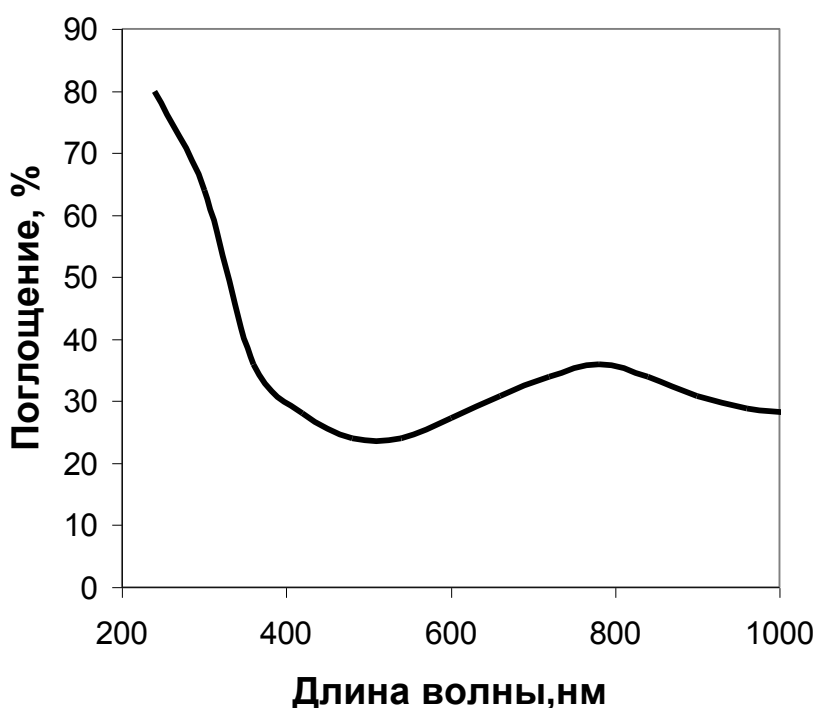


Рис.5. Оптический спектр Cu^{2+} стекла 50Р, содержащего 1 масс.% CuO.

Ионы Cu^{2+} в стеклах дают широкую полосу поглощения в области 700-900 нм и полосу пропускания от 490 до 550 нм. В данном стекле наблюдается полоса поглощения при 790 нм и широкая полоса пропускания при 530 нм. Кроме того, на этом рисунке виден слабый перегиб при 420 нм, происхождение которого не ясно. Однако он не принадлежит наночастицам коллоидной меди, для которых полоса поглощения поверхностного плазмонного резонанса лежит при 550 нм.

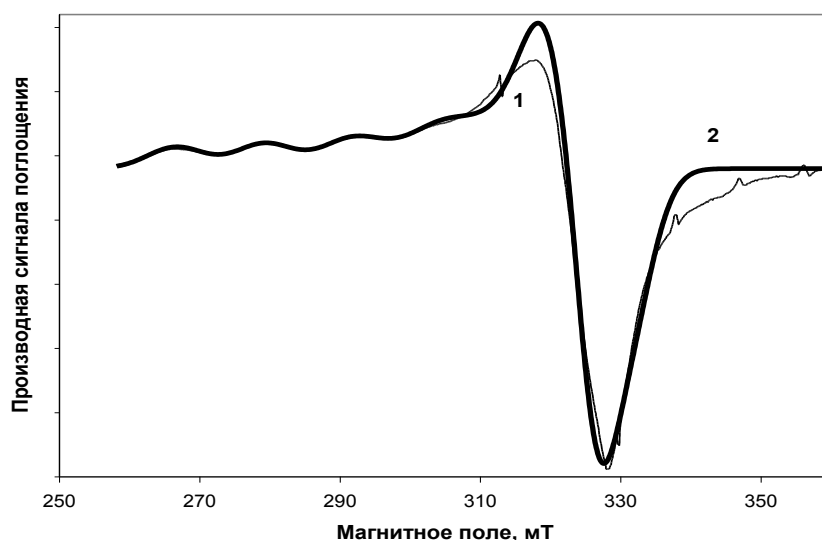


Рис.6. Спектр ЭПР Cu^{2+} в стекле Р-50. Спектр 1-экспериментальный (узкие пики на нем от эталонного образца). Спектр 2 (сплошная линия)- расчетный.

