

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.117.9.058.1

**Трусова
Екатерина Евгеньевна**

**СТЕКЛА СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ,
ОКРАШЕННЫЕ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных
и тугоплавких неметаллических материалов

Минск 2010

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре технологии стекла и керамики

Научный руководитель

Бобкова Нинель Мироновна,

заслуженный деятель науки и техники Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Подденежный Евгений Николаевич,

доктор химических наук, главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории технической керамики и наноматериалов учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого»;

Тавгень Вячеслав Владимирович,

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

Оппонирующая организация

Белорусский национальный технический университет

Защита состоится 23 марта 2010 г. в 10.00 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет», 220006, г. Минск, ул.Свердлова, 13а, тел. 227-15-44, e-mail: keramika@bstu.unibel.by.

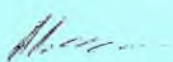
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «20» февраля 2010 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций

доктор технических наук



Левданский А.Э.

ВВЕДЕНИЕ

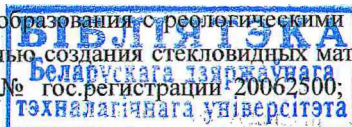
Интенсивное развитие основных направлений конструкционной оптики и других отраслей техники, применяющих окрашенные стекла светотехнического назначения, требует создания и исследования новых материалов с заданными оптическими и колориметрическими характеристиками. Современная модернизация транспортных средств повышает требования к светотехническим элементам. Увеличивается и разнообразие светотехнических приборов, которые должны надежно функционировать, например, автомобильных ламп с колбой селективно-желтого (желтого) или авто-желтого (оранжевого) цвета. Колориметрические характеристики стекол в данном случае должны отвечать требованиям Международной комиссии света (МКС) по координатам цветности как при непосредственном производстве окрашенных стекол, так и при дальнейшей термообработке и эксплуатации готового изделия. Важное место занимают и материалы для оптических устройств, в частности, светофильтры, отсекающие ультрафиолетовую область спектра.

Обзор составов и свойств цветных стекол свидетельствует о большом разнообразии сочетаний различных красителей для получения характерных желтого и оранжевого цветов. Однако большинство предлагаемых решений связано с применением легко летучих и неустойчивых соединений, в частности, сульфидов и селенидов тяжелых металлов, не обеспечивающих термостабильность колориметрических характеристик. Введение соединений переходных и редкоземельных элементов, способных окрашивать матрицу стекла – один из способов получения заданных цветовых оттенков стекол. Переходные и редкоземельные элементы, вводимые в составы стекол, могут находиться в ионном виде, в виде хромофорных центров разного состава или образовывать малоатомные кластеры и нанокристаллические фазы. В этой связи возникает необходимость более детального исследования физико-химических аспектов состояния переходных и редкоземельных элементов в стеклах, в рамках данной работы – церия и титана.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданием, входящим в Государственную комплексную программу научных исследований «Химические реагенты и материалы», 2006–2007 г., задание 41 «Исследование взаимосвязи процессов фазо- и структурообразования с реологическими свойствами стеклообразующих расплавов с целью создания стекловидных материалов multifunctional назначения», № гос.регистрации 20062500; гран-



1331 ар. 1

том Минобразования РБ на выполнение научно-исследовательских работ аспирантами «Исследование хромофорных центров в силикатных стеклах, окрашенных оксидами церия и титана», 02.01.2008–31.12.2008 г., № гос.регистрации 20080850 и в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Исследование методами рассеяния нейтронов структуры и динамики решетки оксидных наносистем», договор с БРФФИ–ОИЯИ № Х08Д–002 от 01.04.2008 г., № гос.регистрации 20081891.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы – разработать новые составы цветных стекол, окрашенных оксидами церия и титана, обеспечивающие требуемые оптические характеристики в сочетании с комплексом заданных физико-технических свойств и установить природу окрашивания, валентное состояние ионов церия и титана в стекле и структуру формирующихся центров окраски.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– обосновать выбор оксидов церия и титана для окрашивания стекол светотехнического назначения и получить цветные стекла с регулируемым поглощением в УФ и видимой областях спектра и стабильными колориметрическими характеристиками;

– установить закономерности изменения оптических, колориметрических характеристик и физико-технических свойств синтезированных стекол в зависимости от концентрации красящих оксидов церия и титана и определить их оптимальные концентрационные пределы, отвечающие требованиям МКС по координатам цветности;

– исследовать влияние оксидов церия и титана при их различном соотношении на оптическое светопропускание и люминесценцию стекол в ультрафиолетовой и видимой областях спектра;

– установить валентное состояние ионов церия и титана в структуре стекол и их роль в формировании центров окраски;

– выявить структурные особенности Се-Тi-содержащих стекол и исследовать природу центров окраски в них;

– разработать технологию получения изделий светотехнического назначения с регулируемыми светотехническими характеристиками и требуемыми физико-техническими свойствами.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту

1. Обоснование применения оксидов церия и титана для получения окрашенных стекол светотехнического назначения с термостабильными колориметрическими характеристиками, базирующееся на возможности формирования в Се-Тi-содержащих стеклах центров окраски;

2. Закономерности изменения оптических и колориметрических характеристик исследуемых стекол от соотношения оксидов церия и титана, обуслов-

ливающего желтую и оранжевую окраску вследствие формирования новой церийтитансодержащей оксидной фазы (центров окраски) переменного состава;

3. Установление природы формирующихся в матрице стекла центров окраски нанометрового диапазона, обусловленных присутствием в структуре стекла ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} и Ti^{4+} ;

4. Новые данные по спектрально-люминесцентным свойствам Ce-Ti-содержащих стекол, подтверждающие формирование в матрице стекла центров окраски, о чем свидетельствует появление полос люминесценции с максимумом при 600–650 нм, характерных только для образующихся церийтитансодержащих кластеров;

5. Разработка составов импортозамещающих оптических материалов для изделий светотехнического назначения, обладающих требуемыми оптическими характеристиками в сочетании с комплексом заданных физико-технических свойств.

Личный вклад соискателя

Диссертационная работа представляет собой самостоятельный труд соискателя. Автору принадлежат выбор направления и постановка задач исследований, выбор экспериментальных методик и проведение эксперимента, анализ, обобщение и интерпретация полученных результатов исследований. Научный руководитель Н.М. Бобкова сформулировала общее направление исследований и участвовала в обсуждении полученных результатов. Соавторы совместных публикаций оказали следующую помощь: В.С. Гурин (НИИ физико-химических проблем БГУ) – регистрация спектров фотолюминесценции и обсуждение ряда полученных результатов, Е.А. Тявловская (Институт физики НАН Беларуси им. Б.И. Степанова) – регистрация РФЭ-спектров, Г.К. Глушенок (НИИ физико-химических проблем БГУ) и Н.И. Горбачук (кафедра физики полупроводников и нанoeлектроники БГУ) – регистрация спектров ЭПР, В.В. Голубков (Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург, Россия) – проведение исследований структуры стекол методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

