

Авт.
Н-63

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

НИКОНОВ Юрий Петрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ОКРАШИВАЮЩИХ ЦЕНТРОВ
В СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ, СЕЛЕН И КАДМИЙ

(02.00.04 - физическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в лаборатории структурных исследований неорганических материалов Обнинского научно-производственного объединения "Технология".

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
БРЕХОВСКИХ С.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
ДЖУРИНСКИЙ Б.Ф.,

доктор химических наук, профессор
КАРАПЕТЯН Г.О.

Ведущее предприятие: ЛТИ им. Ленсовета (кафедра стекла
и ситаллов).

Защита диссертации состоится 17 декабря 1980 года в 10 часов на заседании Специализированного Совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан "11 ноября" 1980 года.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Москва, В - 71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Специализированного
Совета

кандидат химических наук

Иванова

И.Ф.Аленчикова

Актуальность проблемы. Исследование сульфоселенокадмиевых стекол (селеновых рубинов) проведено по инициативе технологической лаборатории научно-производственного объединения "Технология" и продиктовано практической необходимостью создания красных светофильтров с заданными свето-техническими характеристиками, удовлетворяющими современным требованиям авиационной промышленности.

С другой стороны, накопленный в последние годы обширный экспериментальный материал не укладывается в рамки современных взглядов на окраску данных стекол. Прежде всего, это относится к двойственности самой теории окраски селеновых рубинов, которая связывает окраску стекол как с фундаментальным поглощением света на частицах твердых растворов CdS_xSe_{1-x} , так и с рассеянием на частицах, находящихся в молекулярно-дисперсном состоянии. Важным является вопрос о границах спектрального пропускания данных стекол. Эти границы, составляющие 405 и 730нм, повидимому, нельзя объяснить оптическими свойствами лишь частиц CdS_xSe_{1-x} , поскольку у CdS , ответственного за коротковолновую границу спектра, положение края полосы поглощения лежит около 500нм, таким образом, не ясно поглощение в области 400 - 500нм.

И, наконец, имеются сведения о получении красных стекол, содержащих Cd и Se , и имеющих спектральные свойства, аналогичные стеклам с Cd , Se и S . Вопрос о природе окраски и технологических условиях изготовления таких стекол в настоящее время остается не выясненным. Промышленное производство стекол без использования красителя CdS является актуальной проблемой, решение которой позволит сократить потребление дорогого и дефицитного CdS .

Цель работы состояла в систематическом исследовании природы окрашивающих центров в стеклах с различными комбинациями красителей CdS , $CdCO_3$, Se и S с применением специально разработанных методов физико-химического анализа. Ставилась задача

определить фазовый состав окрашивающих частиц, их распределение по составам и влияние на спектральные свойства стекол; изучить кинетику образования и развития центров окраски, влияние соотношения вводимых красителей и режимов термообработки стекол на образование определенных составов окрашивающих центров, влияние химического состава стекла на его микрогетерогенную структуру и роль последней в образовании центров окраски.

Кроме того, в задачу исследования включалась разработка, на основе проведенных исследований, рекомендаций по синтезу красного стекла, окрашенного без использования красителя CdS

Научная новизна. Впервые установлено, что введение в состав шихты цинково-щелочно-силикатных стекол красителей CdS , $CdCO_3$, Se и S приводит к образованию в стеклах кроме CdS_xSe_{1-x} , кристаллических частиц из полупроводниковых соединений типа $A^{\bar{u}}B^{\bar{v}}$: ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$. В соответствии с этим в стеклах с добавками CdS окрашивающими центрами являются частицы $Zn_xCd_{1-x}S$; в стеклах с добавками $CdCO_3$ и Se окрашивающими центрами являются частицы $Zn_xCd_{1-x}Se$; в стеклах с добавками CdS , $CdCO_3$ и Se образуются окрашивающие частицы CdS_xSe_{1-x} и $Zn_xCd_{1-x}Se$.

Получено аналитическое выражение для коротковолнового края полосы пропускания стекол, позволяющее по экспериментальным кривым пропускания $\tau(\lambda)$ определять состав и распределение центров окраски. Показано, что распределение окрашивающих частиц по составам подчиняется статистическому закону с куполообразным характером плотности распределения $f(\lambda)$.

Установлено, что на всех стадиях термообработки окраска стекол связана с фундаментальным поглощением в кристаллических частицах и определяется соотношением соединений $A^{\bar{u}}B^{\bar{v}}$ в твердых растворах, а также распределением частиц в стекле по составам.

Показано, что микрогетерогенная структура стекла является одним

из условий формирования окрашивающих частиц, которые образуются в фазах стекла, обогащенных окислами щелочных металлов, и на имеющихся в стекле неоднородностях не ликвационного типа.

Впервые экспериментально и теоретически обоснованы условия получения качественных красных стекол без добавок красителя *CdS*. Установлено, что в этом случае количество вводимого в шихту кадмия должно быть меньше количества вводимого селена.

Практическая ценность. На основе проведенных исследований разработан новый состав красного стекла без использования красителя *CdS*. Изделия из стекла внедрены в производство. Разработанные методики электронографического анализа и анализа кривых спектрального пропускания стекол позволяют определять состав и распределение центров окраски и тем самым целенаправленно корректировать состав красителей при синтезе для получения стекол с заданными спектральными характеристиками. Сведения по влиянию микрогетерогенной структуры стекол могут быть использованы при оптимизации количества вводимого красителя при синтезе стекол. Для этих же целей могут быть использованы результаты исследований влияния термообработки и соотношения красителей на спектральные характеристики стекол.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 печатных работы (статьи в физико-химических журналах, тезисы доклада на симпозиуме и авторское свидетельство на изобретение).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Всесоюзном симпозиуме по оптическим и спектральным свойствам стекол (г. Рига, 1977г.), на семинаре молодых ученых и специалистов ОНПО "Технология" (г. Обнинск, 1978г.), использованы при синтезе нового промышленного красного стекла.

