

Industry", 1966, т. 47, № 12, 670-675. 7. Cutler I. - "J. Am. Ceram. Soc.", 1969, т. 52, № 1, 11-13. 8. Сентюрин Г. Г. - Тр. МХТИ, 1952, вып. 17, 113-117. 9. Schill F. - "Silikatechnik", 1964, № 1, 10-13. 10. Китайгородский И. И., Кешишян Т. П. Пеностекло. М., 1953. 11. Hanke K. - "Tonindustrie - Zeitung", 1966, № 8, 350. 12. Патент ГДР № 46335, 25.06.66. 13. Stanley A. - "Am. Ceram. Soc. Bull.", 1968, т. 47, № 6, 554 - 559.

М. Б. Ржевский

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПИРОКСЕНОВЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+}

Цинк оказывает положительное влияние на технологические, термические и химические свойства стекол [1-3]. Синтезированы цинксодержащие пироксеновые ситаллы [4]. Для выяснения структурной роли цинка в стеклах пироксеновых составов, полученных на основе системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, целесообразно привлечь наряду с другими и спектрально-люминесцентный метод.

Исследовались спектры и длительность люминесценции активированных ионами Eu^{3+} пироксеновых стекол, в которых производилась эквимолекулярная замена CaO и MgO на ZnO .

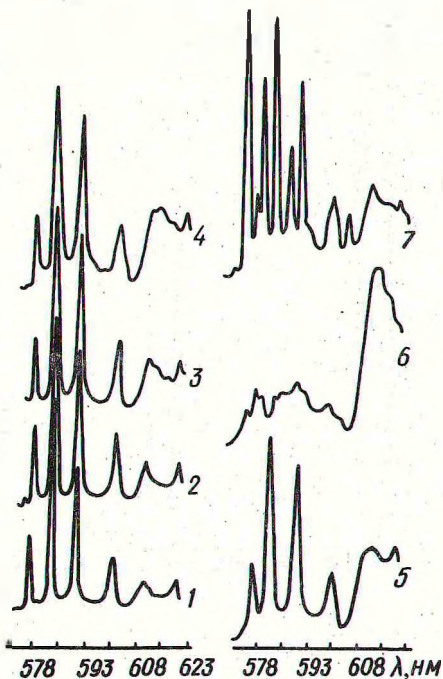
Стекла варились в силитовой печи при температуре 1500°C . Активатор вводился в виде окиси европия в количестве 1 вес. % сверх 100. Стекла подвергались термообработке в течение 2 ч при температуре 1080°C . Методика изучения спектров и затухания люминесценции изложена в работе [5]. Излучение стекол при одних и тех же установках спектрографа (ширина входной и выходной щели 2 мм) регистрировалось в течение 5 - 6 и 8 - 9 мс с момента прекращения возбуждения при замене CaO на ZnO и MgO на ZnO соответственно. Излучение закристаллизованных стекол фиксировалось в течение 12 - 14 мс с момента прекращения возбуждения. Причем по мере увеличения в стеклах концентрации ZnO от 6 мол. % и до полной замены CaO (15 мол. % ZnO) или MgO (20 мол. % ZnO) это время сокращалось до 9 - 10 мс.

Спектры люминесценции стекол в области 400 - 650 нм содержат три полосы, соответствующие 0 - 0, 0 - 1 и 0 - 2 переходом иона Eu^{3+} с уровня $^5\text{D}_0$ на уровни $^7\text{F}_{0,1,2}$. Уве-

личение концентрации ZnO , вводимой вместо CaO или MgO , мало влияет на интенсивность, положение и полуширину полос люминесценции.

В спектрах люминесценции закристаллизованных стекол наблюдается большое число узких полос, положение и интенсивность которых зависит от состава стекла. Так, спектр люминесценции бесцинковых стекол (рис. 1, кривая 1) состоит из

Рис. 1. Спектры люминесценции стекол системы $CaO(ZnO)---MgO---SiO_2-Na_2O(1\% Eu_2O_3)$, подвергнутых обработке в течение 2 ч при температуре $1080^\circ C$. Содержание ZnO , мол. %: 1—0; 2—3; 3—6; 4—8; 5—10; 6—15; 7—стекло состава $CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2 (1\% Eu_2O_3)$.



ряда узких полос с максимумами 5742, 5763, 5788, 5817, 5891, 6003, 6089, 6188 Å. С увеличением концентрации ZnO от 0 до 8 мол. %, вводимой вместо CaO , максимумы полос смещаются в сторону коротких длин волн ($\sim 5 \text{ см}^{-1}$) и полуширина полос возрастает (от 30 до 50 см^{-1} , например, в области полосы с максимумом 5817 Å). В закристаллизованных стеклах, содержащих 6, 8 и 10 мол. % ZnO , увеличивается интенсивность 0-2 полосы, что свидетельствует о росте в образцах количества стекловидной фазы. При полной замене CaO на ZnO (рис. 1, кривая 6) стекловидная фаза является преобладающей, хотя наличие некоторой структуры в области 0-0 и 0-1 полос люминесценции указывает на существование в образцах

небольшого количества кристаллической фазы. По данным рентгенофазового анализа [4], при полном замещении CaO ZnO формируется цинксодержащий цепочечный силикат эвстацит $(Mg \cdot Zn)SiO_3$. При замене не более 2/3 CaO обновлено, что в качестве основной выделяется диопсидоподобная фаза.

