

*Трусова Е. Е.***ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ
В Се-Ti-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛАХ
И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Белорусский государственный технологический университет,
Минск*

Актуальность. Среди неорганических материалов оксидные структуры занимают особое место вследствие широкой распространенности в природе и уникальных во многих случаях функциональных свойств. Оксидные соединения и композиты составляют основу керамики, строительных материалов, изделий из стекла и входят в состав многих минералов. В оптических технологиях оксидные матрицы — это силикатные стекла, которые служат для создания оптических элементов и находят разнообразное применение для деталей оптоэлектроники и нелинейной оптики, открывая возможности управления оптическими свойствами за счет регулирования химического состава как самого стекла, так и дополнительно введенных компонентов. Научный и практический интерес к стеклам обусловлен особыми свойствами самой стеклянной матрицы и формируемыми в них наноструктурами в виде частиц металлов, полупроводников, сложных оболочечных частиц. Инкорпорированные в стекло наночастицы принципиально изменяют их свойства, позволяя придавать им новые функциональные параметры. В рамках наших разработок представляют интерес стекла, допированные оксидами переходных и редкоземельных элементов, в результате присутствия которых стекла приобретают требуемые колориметрические и оптические характеристики [1]. В основе получения таких материалов лежат процессы формирования в стеклянной матрице центров окраски (кластеров) нанометрового диапазона. Сочетание в составах стекол оксидов церия и титана обеспечивает характерное избирательное поглощение света и дает возможность применять их для колб автомобильных ламп желтой и оранжевой окраски, а также светофильтров, отсекающих УФ излучение [2].

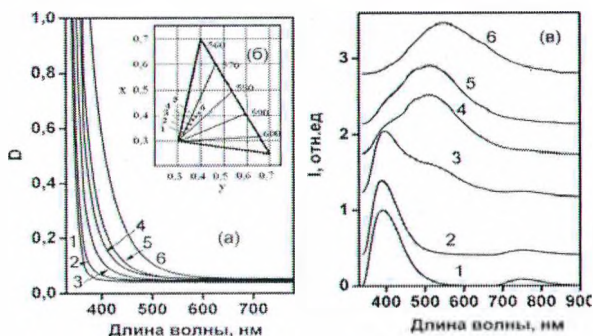
Цель работы. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию нового функционального материала, содержащего стеклообразную фазу, в которой сформированы оксидные наноструктуры (кластеры) системы CeO_2 — TiO_2 с целью получения оптических материалов с заданными колориметрическими характеристиками и физическими свойствами.

Материалы и методы исследования. Разработаны стеклянные матрицы на основе алюмосиликатной стеклообразующей системы SiO_2 — Al_2O_3 — MgO — CaO — BaO — SrO — Na_2O — K_2O — Li_2O , в которые сверх 100 % введены оксиды церия и титана при различном молярном

соотношении. Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газовой печи при 1450—1500 °С, с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. В результате синтеза получены равномерно окрашенные стекла, которые по своим физико-техническим свойствам (температурный коэффициент линейного расширения $(87-92) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$; удельное электрическое сопротивление при 350 °С — более $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) соответствуют цветным стеклам, используемым для изготовления светофильтров и колб автомобильных ламп накаливания.

Поглощение стекол измеряли на спектрофотометре МС 122 в интервале длин волн 300–780 нм, спектры фотолюминесценции — на флуориметре Fluoromax-2 ($\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$). Для оптических исследований использовались плоскопараллельные полированные образцы стекол толщиной 0,4 мм. Спектры люминесценции нормировались на единицу по максимальной интенсивности, коррекция на спектр приемника излучения производилась только средствами самого флуориметра. Размеры формирующихся кластеров и их распределение в матрице стекла получены методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (РМУ) в диапазоне углов от 7 до 450 угловых минут на установке Института химии силикатов РАН (г. Санкт-Петербург).