Апробация результатов диссертации

Результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: 71-ой и 72-ой научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», (г. Минск, 2007–2008 гг.); XIV, XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», (г. Москва 2007–2008 гг.); Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии», (г. Могилев, 2007 г.); Шестидесятой научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов (г. Ярославль, 2007 г.); III Республиканской научно-

технической конференции молодых ученых и студентов БНТУ «Инженерно-педагогическое образование в XXI веке» (г. Минск, 2007 г); II Международной научно-технической конференции «Оптика неоднородных структур 2007», (г. Могилев, 2007 г); Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке – 2007», (г. Минск, 2007 г); Свиридовские чтения 2008 – международной конференции по химии и химическому образованию, (г. Минск, 2008 г); V Всероссийской межвузовской конференции молодых ученых, (г. Санкт-Петербург, 2008 г); I Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии (г. Киев, 2008 г); I Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2008. Беларусь–Россия–Украина» НАНО – 2008, (г. Минск, 2008 г); IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», (г. Томск, 2008 г); The first International conference on rare earth materials: advances in synthesis, studies and applications (Remat 2008), (с. Karpatz, Poland, 2008 г); IV Гомельской региональной конференции молодых ученых (г. Гомель, 2008 г); International Conference Nanomeeting – 2009, (г. Минск, 2009 г), E-MRS 2009 Spring Meeting (с. Strasbourg, France, 2009 г), IV Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (г. Санкт-Петербург – Хилово, 2009 г). Участвовала в Международном конкурсе научных работ молодых ученых, проводимого в рамках Международного форума по нанотехнологиям (г. Москва, 2008 г).

Результаты диссертационной работы отмечены дипломом за лучший доклад на секции «Химия» на XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2007» (г. Москва); дипломом за лучший устный доклад на секции «Проблемы современной химии и экологии» на Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке–2007» (г. Минск), дипломом второй степени за лучший доклад на секции «Физика твердого тела, наносистем и материалов» на V Всероссийской межвузовской конференции молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2008 г.).

Опубликованность результатов диссертации

Основные положения диссертационной работы отражены в 23 публикациях, в том числе в 7 статьях, 15 материалах и тезисах докладов научно-технических конференций. Получен патент Республики Беларусь.

Общий объем публикаций составляет 4,2 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, обзора литературы, главы, посвященной методологии эксперимента и методам исследований, трех глав экспериментальных исследований, заключения, списка литературных источников и приложений.

Объем диссертации – 135 лист машинописного текста. Работа содержит 33 рисунка, 6 таблиц, 5 приложений. Список литературных источников включает 150 наименований, из которых 24 – авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы, в котором содержатся сведения о способах получения окрашенных стекол светотехнического назначения, рассмотрены особенности окрашивания стекол переходными и редкоземельными элементами, обоснован выбор оксидов церия и титана для получения желтых и оранжевых тонов; проанализированы основные закономерности поведения ионов церия и титана в различных материалах, систематизированы работы по совместному присутствию указанных ионов в матрице стекла. Анализ данных литературы показал, что оксиды CeO_2 и TiO_2 представляют значительный интерес в стекольном производстве как окрашивающие компоненты стекол, обуславливая окраску последних в желто-оранжевой области спектра. Оптические свойства таких материалов могут быть обусловлены образованием новых соединений в системе $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, что до настоящего времени недостаточно изучено. Исследованию стекол при совместном присутствии оксидов церия и титана посвящен ряд работ, однако существуют некоторые противоречия в объяснении природы окрашивания, что требует дополнительных исследований состояния ионов церия и титана в матрице стекла и их роли в формировании центров окраски.

Во второй главе описаны способ получения стекол, методология и методики проведения исследований с математической обработкой экспериментальных данных.

Оптическое светопропускание исследуемых стекол измерялось на спектрофотометре МС 122 в интервале длин волн 300–780 нм для плоскопараллельных полированных образцов толщиной 0,4 мм. Спектральные характеристики (крутизна, коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны) и координаты цветности x и y определены из кривой спектрального пропускания. Изучение основных физико-технических свойств синтезированных стекол (кристаллизационная способность, температура начала размягчения, температурный коэффициент линейного расширения, термическая устойчивость и удельное электрическое сопротивление) проводилось по стандартным методикам в соответствии с ГОСТами. Функциональные зависимости физико-технических характеристик от содержания CeO_2 и TiO_2 описаны линейными уравнениями и отражены на номограммах.

Исследование валентного состояния ионов церия и титана и природы центров окраски Ce-Ti -содержащих стекол осуществлялось оптическими мето-

дами. Фотолуминесценция стекол измерялась на флюориметре Fluoromax-2 ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм). Исследование стекол методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) производилось на электронном спектрометре ЭС 2401 с использованием MgK_α излучения (1253,6 эВ). ИК спектры поглощения стекол в области $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ получены на спектрофотометре Specord IR-75. Спектры ЭПР стекол регистрировались на радиоспектрометре ERS-220 (рабочая частота 9,45 ГГц) при температурах 298 и 77 К. Размеры формирующихся центров окраски 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).

Третья глава посвящена синтезу Се-Ti-содержащих стекол и изучению их оптических, колориметрических и физико-технических характеристик.

Для исследования в качестве матрицы использовалось стекло следующего химического состава, %*: $\text{Na}_2\text{O} - 7,8$; $\text{K}_2\text{O} - 4,9$; $\text{Li}_2\text{O} - 1,2$; $\text{MgO} + \text{CaO} - 3,2$; $\text{SrO} - 3,0$; $\text{BaO} - 8,9$; $\text{SiO}_2 - 67,6$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,4$, в которое сверх 100 % вводились оксиды CeO_2 и TiO_2 . Синтезированы шесть серий стекол с переменным содержанием TiO_2 – от 0 до 25 % и с содержанием CeO_2 в количестве от 0 до 10 % (таблица). Синтез стекол осуществлялся при температуре 1450 ± 20 °С. Для обеспечения стабильности состояния красящих ионов церия и титана поддерживались окислительные условия синтеза.

Исследованы спектры оптического светопропускания стекол и определены их основные спектральные и колориметрические характеристики (таблица).

Матрица стекла характеризуется поглощением в области $\lambda = 320$ нм, что приводит к некоторому затруднению идентификации разновалентных ионов церия из-за наложения полос поглощения последних с матрицей стекла.

Стекла, содержащие только CeO_2 , обнаруживают резкий край оптического поглощения при 350–430 нм (крутизна нарастания оптической плотности $1,95\text{--}3,5\text{ нм}^{-1}$) и высокий коэффициент светопропускания (до 90 %) в длинноволновой области спектра. Цветовой тон Се-содержащих стекол изменяется от светло-желтого $\lambda = 570$ нм (CeO_2 1,5 %) до насыщенно-желтого цвета $\lambda = 573$ нм (CeO_2 10 %). Показано, что изменение оптических характеристик при увеличении содержания CeO_2 обусловлено изменениями валентного состояния ионов церия. Сделан вывод, что преимущественной формой ионов церия в стеклах с малой концентрацией CeO_2 (1,5–2,5 %) является Ce^{3+} . При содержании CeO_2 5–10 % доля Ce^{3+} невелика. Накопление ионов Ce^{4+} приводит к смещению полосы поглощения в видимую область спектра и наличию интенсивного желтого окрашивания стекол. Стекла, содержащие только TiO_2 , характеризуются поглощением при 500–600 нм.