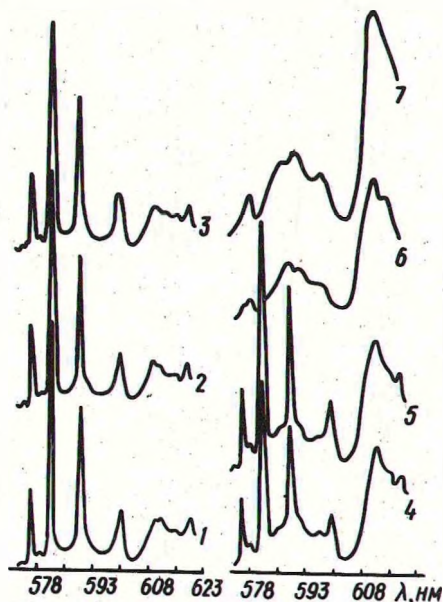
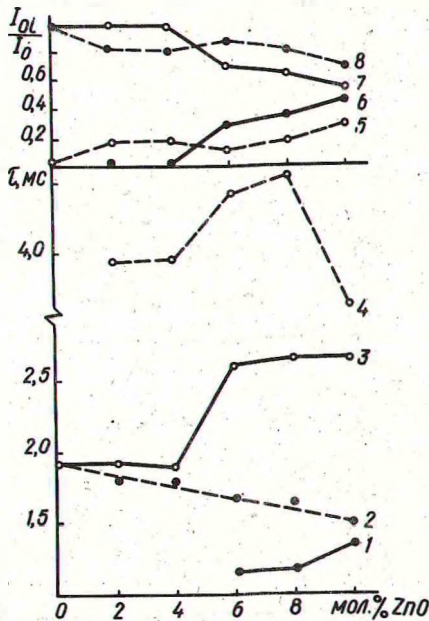


Рис. 2. Спектры люминесценции стекол системы $CaO-MgO(ZnO)-SiO_2-Na_2O(1\% Eu_2O_3)$, подвергнутых обработке в течение 2 ч при температуре $1080^\circ C$. Содержание ZnO, мол. %: 1—2; 2—4; 3—6; 4—8; 5—10; 6,7—20,7— не подвергалось термообработке.

Замена MgO на ZnO до 8 мол. % (рис. 2) не влияет на структуру полос в спектре люминесценции. Более интенсивный 0-2 полоса свидетельствует о большем содержании стекловидной фазы в указанных образцах, чем в образцах, где ZnO вводилась вместо CaO (рис. 1, кривая 4). При полной замене MgO на ZnO (рис. 2, кривая 6) стекловидная фаза становится преобладающей. По данным рентгенофазового анализа 4, в таких образцах зафиксировано незначительное количество виллемита Zn_2SiO_4 и гардистонита $Ca_2ZnSi_2O_7$ сложной структуры. При меньших концентрациях ZnO (0 - 12 мол.%) образуются пироксеновые твердые растворы типа $Ca(Mg \cdot Zn)Si_2O_6$. При этом характер линий пироксеновой фазы изменяется незначительно, что свидетельствует о вхождении ионов цинка в ее решетку изоструктурно с магнием.

Для большинства стекол на кривых затухания заметные отклонения от экспоненты наблюдаются по истечении 3 мсс момента прекращения возбуждения. Этот промежуток времени увеличивается в 2 раза у стекол, подвергнутых термообработке. На анализа экспериментальных данных следует, что в исходных и закристаллизованных стеклах существуют два типа центров свечения, различающихся длительностью τ возбужденного состояния ионов активатора. При эквимолекулярной замене CaO на ZnO до концентрации 4 мол. % зарегистрированы центры свечения одного типа с $\tau = 1,96 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3, сплошные линии). С увеличением концентрации ZnO от 6 до 10 мол. % наряду с центрами II, интенсивность свечения которых убывает, а величина τ_2 возрастает до $2,55 \cdot 10^{-3}$ с, появляются и центры I с $\tau_1 = 1,16 \cdot 10^{-3}$ и $1,96 \cdot 10^{-3}$ с соответственно. При полной замене CaO на ZnO зарегистрированы центры I с $\tau = 1,84 \cdot 10^{-3}$ с.

Рис. 3. Влияние концентрации ZnO, вводимой взамен CaO (сплошные линии) и MgO (пунктирные линии), в стеклах системы CaO(ZnO)--MgO(ZnO)--SiO₂--Na₂O (1% Eu₂O₃) на длительность τ возбужденного состояния и относительную интенсивность центров I (1,2,6,8) и II (3,4,5,7).