Результаты исследования и их обсуждение. Характерными особенностями спектров поглощения полученных стекол является резкий край оптического поглощения в УФ-области и высокая прозрачность в длинноволновой части спектра. Стекла однородны по цветности. Форма спектров поглощения с изменением соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ практически не изменяется, но имеет место смещение края поглощения в длинноволновую часть спектра при увеличении содержания TiO_2 (рисунок (а)). При этом наблюдается закономерное углубление цвета от светло-желтого до оранжевого (рисунок (б)).



Спектры поглощения (а), колориметрические характеристики (б) и спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$) Ce-Ti содержащих стекол при различном молярном соотношении $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$: 1– 0,3/0; 2– 0,3/1,0; 3– 0,3/3; 4– 0,3/5,0; 5– 0,3/6,5; 6– 0,3/10

Указанные особенности оптических характеристик стекол при увеличении содержания TiO_2 можно объяснить взаимодействием CeO_2 и TiO_2 в процессе синтеза стекол, вследствие чего поглощение света определяется не совокупностью вкладов ионов церия и титана, а появлением новой оксидной фазы, стабилизированной в матрице стекла. Согласно данным измерений методом малоуглового рассеивания рентгеновского излучения размеры формирующихся фаз, вычисленные с использованием уравнения Гинье, в зависимости от концентрации CeO_2 и TiO_2 составляют от 0,5 до 1,8 нм, причем увеличиваются при увеличении доли TiO_2 , что и сопровождается углублением окраски.

Формирование ряда бинарных оксидов в системе $\text{CeO}_2\text{—TiO}_2$ имеет место при температурах выше 1300°C , но конечный состав зависит в значительной степени от условий термообработки (атмосфера, скорость нагрева и др.) и от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. В частности, для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 1$ рентгенографически было установлено, что в условиях синтеза исследуемых стекол образуется стабильная фаза $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, для $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2 = 2$ — $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$.

Процесс образования новых фаз (кластеров) в стеклах существенно отражается на характеристиках их фотолюминесценции (рис. 1в). На спектрах фотолюминесценции представленных стекол образование кластеров регистрируется как появление широкой длинноволновой полосы (состоящей из нескольких компонент) и исчезновение характерного сигнала от Ce^{3+} с максимумом около 400 нм. Такая картина может отвечать формированию новых оксидных фаз с различным электронным состоянием ионов церия и титана, причем титан представлен преимущественно как Ti^{4+} во всех стеклах, а состояние церия ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) зависит от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. Поливалентность церия в стеклах была также установлена методами ЭПР и РФЭС, которые для таких материалов могут быть эффективными средствами контроля и диагностики оптических свойств.

Выводы. Допирование силикатных стекол оксидами церия и титана позволяет получить окрашенные стекла с регулируемым поглощением в видимой области спектра, представляющих практический интерес для изготовления светофильтров в ближней УФ- и видимой областях спектра. Установлено, что появление характерной окраски определяется не совокупностью вкладов ионов церия и титана, а поглощением новой наноразмерной оксидной фазы, стабилизированной в стекле. Для состава окрашивающих центров (кластеров) установлено преимущественное нахождение титана в виде ионов Ti^{4+} , а церия — в двух состояниях Ce^{3+} и Ce^{4+} . Соотношение количеств CeO_2 и TiO_2 , вводимых в стекла, является эффективным средством управления их спектральными и цветовыми характеристиками.

Литература

1. Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небрженский, И. Фандерлик. — М.: Стройиздат, 1983. — 211 с.
2. Оптические свойства Ce—Ti-содержащих силикатных стекол / Е. Е. Трусова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2009. — Т. 76, № 2. — С. 211—217.

Trusova E. E.

Formation clusters in the ce-ti-doped glasses and their optical properties

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

Optical features of silicate glasses, doped with ceria and titania are investigated. It was shown by means of methods of optical spectroscopy, photoluminescence and SAXS that the nature of the chromophore centers in the glasses can be associated with formation of variable composition clusters. The optical characteristics of glasses can be controlled changing the $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ molar ratio due to variation of nanophase stoichiometry.