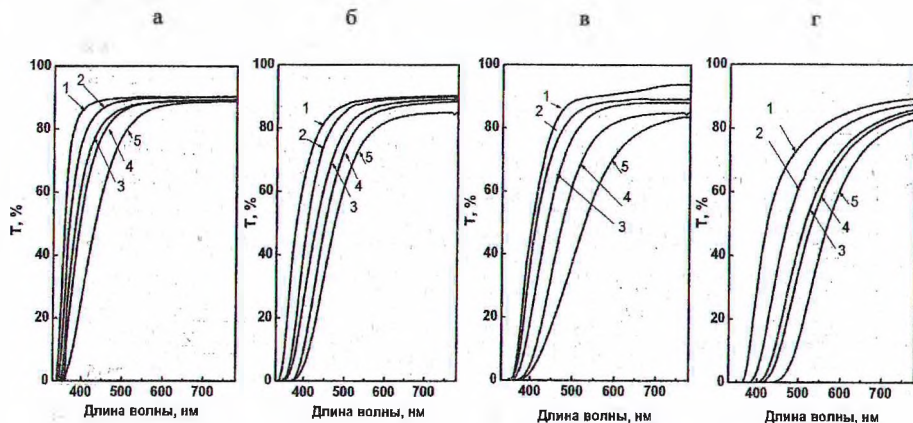
* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание в %.

Таблица – Содержание CeO_2 и TiO_2 в исследуемых стеклах. Спектральные и колориметрические характеристики исследуемых стекол

№ стекла	Содержание красящих компонентов, %		Спектральные характеристики		Колориметрические характеристики		Цвет
	CeO_2	TiO_2	$K_{\text{max}}/\lambda_{\text{max}}$	$T_{\text{max}}, \%$	x	y	
Серия 1							
1/1	1,5	0,0	3,5/350	90,6	0,3503	0,3605	Светло-желтый
1/2	2,5	0,0	2,5/370	90,2	0,3534	0,3637	Светло-желтый
1/3	5,0	0,0	3,4/360	90,4	0,3612	0,3685	Желтый
1/4	10,0	0,0	1,95/375	88,6	0,3647	0,3840	Желтый
Серия 2							
2/1	0,0	2,0	—	73,8	0,4054	0,3826	Коричневый
2/2	0,0	7,0	—	68,2	0,4108	0,3856	Коричневый
2/3	0,0	12,0	—	61,7	0,4176	0,3897	Коричневый
2/4	0,0	15,0	—	54,3	0,4201	0,3901	Коричневый
2/5	0,0	25,0	—	49,3	0,4216	0,3934	Коричневый
Серия 3							
3/1	1,5	2,0	3,3/356	89,3	0,3507	0,3618	Светло-желтый
3/2	1,5	7,0	2,5/361	87,8	0,3529	0,3638	Светло-желтый
3/3	1,5	12,0	2,2/363	86,7	0,3565	0,3702	Желтый
3/4	1,5	15,0	1,88/366	85,4	0,3605	0,3718	Желтый
3/5	1,5	25,0	0,80/398	84,1	0,3793	0,3737	Темно-желтый
Серия 4							
4/1	2,5	2,0	1,49/382	88,9	0,3563	0,3739	Светло-желтый
4/2	2,5	7,0	1,12/393	88,4	0,3598	0,3868	Желтый
4/3	2,5	12,0	0,82/408	87,6	0,3737	0,4048	Желтый
4/4	2,5	15,0	0,71/446	83,6	0,3963	0,4143	Желтый
4/5	2,5	25,0	0,45/447	82,1	0,4237	0,4294	Темно-желтый
Серия 5							
5/1	5,0	2,0	2,69/362	90,1	0,3855	0,3824	Желтый
5/2	5,0	7,0	1,69/384	89,5	0,4135	0,3891	Желтый
5/3	5,0	12,0	1,21/397	88,3	0,4622	0,3969	Желтый
5/4	5,0	15,0	0,86/431	87,4	0,5075	0,4008	Оранжевый
5/5	5,0	25,0	0,69/447	84,3	0,5378	0,4264	Оранжевый
Серия 6							
6/1	10,0	2,0	1,20/391	87,7	0,3947	0,3883	Желтый
6/2	10,0	7,0	0,75/437	85,4	0,4475	0,4088	Желтый
6/3	10,0	12,0	0,62/472	82,4	0,4907	0,4261	Оранжевый
6/4	10,0	15,0	0,59/482	80,95	0,5053	0,4385	Оранжевый
6/5	10,0	25,0	0,58/487	78,3	0,5608	0,4476	Оранжевый

Низкий коэффициент пропускания и наличие коричневого окрашивания Ti-содержащих стекол обусловлены присутствием разно валентных ионов титана Ti^{3+} и Ti^{4+} , что согласуется с известными данными для титаносодержащих стекол.

Ce-Ti-содержащие стекла (рисунок 1) в зависимости от содержания CeO_2 и TiO_2 характеризуются выраженным краем оптического поглощения в УФ и видимой областях спектра при 350–560 нм (крутизна нарастания оптической плотности 0,58–3,3 nm^{-1}) и высокий коэффициент оптического светопропускания, составляющий 78–90 %. Цветовой тон Ce-Ti-содержащих стекол лежит в области желтого ($\lambda = 570$ нм) и оранжевого ($\lambda = 590$ нм) цветов. При смещении полосы поглощения в длинноволновую область спектра наблюдается существенное повышение чистоты цвета. Последнее обусловлено тем, что вклад белого цвета в формирование окрашивания уменьшается, а насыщенность и чистота цвета соответственно увеличиваются. Показано, что изменение соотношения красящих оксидов CeO_2 и TiO_2 дает возможность синтезировать стекла с регулируемыми колориметрическими характеристиками.



1–2,0 %; 2–5,0 %; 3–7,0 %; 4–12,0 %; 5–15,0 %; 6–25,0 % TiO_2

Рисунок 1 – Спектры оптического светопропускания Ce-Ti-содержащих стекол, CeO_2 , %: 1,5 (а); 2,5 (б); 5,0 (в); 10,0 (г)

Полученные оптические характеристики Ce-Ti-содержащих стекол обусловлены, по-видимому, взаимодействием оксидов CeO_2 и TiO_2 в процессе синтеза стекла, вследствие чего поглощение определяется не совокупностью вкладов отдельных ионов церия и титана, а поглощением новой оксидной фазы (центров окраски), образованной и стабилизированной в матрице стекла, состав которой изменяется в зависимости от соотношения оксидов CeO_2/TiO_2 .