Спектр ЭПР принадлежит иону Cu^{2+} , находящемуся в окружении кислородного тетрагонально вытянутого октаэдра. Спектр так же, как и спектр V^{4+} , содержит линии СТС, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона Cu с магнитными моментами ядер $^{63,65}\text{Cu}(I=3/2)$. В низкополевой части спектра видны 4 линии СТС ($N=2I+1=4$), соответствующие ориентации тетрагональной оси параллельно магнитному полю. В перпендикулярной ориентации СТС не разрешена из-за малого расщепления компонент СТС.

Следует отметить, что в стеклах с трехмерным каркасом связей (в кварцевом стекле и кварцеподобных структурах, образованных катионами малого радиуса с кислородом) медь в форме Cu^{2+} встраивается крайне плохо.

3.4. Вольфрам

Вольфрам с конфигурацией внешней электронной оболочки $5d^1$ имеет спектральные свойства, аналогичные таковым для ионов с конфигурацией $3d^1$ ($\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$).

На рис.7 показан спектр ЭПР иона W^{5+} в стекле Р-50, содержащем 1 масс.%

WO_3 , записанный при комнатной температуре. Он представляет собой асимметричную линию, компьютерное моделирование которой в приближении орторомбической симметрии дает $g_1=1,74 \pm 0,03$, $g_2=1,65 \pm 0,03$ и $g_3=1,60 \pm 0,03$.

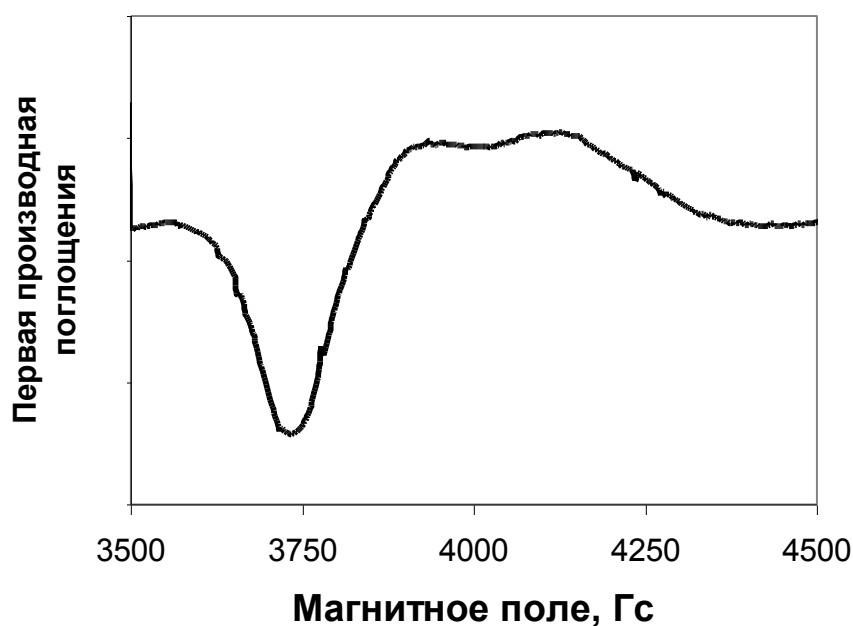


Рис.7. Спектр ЭПР W^{5+} в стекле Р-50.