Два типа центров свечения зарегистрированы и в стеклах, содержащих ZnO, введенную вместо MgO (рис. 3, пунктирные линии). С увеличением концентрации ZnO от 2 до 10 мол. % величина τ_1 убывает по линейному закону, а резкие изменения τ_2 наблюдаются у образцов, содержащих более 6 мол. % ZnO. Относительная интенсивность центров

I и II $I_{01}/I_{02} > 1$, причем с увеличением концентрации ZnO относительная интенсивность центров II возрастает. При полной замене MgO на ZnO зарегистрированы два типа центров свечения с $\tau_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ с и $\tau_2 = 3,6 \cdot 10^{-3}$ с, $I_{01}/I_{02} = 4$.

В закристаллизованных образцах, содержащих 0 - 4 мол. % ZnO, зарегистрирован один тип центров свечения. Два их типа существуют в образцах, содержащих более 4 мол. % ZnO. При полном замещении CaO на ZnO зарегистрированы два типа центров свечения с $\tau_1 = 1,86 \cdot 10^{-3}$ с, $\tau_2 = 2,65 \cdot 10^{-3}$ с, а при полной замене MgO на ZnO - центры с $\tau_1 = 1,75 \cdot 10^{-3}$ с и $\tau_2 = 4,7 \cdot 10^{-3}$ с, $I_{01}/I_{02} = 3,7$.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что в стеклах, в которых ZnO вводилась вместо CaO, центры I необходимо связывать с микронеоднородностями ликвационного типа, а II - с матрицей стекла. Начиная с концентраций 4 мол. % ZnO, возникает интенсивная ликвация (на это указывают данные электронно-микроскопических исследований [4]), в излучении стекол проявляется свечения центров I, характере-

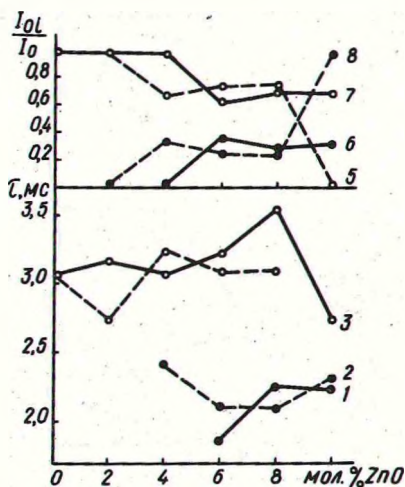


Рис. 4. Влияние концентрации ZnO, вводимой взамен CaO (сплошные линии) и MgO (пунктирные линии), в стеклах системы CaO(ZnO)-MgO(ZnO)-SiO₂-Na₂O (1% Eu₂O₃), подвергнутых обработке в течение 2 ч при температуре 1080°С, на длительность возбужденного состояния и относительную интенсивность центров I (1, 2, 6, 8) и II (3, 4, 5, 7).

ризующихся более низкими значениями τ по сравнению с центрами II и находящихся в более тесной зависимости от концентрации ZnO. Все это указывает на избирательное вхождение ионов Zn преимущественно в микронеоднородности ликвационного типа. По-видимому, подобные микронеоднородно-

сти в бесцинковых стеклах обогащены ионами Са в большей степени, чем матрица стекла.

Как видно из рис. 4, величина τ_2 не претерпевает существенных изменений при введении ZnO вместо CaO или MgO, а τ_1 возрастает, когда ZnO воодится вместо CaO, и убывает при введении ZnO вместо MgO. Это означает, что изменение τ_1 по мере увеличения концентрации ZnO в закристаллизованных стеклах такое же, как и у исходных стекол. Очевидно, центры I следует связывать со стекловидной фазой, а II - кристаллической. При малых концентрациях ZnO регистрируется преимущественно излучение от центров, связанных с кристаллической фазой. С увеличением концентрации ZnO стекловидная фаза в количественном отношении возрастает. Причем, когда ZnO заменяется на MgO, значительные количества стекловидной фазы появляются при 4 мол. % ZnO, а на CaO - при 6 мол. % ZnO.

Л и т е р а т у р а

1. Черняк М.Г. - В сб.: Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекол. Тр. ГНИИС. М., 04, 1934.
2. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967, 104.
3. Тыкачинский И.Д., Логинова Т.З. Стекло. М., 1964, 19.
4. Врубель А.А. Автореф.канд.дис. Минск, 1971.
5. Ржевский М.Б. - ЖПС, т. 18, вып. 6, 1973, 1015.

И.В. Стефанюк, Л.Г. Ходский, А.Е. Кофман

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$

Целью настоящей работы явилось изучение структурных особенностей ряда стекол системы $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ методом инфракрасной спектроскопии. Ранее [1,2] указанным методом были исследованы лишь частные разрезы этой системы: $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Нами исследовались инфракрасные спектры