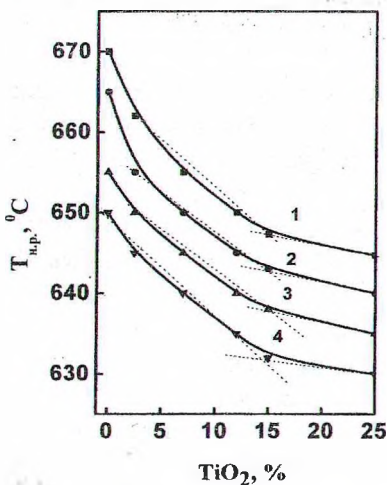


Рисунок 2 – Зависимость температуры начала размягчения стекол, CeO_2 : 1,5 (1); 2,5 (2); 5,0 (3); 10,0 (4) от содержания TiO_2

ное соотношение $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, обеспечивающее требуемые показатели свойств составляет 1:3.

Проведена математическая обработка зависимостей исследуемых физико-технических свойств стекол от состава. Получены линейные уравнения и построены номограммы, описывающие зависимость физико-технических характеристик окрашенных стекол от содержания CeO_2 и TiO_2 , которые позволяют с достаточной для практики точностью прогнозировать показатели свойств материала и решать рецептурно-технологические задачи.

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования валентного состояния ионов церия и титана в матрице стекла и природы центров окраски Ce-Ti-содержащих стекол.

Исследование экспериментальных стекол методом люминесценции показало, что для стекол, содержащих только CeO_2 , характерны широкие слабо-структурные полосы с максимумами при 380–420 нм, обусловленные присутствием в структуре стекла ионов церия в трехвалентном состоянии Ce^{3+} , в ближайшем окружении которых находятся ионы четырехвалентного церия Ce^{4+} . С увеличением содержания CeO_2 становится заметной длинноволновая полоса люминесценции и смещение ее максимума в длинноволновую область спектра, что можно объяснить накоплением четырехвалентных ионов церия. Согласно гауссовому разложению спектры фотолюминесценции Ce-содержащих стекол

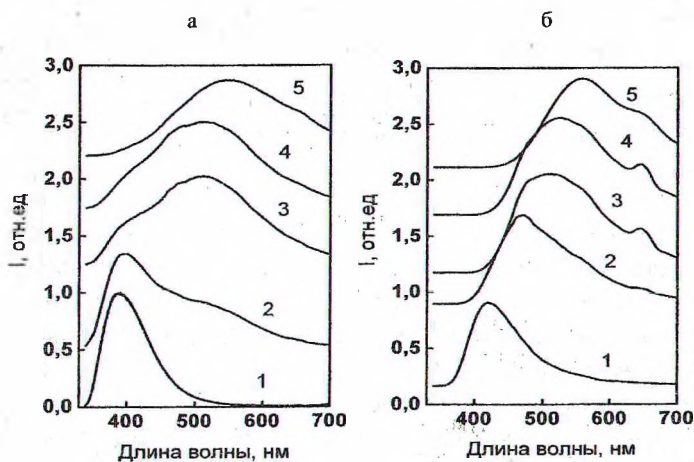
Исследовано влияние CeO_2 и TiO_2 на физико-технические характеристики исследуемых стекол. Показано, что при введении TiO_2 15 % и более на кривых зависимостей свойств от состава наблюдается перегиб (рисунок 2), обусловленный изменением координационного состояния ионов титана в структуре стекла. Установлено, что температура начала размягчения ($T_{нр}$) находится в пределах 630–670 °C; температурный коэффициент линейного расширения составляет $(84,8-90,21) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость изменяется от 84 до 93 °C; удельное объемное электросопротивление при 350 °C составляет $(6,5-8,3) 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

На основании данных спектральных и колориметрических характеристик, а также физико-технических параметров установлено, что оптимальное

состоят из двух полос разной интенсивности, связанных с $5d \rightarrow 4f$ переходами из возбужденного состояния ионов Ce^{3+} в расщепленный f -уровень на ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$ состояния.

На спектрах люминесценции Ti -содержащих стекол наблюдается длинноволновая полоса с максимумом в области 830 нм, обусловленная присутствием ионов Ti^{3+} . Для ионов Ti^{4+} характерна слабоструктурная полоса люминесценции с максимумом в области 500–560 нм.

Для Ce-Ti -содержащих стекол вид спектров люминесценции существенно изменяется при варьировании соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$. При минимальном содержании TiO_2 (рисунок 3 а, б; кривые 1 и 2) полоса высокой интенсивности наблюдается при 400–470 нм, аналогично спектрам стекол, содержащих только CeO_2 , и относится к ионам Ce^{3+} . С увеличением содержания TiO_2 до 25 % (рисунок 3 а, б; кривые 3–5) вклад от коротковолновых полос практически исчезает, что может быть обусловлено высоким поглощением матрицы стекла в области 400–500 нм или накоплением ионов Ce^{4+} , слабо люминесцирующих в исследуемой области. Все спектры фотолюминесценции Ce-Ti -содержащих стекол в соответствии с гауссовым разложением включают, как минимум, три компоненты: с максимумом при 400–470 нм, характерным для ионов Ce^{3+} ; 500–560 нм – для ионов Ti^{4+} и широкую компоненту с максимумом при 600–650 нм, которую можно отнести к люминесценции от новой оксидной фазы – церийтитансодержащих кластеров.



1 – 2,0 %; 2 – 5,0 %; 3 – 7,0 %; 4 – 12,0 %; 5 – 15,0 %; 6 – 25,0 % TiO_2

Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции Ce-Ti -содержащих стекол, CeO_2 , %: 1,5 (а); 10,0 (б)

Таким образом установлено, что в Ce-Ti-содержащих стеклах появляются полосы люминесценции, характерные только для образующихся церийтитаносодержащих кластеров, в отличие от стекол, содержащих только оксиды церия или титана.

ИК спектроскопические исследования Ce-, Ti- и Ce-Ti-содержащих стекол показали, что ИК спектры всех стекол характеризуются наличием широкой полосы поглощения с максимумом при $940\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и полосами поглощения с максимумами при $760\text{--}790\text{ см}^{-1}$ и $430\text{--}445\text{ см}^{-1}$. Основной вклад в наблюдаемые особенности ИК спектров вносят полимеризованные кремнекислородные группировки. Характерных полос поглощения от ионов церия и титана на полученных спектрах не наблюдается. Однако некоторое смещение основного максимума поглощения для стекол, содержащих TiO_2 , при сравнении с ИК спектрами матрицы стекла, свидетельствует о присутствии ионов Ti^{4+} в тетраэдрической координации. При содержании TiO_2 15 % и более вероятно происходит накопление ионов Ti^{4+} в октаэдрической координации, что подтверждается наличием перегиба на кривых зависимости «состав-свойства».