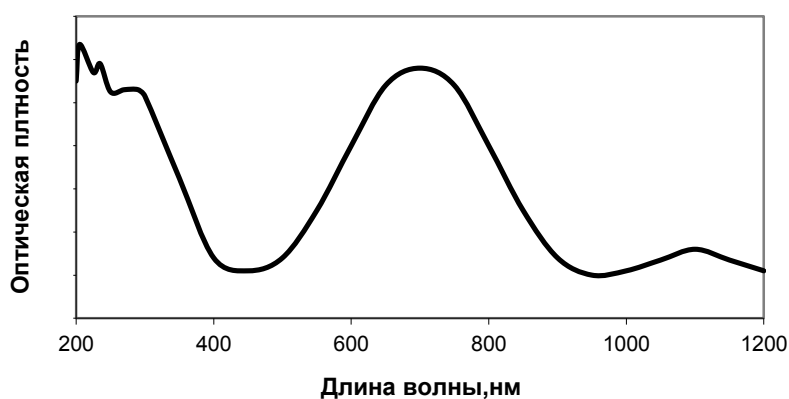


Рис.8. Оптический спектр поглощения для стекла Р-50, содержащего 1 масс.% WO_3 .

На рис.8 представлен оптический спектр стекла Р-50 , содержащего 1 масс.% WO_3 . Спектр имеет полосу поглощения с широким максимумом в области 710÷720 нм. Полоса пропускания довольно плоская и несколько асимметрична. Она лежит в области 410÷470 нм.

3.5. Молибден

В неорганических соединениях Мо обнаруживает валентные состояния от II до VI , при этом в стеклах Мо чаще всего присутствует в форме Mo^{6+} . В фосфатных стеклах Мо может находиться в различных состояниях, обеспечивая окраску от голубой и зелено-голубой до желто-коричневой.

На рис. 9 показан оптический спектр (1) от стекла Р-50, окрашенного в коричневый цвет. В спектре видно интенсивное поглощение со стороны коротковолновой части спектра, наклонно спадающее от 300 к 1000 нм, на котором явно выражены довольно узкие полосы при 380 и 460 нм, слабый перегиб в области от 650 до 730 нм, быстро спадающий в сторону больших длин волн. В голубом стекле (рис.9, спектр 2) наблюдается одна широкая полоса с максимумом при 720-730 нм.

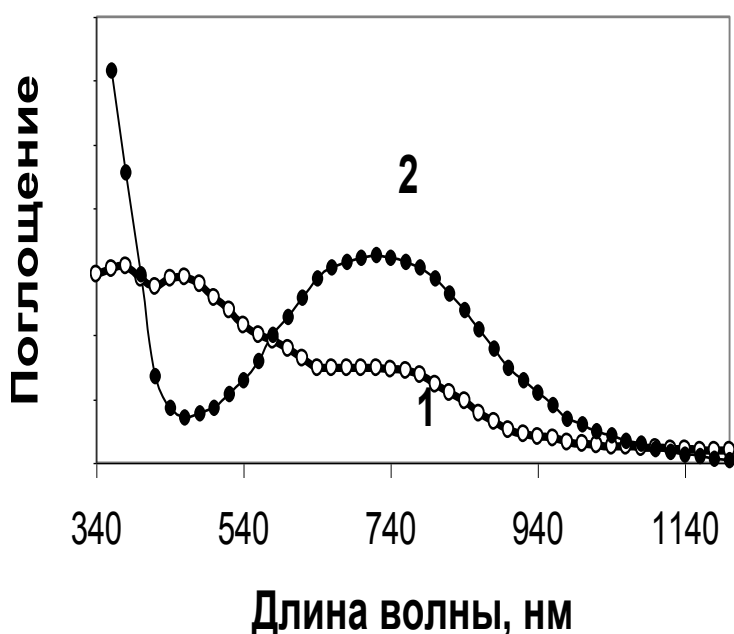
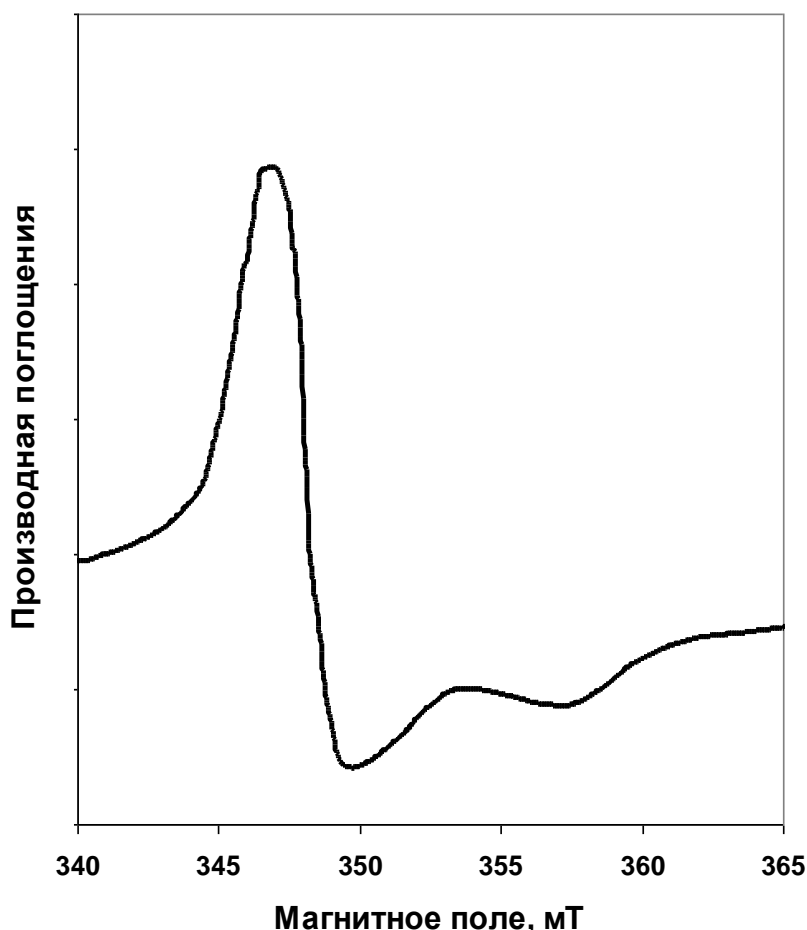