Исследование стекол методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет получить дополнительную информацию о валентных состояниях церия и титана, а также других элементов, входящих в состав стекла. На рисунке 4 представлены РФЭ-спектры отдельно для элементов, составляющих основу матрицы стекла – Si, O, а также для Ce и Ti, формирующих центры окраски. РФЭ-спектры Si 2p (рисунок 4, а) заметно несимметричны, что обусловлено высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Для

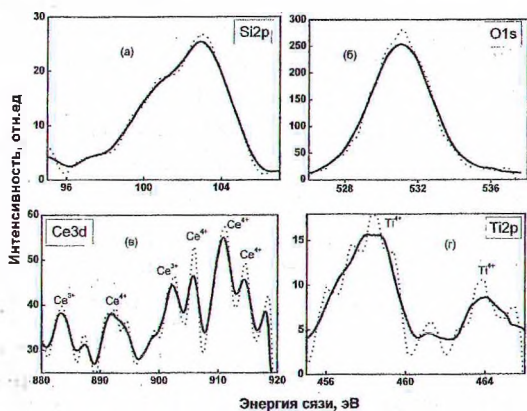


Рисунок 4 – РФЭ спектры для основных уровней Si 2p (а), O 1s (б), Ce 3d (в), Ti 2p (г) для стекла содержащего 5,0 % CeO_2 и 15,0 % TiO_2

кислорода по интервалу значений энергий, соответствующих уровню O 1s (рисунок 4, б), наблюдается широкий симметричный спектр. Такой вид спектра свидетельствует о том, что доля ионов церия и титана с низкими степенями окисления в исследуемом стекле невелика, либо они отсутствуют

вообще. По РФЭ-спектрам Ce 3d (рисунок 4, в) можно судить о присутствии ионов церия в разно валентном состоянии (Ce^{3+} и Ce^{4+}), что следует из сравнения

спектров изученных стекол и других известных Се-содержащих материалов. Присутствие ионов Ce^{4+} подтверждено максимумами на спектрах при энергиях связи 910, 914, 905 и 892 эВ, а наличие ионов Ce^{3+} – максимумами меньшей интенсивности при энергиях связи 883 и 902 эВ. Основываясь на соотношении интенсивности максимумов, сделан вывод о присутствии церия в двух валентных состояниях – Ce^{3+} и Ce^{4+} с превалирующей концентрацией ионов Ce^{4+} . РФЭ-спектр для титана (рисунок 4, г) свидетельствует о присутствии в стекле ионов титана в четырехвалентном состоянии.

При исследовании Се-, Ti- и Се-Ti-содержащих стекол методом ЭПР выделены две группы сигналов на спектрах, соответствующих температурам измерения 77 К и 298 К: сигналы малой интенсивности со значениями g-фактора 2,047 и 2,005, наблюдаемые для всех стекол, и сигналы, представляющие собой анизотропные синглеты с g-фактором 1,935 (298 К) и 1,932 (77 К), наблюдаемые только для Ti-содержащих стекол. Такой характер интенсивных сигналов с g-фактором меньше 2,0 обусловлен присутствием в стекле ионов Ti^{3+} (электронная конфигурация $3d^1$). Сигналы с g-фактором больше 2,0 обусловлены присутствием кислородных дефектов (F-центры, нестиковый кислород в матрице стекла, адсорбированный и ионизированный кислород). Отсутствие сигнала ЭПР, отвечающего ионам Ti^{3+} в Се-Ti-содержащих стеклах, однозначно свидетельствует об отсутствии в их структуре ионов титана в низшей степени окисления. Наличие ионов Ce^{3+} в структуре Се-Ti-содержащих стекол методом ЭПР не выявлено вследствие того, что их сигнал может наблюдаться только при сверхнизких температурах. Однако присутствие ионов Ce^{3+} в структуре этих стекол установлено спектрами фотолуминесценции и РФЭС.

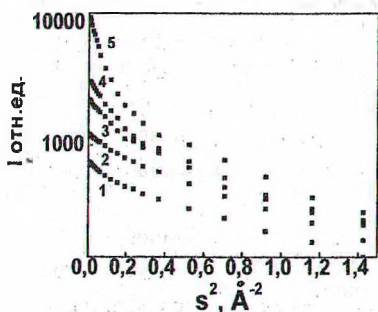


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности РМУ от квадрата угла рассеяния для Се-Ti-содержащих стекол (1,5 % CeO_2): 2,0 (1); 7,0 (2); 12,0(3); 15,0 (4); 25,0 (5) % TiO_2

Результатами спектроскопических исследований установлено, что оптические свойства Се-Ti-содержащих стекол определяются совместным присутствием ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} и Ti^{4+} и значительно отличаются от оптических свойств стекол, содержащих только оксиды CeO_2 или TiO_2 . Показано, что особенности оптических свойств таких стекол обусловлены образованием центров окраски, включающих ионы церия и титана. Исследована природа центров окраски Се-Ti-содержащих стекол. Показано, что окрашивание последних обусловлено формированием в матрице стекла Се-Ti-содержащих кластеров. Исследованием стекол методом малоуглового рассеяния

рентгеновского излучения подтверждено наличие наноразмерных неоднородностей в структуре Ce-Ti-содержащих стекол (рисунок 5). Размеры этих неоднородностей, вычисленные с использованием уравнения Гинье в зависимости от концентрации CeO_2 и TiO_2 , составляют от 0,5 до 1,8 нм.

Полученные результаты позволяют утверждать, что при окрашивании стекол оксидами церия и титана формируются центры окраски переменного состава. Такие центры представляют собой церийтитаносодержащие кластеры, состав и размеры которых зависят от соотношения $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$.

Пятая глава посвящена разработке технологии и перспективам применения разработанных Ce-Ti-содержащих стекол. Изучение оптических, колориметрических и физико-технических свойств стекол показало, что введение CeO_2 и TiO_2 в матрицу стекла обеспечивает термостабильное окрашивание с необходимыми колориметрическими характеристиками при требуемом уровне физико-технических свойств. При этом ионы церия и титана формируют центры окраски переменного состава, что является эффективным средством обеспечения требуемых цветовых характеристик. Показано, что стекла, содержащие 5 % CeO_2 и 15 % TiO_2 , являются перспективным материалом для изготовления колб автомобильных ламп авто-желтого цвета. Предложена функциональная схема получения окрашенных колб автомобильных ламп применительно к технологическим процессам ОАО «Брестский электроламповый завод» и установленному там оборудованию. Проведен сопоставительный анализ оптических характеристик разработанного состава и одного из известных цветного светотехнического стекла, окрашенного соединениями MoO_3 и S. Показано, что разработанные стекла обеспечивают необходимые колориметрические характеристики, не превышают стоимость импортных аналогов и обладают более высокой термостабильностью в сравнении со стеклами, окрашенными сульфидами и селенидами тяжелых металлов. Результаты испытаний свойств Ce-Ti-содержащих стекол на ОАО «Брестский электроламповый завод» подтвердили их термостабильность и соответствие колориметрических характеристик заданным, что позволило рекомендовать разработанные стекла для изготовления окрашенных колб автомобильных ламп.

Стекла, характеризующиеся резким краем оптического поглощения в УФ области спектра и высоким коэффициентом светопропускания в видимой области спектра, рекомендованы для изготовления оптических светофильтров, отсекающих УФ область. Проведено сравнение спектрального пропускания в интервале длин волн 200–800 нм разработанных стекол и их аналога, используемого для изготовления светофильтров, отсекающих УФ область. Показано, что предлагаемые стекла непрозрачны в УФ области спектра в диапазоне длин волн 200–400 нм и обладают высокой прозрачностью в видимой области спектра до 800 нм. Предложена функциональная схема получения светофильтров,

отрезающих УФ область. Возможность использования разработанных стекол в качестве светофильтров, отсекающих УФ область спектра, для оптоэлектроники и лазерной техники подтверждена справкой НИИ оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета (г. Минск).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден выбор оксидов церия и титана для получения окрашенных стекол светотехнического назначения на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, обеспечивающих заданные колориметрические характеристики, отвечающие требованиям МКС по координатам цветности и высокую термостабильность последних как при синтезе стекол, так и при последующей термообработке изделий [1, 8–9, 12, 19, 24].

2. Установлены закономерности изменения оптических и колориметрических характеристик стекол от концентрации оксидов церия и титана, особенностью которых является наличие четко выраженного края поглощения на границе УФ и видимой областях спектра, обуславливающего желтую и оранжевую окраску стекол. Доказано, что оптическое поглощение Ce-Ti-содержащих стекол определяется не совокупностью вкладов отдельных ионов церия и титана, а формированием новой фазы (центров окраски) переменного состава, стабилизированной в матрице стекла [2–5, 10, 18–19].

3. Установлены закономерности изменения физико-технических свойств стекол от содержания оксидов церия и титана. Показано, что часть ионов титана принимает участие в формировании структурной сетки Ce-Ti-содержащих стекол, выступая преимущественно в анионной форме в виде групп $[\text{TiO}_4]$. При концентрации TiO_2 15 % и более происходит изменение координационного состояния ионов титана, что приводит к накоплению групп $[\text{TiO}_6]$ и появлению перегибов на кривых зависимости физико-технических свойств стекол от их состава [1, 2, 8–9, 12, 15, 20].

4. Получены новые экспериментальные результаты, подтверждающие формирование в матрице стекла центров окраски, о чем свидетельствует появление полос люминесценции с максимумом при 600–650 нм, характерных только для образующихся церийтитансодержащих кластеров, размеры которых в зависимости от концентрации оксидов церия и титана варьируются в диапазоне от 0,5 до 1,8 нм [3–7, 10–11, 13–14, 16–23].

5. Установлено, что валентные состояния ионов церия и титана в стеклян-ной матрице характеризуются присутствием ионов церия в двух валентных со-

стояниях — Ce^{4+} и Ce^{4+} с преобладающей концентрацией ионов Ce^{4+} , и ионов титана только в виде Ti^{4+} , что подтверждено комплексным методом исследования $Ce-Ti$ -содержащих стекол, включающим фотолюминесценцию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, ИК спектроскопию и ЭПР [2–6, 10–11, 16, 20].

6. Установлено оптимальное содержание оксидов церия и титана для получения стекол светотехнического назначения с требуемыми оптическими и колориметрическими характеристиками, а также заданным комплексом физико-технических свойств. Разработаны новые составы $Ce-Ti$ -содержащих стекол светотехнического назначения, новизна которых подтверждена патентом Республики Беларусь. Разработанные стекла рекомендованы для изготовления окрашенных колб автомобильных ламп и светофильтров, отсекающих УФ область спектра [8–9, 19, 24].

Рекомендации по практическому использованию

Введение оксидов церия и титана в силикатные стекла системы $Na_2O-K_2O-Li_2O-MgO-CaO-SrO-BaO-Al_2O_3-SiO_2$ позволило получить окрашенные стекла с резким краем оптического поглощения в УФ области и избирательным поглощением в видимой области спектра, что делает перспективным их применение для изготовления изделий светотехнического назначения.

Возможность изменения спектрального положения полосы поглощения $Ce-Ti$ -содержащих стекол за счет варьирования соотношения оксидов CeO_2/TiO_2 при сохранении требуемых физико-технических характеристик позволяет синтезировать стекла авто-желтого цвета, которые рекомендованы для производства колб автомобильных ламп.

Стекла, обладающие резким краем оптического поглощения в УФ области спектра (с крутизной нарастания оптической плотности $2,5-3,5 \text{ nm}^{-1}$) и высоким коэффициентом пропускания в видимой области спектра рекомендованы для изготовления оптических светофильтров, отсекающих УФ область спектра.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах и сборниках трудов конференций

1. Бобкова, Н.М. Исследование цветовых характеристик окрашенных электроламповых стекол / Н.М. Бобкова, А.В. Тарасевич, Е.Е. Трусова // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганических веществ и материалов, Минск, 2006. – Вып. XIV. – С. 88–90.
2. Трусова, Е.Е. Формирование красящих комплексов в стеклах, окрашенных оксидами церия и титана / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Н.И. Горбачук // Стекло и керамика. – 2007. – № 10. – С. 13–15.
3. Трусова, Е.Е. Оптические свойства Ce–Ti–содержащих силикатных стекол / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Г.К. Глушонок // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 2. – С. 211–217.
4. Трусова, Е.Е. Природа центров окраски силикатных стекол при введении добавок оксидов церия и титана / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, Е.А. Тявловская // Стекло и керамика. – 2009. – № 7. – С. 9–13.
5. Трусова, Е.Е. Хромофорные комплексы в силикатных стеклах, окрашенных оксидами церия и титана / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин // Свиридовские чтения: сб. ст. / редкол.: Т.Н. Воробьева [и др.]. – Минск: БГУ, 2008. – С. 60–66.
6. Трусова, Е.Е. Спектрально-люминесцентные свойства силикатных стекол, допированных оксидами церия и титана / Е.Е. Трусова // Молодежь в науке – 2007: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». В 4 ч. Ч.3. Сер. хим. наук. / редкол.: Н.П. Круцько [и др.]. – Минск: Беларус. Наука, 2008. – С. 317–321.
7. Trusova, E.E. Sxas study of the Ce-Ti-doped silicate glasses / E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin, V.V. Golubkov // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Nanomeeting – 2009, Minsk, 26–29 May 2009 y. / V.E. Borisenko [et al.] eds. – Word Scientific, 2009. – P. 345–348.

Материалы конференций

8. Трусова, Е.Е. Новые составы окрашенных стекол для автомобильных ламп // Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 19–20 апреля 2007 г. / Белорусско-Российский ун-т; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 167–168.
9. Трусова, Е.Е. Электротехническое стекло янтарного цвета / Е.Е. Трусова // Инженерно-педагогическое образование в XXI веке: материалы III Республиканской науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов БНТУ, Минск, 26–27 апреля 2007 г. / Белорусский национальный технический ун-т; редкол.: С.А. Иващенко [и др.]. – Минск, 2007. – С. 350–353.

10. Трусова, Е.Е. Оптические свойства силикатных стекол, содержащих оксиды церия и титана / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин // Оптика неоднородных структур – 2007: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Могилев, 2–3 октября 2007 г. / Могилевский гос. ун-т им. А.А. Кулешова. – Могилев, 2007. – С. 114–117.

11. Гурин, В.С. Формирование и оптические свойства наноструктур Се–Ti–O в силикатных стеклах / В.С. Гурин, Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь–Россия–Украина (НАНО–2008): материалы первой Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апреля 2008 г. / редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. наука, 2008. – С. 570.