Рис.9. Оптические спектры поглощения стекла Р-50, содержащего 1 масс.% MoO_3 .

Из всех валентных форм Мо только две, а именно Mo^{3+} и Mo^{5+} дают спектры ЭПР при комнатной температуре. Сигнал ЭПР Mo^{5+} приведен на рис.10. В принципе, спектр имеет сложную форму, обусловленную тем, что у Мо существует несколько стабильных изотопов, из них два ^{95}Mo и ^{97}Mo имеют ядерный магнитный момент (спин ядра равен $I=5/2$), взаимодействие с которым неспаренного электрона Мо приводит к появлению сверхтонкой структуры. Спектр Мо анизотропный, и если при синтезе стекла использовать один из этих изотопов, то спектр похож на спектр V^{4+} , представленный на рис.4. Содержание магнитных изотопов составляет 25% от полного содержания Мо. Поэтому спектр, представленный на рис.10, с природным содержанием изотопов Мо не имеет следов СТС, а отражает анизотропию спектра с $g_{||}=1,882$ и $g_{\perp}=1,933$.

Сигнал ЭПР Mo^{5+} виден как в голубом, так и в коричневом образцах для стекла Р-50. Коричневое стекло получается при варке в восстановительных условиях. В нем присутствуют, по-видимому, низшие валентные формы молибдена, а также коллоидные частицы металлического Мо.

Из рассмотренных данных по окрашиванию алюмо-силико-фосфатных стекол ПЭ следует, что такие как Cu, V, Cr, Ti, Mo, W, могут находиться в состояниях, которые, в принципе, обеспечивают пропускание в голубой и зеленой частях



оптического спектра и могут быть взяты за основу при разработке светофильтров с заданной полосой пропускания.

Рис.10 Спектр ЭПР Mo^{5+} с естественным содержанием изотопов

4. АЛЮМО-СИЛИКО-ФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩИЕ ПАРЫ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Когда ПЭ находится в расплаве, он, как известно, может оказаться в различных состояниях окисления в зависимости от времени и температуры расплава, его состава, атмосферы в печи. При фиксированном наборе этих

параметров расплав приходит в равновесие с парциальным давлением кислорода в окружающей атмосфере, и относительные концентрации различных состояний окисления ПЭ достигают равновесного значения.

Состояние окисления ПЭ промышленных стекол контролируется не только газовой атмосферой в печи и температурой синтеза, но и добавками окислителей или восстановителей в расплав. Взаимодействие между двумя ПЭ в расплаве не происходит. Оно осуществляется в процессе охлаждения расплава, когда замедляется обмен с кислородом атмосферы, и охлаждающийся расплав может рассматриваться как замкнутая система. Как и в случае влияния ОВ- добавок, на окислительно - восстановительное отношение ПЭ, решающими факторами, определяющими взаимодействие между ними, является кинетика охлаждения расплава и энтальпия ОВ-реакции. Количественное определение окислительно-восстановительного отношения с помощью химического анализа невозможно; полезным в этом случае является ЭПР, поскольку в ряде случаев только с его помощью можно определить валентное состояние того или иного из ПЭ.

4.1. Взаимодействие меди с различными добавками в алюмо-силико-фосфатных стеклах.

Основной состав ,на котором проводились измерения (Б-90-Cu): $64\text{P}_2\text{O}_5$ - $18,6\text{Al}_2\text{O}_3$ - 30SiO_2 - 1CuO (масс.%). В стекле Б-90-Cu+ $0,1\text{V}_2\text{O}_5$ не наблюдается изменение интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} , при этом на него накладывается сигнал ЭПР V^{4+} , а полоса пропускания смещается в длинноволновую часть примерно к 540 нм, цвет становится насыщеннее. Эти результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие между Cu и V является слабым и имеет место аддитивность их оптических спектров.

В образцах Б-90-Cu+1масс.% TiO_2 наблюдается некоторое уменьшение интенсивности окраски и ослабление сигнала ЭПР на 30%, по- видимому, вследствие реакции $\text{Ti}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \Rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Cu}^{1+}$.

При введении CeO_2 наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР Cu^{2+} с увеличением концентрации CeO_2 вследствие реакции $\text{Cu}^{1+} + \text{Ce}^{4+} \Rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+}$. При этом растёт интенсивность окраски стекла и слабый сдвиг полосы пропускания в длинноволновую часть, который, возможно, связан с образованием пар Cu-O-Ce.

4.2. Влияние условий синтеза и состава стекла на состояние Mo в алюмо-силико-фосфатных стеклах.

Как уже отмечалось выше, состояние окисления Мо трудно идентифицировать из-за многообразия этих состояний и большой чувствительности к условиям синтеза. Были синтезированы стекла состава Р- 50 с 1 масс.% P_2O_5 , введенного тремя способами: 1) через фосфорную кислоту, 2) через фосфорнокислый аммоний, 3) через фосфорнокислый аммоний +0,5% сахара. Следует отметить, что при введении способом (2) интенсивность сигнала ЭПР Mo^{5+} возрастает на 30% по сравнению с (1), а добавка сахара приводит к уменьшению этого сигнала на 10%, по видимому, за счет восстановления Mo^{5+} до более низких состояний окисления. Стекла, полученные способом (1), имеют голубую окраску, способом (2)-зеленую и способом (3)- коричневую. Исследовалось стекло Б-90-Мо с различными восстановителями (сахар, SnO_2 , их смесь, NH_4Cl , Si). При всех этих добавках стекла имеют голубую окраску разной интенсивности, за исключением добавки 0,5% Si, при которой стекло становится темносерым.

При добавке в стекло Р-50,содержащее 1 масс.% MoO_3 , от 0,1 до 0,7 масс.% CuO наблюдается аддитивность спектров ЭПР Cu^{2+} и Mo^{5+} , причем с ростом концентрации CuO интенсивность сигнала ЭПР Cu^{2+} растет, Mo^{5+} убывает. Можно предположить, что между ними происходит реакция $Cu^{1+} + Mo^{5+} \Rightarrow Mo^{4+} + Cu^{2+}$. Мы исследовали стекла состава (масс.%): $55P_2O_5 - 17,1 Al_2O_3 - 20SiO_2 - 1,5La_2O_3 - 2ZrO_2 - 2,5V_2O_3 - 1,5MoO_3$ (стекло Б-96) и стекло Б-96+0,5 масс.% CuO (Б-96-Cu).