12. Трусова, Е.Е. Новое направление в области получения окрашенных стекол электротехнического назначения / Е.Е. Трусова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы IX Всероссийской научно-практич. конф. студентов и аспирантов, Томск, 14–16 мая 2008 г. / Томский политех. у-т. – Томск, 2008. – С. 91–92.

13. Трусова, Е.Е. Взаимодействие оксидов церия и титана в стеклообразующих расплавах / Е.Е. Трусова // Ломоносов–2007: материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 11–14 апреля 2007 г. / Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – М.: Издательский центр Факультета журналистики МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007 – С. 278.

14. Трусова, Е.Е. Особенности химического взаимодействия в системе $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ / Е.Е. Трусова // Ломоносов–2008: материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 8–11 апреля 2008 г. / Московский гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва: Издательский центр Факультета журналистики МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008 – С. 417.

Тезисы докладов

15. Трусова, Е.Е. Структурное состояние оксида титана в стеклообразующих расплавах, содержащих CeO_2 / Е.Е. Трусова // Шестидесятая науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов: тез. докл. конф., Ярославль, 25 апреля 2007 г. / Ярославский гос. техн. ун-т; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2007. – С. 343.

16. Trusova, E.E. A study of chromophore complexes in the silicate glasses doped with ceria and titania / E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin // Sviridov Reading 2008: book of abstracts 4-th International conference on chemistry and chemical education, Minsk, 8–10 april 2008 y. / edit.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk: Krasico-Print, 2008– P. 20.

17. Трусова, Е.Е. Особенности взаимодействия CeO_2 и TiO_2 в матрице силикатного стекла / Е.Е. Трусова // I Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии: тез. докл.

1331 ар
17



конф., Киев, 23–25 апреля 2008 г. / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 155.

18. Trusova, E.E. Optical features of Ce-Ti-codoped silicate glasses / E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin // Remat 2008: abstract the first International conference on rare earth materials, Karpacz (Poland), 21–26 September 2008 y. / Institute of Low Temperature and Structure Research; edit.: P. Gluchowski [et al.]. – Karpacz, 2008. – P. 027.

19. Трусова, Е.Е. Синтез и исследование силикатных стекол, окрашенных оксидами церия и титана / Е.Е. Трусова // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. конф. IV Гомельской региональной конференции молодых ученых, Гомель, 23–24 сентября 2008 г. / ИММС НАНА Беларуси. – Гомель, 2008. – С. 94–96.

20. Трусова, Е.Е. Оксидные наноструктуры в окрашенных стеклах для сигнальных автомобильных ламп / Е.Е. Трусова // Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий: тез. докл., Москва, 2–3 декабря 2008 г. – Москва, 2008. – С. 381–383.

21. Трусова, Е.Е. Взаимодействие оксидов церия и титана в наноструктурированных конденсированных средах / Е.Е. Трусова // V Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых: тез. докл. конф., Санкт-Петербург, 15–18 апреля 2008 г. / Санкт-Петербургский гос.ун-т информационных технологий механики и оптики. – СПб, 2008. – С. 195–196.

22. Gurin, V.S. Cerium-titanium oxide nanostructures within glass matrix / V.S. Gurin, E.E. Trusova, N.M. Bobkova // E-MRS 2009 Spring Meeting Strasbourg, France, 8–12 June 2008 // Congress Center – Strasbourg, 2009. – № p2 16. – [electronic resource]. – Mode of access: http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com_abstract&task=view&id=65&day=2009-06-09&year=2009&itemid=92. – date of access: 09.06.2009.

23. Трусова, Е.Е. Формирование наноструктур в Ce-Ti-содержащих стеклах и их оптические свойства / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, В.В. Голубков // Химия поверхности и нанотехнология: тез. докл. конф. IV Всероссийской конференции (с международным участием), Санкт-Петербург – Хилово, 28 сентября – 4 октября 2009 г. / Санкт-Петербургский гос. технол. ун-т. – СПб, 2009. – С. 354–355.

Патенты Республики Беларусь

24. Светотехническое стекло: пат. 12095 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 03 С 4/00, С 03 С 3/076. / Н.М. Бобкова, Е.Е. Трусова; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а20080135; заявл. 02.08.2007; опубл. 30.06.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 88.

конф., Киев, 23–25 апреля 2008 г. / Национальный техн. ун-т Украины; редкол.: А.В. Гайдай [и др.]. – Киев, 2008. – С. 155.

18. Trusova, E.E. Optical features of Ce-Ti-codoped silicate glasses / E.E. Trusova, N.M. Bobkova, V.S. Gurin // Remat 2008: abstract the first International conference on rare earth materials, Karpacz (Poland), 21–26 September 2008 y. / Institute of Low Temperature and Structure Research; edit.: P. Gluchowski [et al.]. – Karpacz, 2008. – P. 027.

19. Трусова, Е.Е. Синтез и исследование силикатных стекол, окрашенных оксидами церия и титана / Е.Е. Трусова // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. конф. IV Гомельской региональной конференции молодых ученых, Гомель, 23–24 сентября 2008 г. / ИММС НАНА Беларуси. – Гомель, 2008. – С. 94–96.

20. Трусова, Е.Е. Оксидные наноструктуры в окрашенных стеклах для сигнальных автомобильных ламп / Е.Е. Трусова // Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий: тез. докл., Москва, 2–3 декабря 2008 г. – Москва, 2008. – С. 381–383.

21. Трусова, Е.Е. Взаимодействие оксидов церия и титана в наноструктурированных конденсированных средах / Е.Е. Трусова // V Всероссийская межвузовская конференция молодых ученых: тез. докл. конф., Санкт-Петербург, 15–18 апреля 2008 г. / Санкт-Петербургский гос. ун-т информационных технологий механики и оптики. – СПб, 2008. – С. 195–196.

22. Gurin, V.S. Cerium-titanium oxide nanostructures within glass matrix / V.S. Gurin, E.E. Trusova, N.M. Bobkova // E-MRS 2009 Spring Meeting Strasbourg, France, 8–12 June 2008 // Congress Center – Strasbourg, 2009. – № p2 16.– [electronic resource]. – Mode of access: http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com_abstract&task=view&id=65&day=2009-06-09&year=2009&itemid=92. – date of access: 09.06.2009.

23. Трусова, Е.Е. Формирование наноструктур в Ce-Ti-содержащих стеклах и их оптические свойства / Е.Е. Трусова, Н.М. Бобкова, В.С. Гурин, В.В. Голубков // Химия поверхности и нанотехнология: тез. докл. конф. IV Всероссийской конференции (с международным участием), Санкт-Петербург – Хилово, 28 сентября – 4 октября 2009 г. / Санкт-Петербургский гос. технол. ун-т. – СПб, 2009. – С. 354–355.

Патенты Республики Беларусь

24. Светотехническое стекло: пат. 12095 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 03 С 4/00, С 03 С 3/076. / Н.М. Бобкова, Е.Е. Трусова; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а20080135; заявл. 02.08.2007; опубл. 30.06.09 // Афiцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 88.

РЭЗІЮМЭ

Трусавя Кацярына Яўгеньеўна

Шкло святлотэхнічнага прызначэння, афарбаванае аксідамі цэрыю і тытану

Ключавыя словы: каляровае шкло, аксід цэрыю, аксід тытану, цэнтры афарбоўкі, структура, аптычная спектраскапія, фоталюмінісцэнцыя, электронны парамагнітны рэзананс, малавуглавое рассеянне, колбы аўтамабільных лямпаў, святлафільтры.

Мэта работа: распрацаваць новыя саставы шкла, афарбаванага аксідамі цэрыю і тытану, якія забяспечваюць неабходныя аптычныя характарыстыкі ў спалучэнні з комплексам зададзеных фізика-тэхнічных уласцівасцяў, і даследаваць прыроду афарбоўкі, валентны стан іонаў цэрыю і тытану ў шкле і структуру сфарміраваных цэнтраў афарбоўкі.

Метады даследавання: аптычная спектраскапія; дыферэнцыяльны тэрмічны аналіз; вызначэнне тэмпературы пачатку размякчэння, ТКЛР, тэрмастойкасці і ўдзельнага электрычнага супраціўлення; фоталюмінісцэнцыя; рэнтгенаўская фотэлектронная спектраскапія; інфрачырвоная спектраскапія; электронны парамагнітны рэзананс; рэнтгенафазавы аналіз; малавуглавое рассеянне рэнтгенаўскага выпраменьвання.

Устаноўлена, што ўвядзенне аксідаў цэрыю і тытану ў сілікатнае шкло дазваляе атрымаць афарбаванае шкло святлотэхнічнага прызначэння, якое забяспечвае зададзеныя каларыметрычныя характарыстыкі, якія адпавядаюць патрабаванням МКС па каардынатах каляровасці, і высокую тэрмастабільнасць апошніх як пры сінтэзе шкла, так і пры наступнай тэрмаапрацоўцы. Вызначаны ўплыў аксідаў цэрыю і тытану на спектральна-люмінісцэнтныя ўласцівасці шкла. Пашыраны звесткі пра валентны і структурны стан іонаў цэрыю і тытану, што дазволіла вызначыць прыроду цэнтраў афарбоўкі нанаметровага дыяпазону, якія фарміруюцца ў матрыцы шкла і абумоўленыя прысутнасцю ў структуры шкла іонаў Ce^{3+} , Ce^{4+} і Ti^{4+} . Устаноўлена аптымальнае ўтрыманне фарбавальных аксідаў цэрыю і тытану для атрымання шкла святлотэхнічнага прызначэння з патрэбнымі каларыметрычнымі характарыстыкамі і зададзеным комплексам фізика-тэхнічных уласцівасцяў. Распрацаваны састаў афарбаванага святлотэхнічнага шкла для вытворчасці аўтамабільных лямпаў і святлафільтраў, якія адразаюць УФ вобласць спектра.

Галія выкарастання: оптаэлектронная прамысловасць, аптычнае матэрыялазнаўства, машынабудаванне.

РЕЗЮМЕ

Трусова Екатерина Евгеньевна

Стекла светотехнического назначения, окрашенные оксидами церия и титана

Ключевые слова: цветное стекло, оксид церия, оксид титана, центры окраски, структура, оптическая спектроскопия, фотолюминесценция, электронный парамагнитный резонанс, малоугловое рассеяние, колбы автомобильных ламп, светофильтры.

Цель работы: разработать новые составы цветных стекол, окрашенных оксидами церия титана, обеспечивающие требуемые оптические характеристики в сочетании с комплексом заданных физико-технических свойств и установить природу окрашивания, валентное состояние ионов церия и титана в стекле и структуру формирующихся центров окраски.

Методы исследования: оптическая спектроскопия; дифференциальный термический анализ; определение температуры начала размягчения, ТКЛР, термостойкости, удельного электрического сопротивления, фотолюминесценция; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; инфракрасная спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс; рентгенофазовый анализ; малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.

Установлено, что введение оксидов церия и титана в силикатные стекла позволяет получить окрашенные стекла светотехнического назначения, обеспечивающие заданные колориметрические характеристики, отвечающие требованиям МКС по координатам цветности и высокую термостабильность последних как при синтезе стекол, так и при их последующей термообработке. Установлено влияние оксидов церия и титана на спектрально-люминесцентные свойства стекол. Расширены сведения о валентном и структурном состоянии ионов церия и титана, что позволило установить природу формирующихся в матрице стекла центров окраски нанометрового диапазона, обусловленных присутствием в структуре стекла ионов Ce^{3+} , Ce^{4+} и Ti^{4+} . Определено оптимальное содержание красящих оксидов для получения стекол светотехнического назначения с требуемыми колориметрическими характеристиками и заданным комплексом физико-технических свойств. Разработаны составы окрашенных светотехнических стекол для изготовления автомобильных ламп и светофильтров, отсекающих УФ область спектра

Область применения: оптоэлектронная промышленность, оптическое материаловедение, машиностроение.

SUMMARY

Trusova Ekaterina Evgenievna

Light glasses colored by cerium and titanium oxides

Keywords: colored glass, cerium oxide, titanium oxide, color centers, structure, optical spectroscopy, photoluminescence, electron paramagnetic resonance, small-angle X-ray scattering, automobile lamp, light filter.

The aim of the work is to develop new compositions of the light glasses colored by cerium and titanium oxides providing required optical features together with a set of specified physico-technical properties and to acquire new information on the nature of coloration, valent states of cerium and titanium and structure of color centers formed in the Ce-Ti-doped glasses.

Research methods: optical spectroscopy; differential thermal analysis, determination of the glass-softening point, thermal expansion coefficient, thermal stability, specific electroresistivity, photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance; X-ray phase analysis; small-angle X-ray scattering.

It was established that incorporation of cerium and titanium oxides into silicate glasses makes it possible to produce the colored light glasses providing the specified color-certified coordinates (CIE) and the high thermal stability of glass properties under their synthesis and subsequent thermal processing. The effects of cerium and titanium oxides upon spectral and luminescent properties of the glasses were established. Knowledge on valent and structure state of cerium and titanium ions was extended that made it possible to establish the nature of color centers of the nanometer size range within the glass matrix and the conditions of occurrence of Ce^{3+} , Ce^{4+} и Ti^{4+} ions in the glasses. The optimal ratio of the coloring oxides was determined for the light glasses with specified color features and physico-technical properties. The composition of the light colored glasses for fabrication of automobile lamps and UV-cutting filters was elaborated.

Application areas: optoelectronic manufacturing, optical materials science, machine building.

Научное издание

Трусова Екатерина Евгеньевна

**СТЕКЛА СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ОКРАШЕННЫЕ
ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Ответственный за выпуск Е.Е. Трусова

Подписано в печать 09.02.2010. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,4.

Тираж 60 экз. Заказ 32.

Отпечатано в Центре редакционно-издательских и полиграфических технологий
учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова 13а.

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.