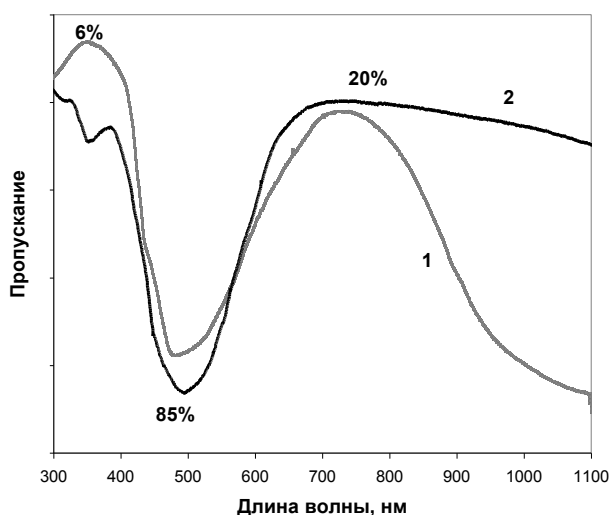


Рис.11. Оптические спектры стекол Б-96 (спектр 1) и Б-96-Cu(спектр 2) .

Примесь меди улучшает полосу пропускания стекла Б-96: она сдвигает ее в нужном направлении (500 нм) и выравнивает пропускание в красной и ИК области благодаря полосам поглощения от низших валентных форм молибдена.

ВЫВОДЫ

Впервые проведено исследование ЭПР и оптических спектров различных переходных элементов в стеклах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, которые могут служить основой для получения зелено-голубых светофильтров с достаточно низким ТКЛР $(41\div 49)\cdot 10^{-7}$ град⁻¹ при термостойкости 150⁰С в отожженных образцах и 300⁰С – в закаленных.

Показано, что наиболее подходящими красителями являются оксиды меди и молибдена. Однако цветовые характеристики каждого из них высоко чувствительны к реактивам и условиям синтеза. Добавка примесей Cr и V при использовании в качестве основных красителей Cu и Mo приводит к изменению окраски стекла вследствие аддитивности их спектров. Требуемые цветовые характеристики могут быть получены путем подбора концентрации примесей. Одновременное присутствие в стекле Mo и Cu обеспечивает возможность получить требуемые цветовые характеристики за счет химических реакций между ними. Стекло состава (масс.%) 55P₂O₅ -17,1 Al₂O₃-20SiO₂-1,5La₂O₃ -2ZrO₂-2,5B₂O₃-1,5MoO₃ – 0,5 CuO с максимумом полосы пропускания при 500 нм и по своим технологическим свойствам вполне может быть рекомендовано к использованию в качестве термостойких светофильтров..

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Аверченко О.Е., Богомолова Л.Д., Пушкарева Г.И. Термостойкие зеленые стекла для светофильтров // Стекло и Керамика- 1986- №11- С.13-14.
2. Богомолова Л.Д., Жачкин В.А., Павлушкина Т.К.Стекло и Керамика //2009- №5-С.17-22
- 3 .Binks J.H.,Duffy J.A. A molecular orbital treatment of the basicity of oxyanion units //J.Non-Cryst. Solids-1980-V.37- P.387-400
- 4.Богомолова Л.Д., Гречко Е.Г., Жачкин В.А., Красильникова Н.А., Сахаров В.В.Семенова Т.В.ЭПР ионов Cu²⁺ в стеклах на основе тетрафторидов циркония и гафния// Физ.Хим.Стекла-1987- Т.13-№2-С.202-208
- 5.Bogomolova L.D., Pavlushkina T.K., Roshchina A.V. Some features of EPR and optical spectra of vanadium in aluminophosphate glasses//1983-V.58.-№1-P.99-107