Объем работы. Диссертационная работа изложена на 187 страницах, состоит из введения, III глав, выводов, списка литературы

(76 ссылок), содержит 13 таблиц и 47 рисунков, объединяющих 127 электронных микрофотографий и 36 графика.

Содержание работы

Раздел первый представляет собой литературный обзор материалов, содержащих сведения об окраске сульфоселенокадмиевых стекол. В первой главе раздела рассматриваются литературные данные о природе окрашивающих центров стекол, содержащих S, Se, Cd, и методах анализа, подтверждающих те или иные концепции различных авторов по этому вопросу. Вторая глава содержит материалы о влиянии термообработки (наводки) и количественного соотношения вводимых красителей на спектральные свойства стекол с различными красителями, о стабильности окраски стекол. В третьей главе приводятся литературные данные о влиянии химического состава стекол на образование окраски. Заканчивается раздел выводами.

Во втором разделе представлен основной экспериментальный материал диссертации.

Глава четвертая содержит анализ и критический разбор литературных данных, по результатам которого сделаны выводы об основных направлениях исследования и необходимых методах физико-химического анализа, привлекаемых для этой цели.

Глава пятая посвящена разработке методик исследования для различных методов анализа. В качестве основных в работе использованы методы электронографии, электронной микроскопии и оптической спектроскопии.

Электронно-микроскопический анализ проводили с использованием электронных микроскопов УЭМБ-ЮСВ и "Tesla BS -242E". При исследовании микроструктуры стекол применяли метод угольно-платиновых реплик, полученных, главным образом, термическим распылением угля и платины в термораспылительном посту ТНП-1 и, в отдельных случаях, катодным распылением тех же материалов в ионно -

точечном распылителе ИТР. Предварительное выявление микроструктуры стекол проводили химическим травлением (в 2% растворе HF) и ионным травлением на установке ВУП - I, где в качестве рабочего газа использовали аргон.

Электроннографический метод привлекали для определения фазового состава кристаллических частиц, извлеченных из стекол. Извлечение частиц проводили путем частичного растворения стекол в 5% растворе HF. Расчет электронограмм осуществляли по общепринятым формулам расчета кольцевых электронограмм. Фазовый состав твердых растворов определяли с помощью номограмм по экспериментальным значениям межплоскостных расстояний d_{hkc} .

Спектры пропускания записывали на спектрофотометре СФ-8. При анализе спектров пропускания в качестве основного наблюдаемого параметра брали значения $\lambda_{\text{мод}}$, соответствующие положению края полосы поглощения для частиц, имеющих наиболее вероятный (модальный) состав в их статистическом распределении. Теоретическое обоснование метода изложено в главе 8.

Распределение окрашивающих центров по составам анализировали по функции распределения $f(\lambda)$, рассчитанной по кривым спектрального пропускания системы окрашивающих частиц. Последние рассчитывали по спектрам пропускания окрашенных стекол и стекол, изготовленных без красителей. Фазовый состав твердых растворов определяли по номограммам, построенным по литературным значениям λ_{2p} для полупроводниковых соединений типа $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ и значениям $\lambda_{\text{мод}}$, определенным из спектров пропускания стекол. Полученные значения сравнивали с результатами определения фазового состава частиц электроннографическим методом.

Шестая глава содержит сведения по методике синтеза стекол, шихтовым материалам и составам исследованных стекол.

Варку опытных составов стекол производили в кварцевых тиглях

емкостью 4 литра в тигельной печи, отапливаемой природным газом. Применяемый для варки шихтовой материал отвечал требованиям, предъявляемым к сырью для оптического стекловарения.

Были исследованы стекла системы $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZnO$. Сверх 100% в шихту вводили красители CdS , $CdCO_3$, Se и S в различных комбинациях и весовых соотношениях.

Кроме того, были синтезированы стекла с заменой Na_2O на Li_2O и K_2O , а также ZnO на CaO , MgO , BaO , SrO . Всего для исследований было синтезировано 61 стекло.

Наводку стекол проводили в муфельной электрической печи в интервале температур 400 - 750°C.

В седьмой главе изложены результаты исследования природы окрашивающих центров в стеклах системы $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZnO$, содержащих Cd , Se , S , и кинетики образования центров окраски.

В общем случае электронограммы с извлеченных из стекол частиц состояли из серии четких максимумов, характерных для структуры вюрцита. Расчет электронограмм, полученных с частиц из стекол, изготовленных с большими вариациями красителей, показал, что параметры кристаллических решеток частиц изменяются в значительных пределах. При этом, они широко перекрывают параметры решетки смешанных кристаллов CdS_xSe_{1-x} , обнаруженных ранее другими методами в аналогичных стеклах. Это указывало на то, что кроме CdS_xSe_{1-x} в сульфоселенокадмиевых стеклах присутствуют и другие частицы такой же кристаллической структуры.

С учетом наличия цинка, в стеклах возможно образование четырех систем твердых растворов, образующих непрерывный ряд: $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, CdS_xSe_{1-x} и ZnS_xSe_{1-x} . Однако, одновременное присутствие в стеклах всех красителей затрудняло идентификацию кристаллических частиц. Поэтому были исследованы системы стекол, содержащие различные парные комбинации красителей с Cd , Se и S

В стеклах с Se и S электронно-микроскопическим методом обнаружены области неоднородностей ликвационного типа размерами 0,1 - 0,3 мкм и кристаллические частицы размерами до 0,03 мкм. Электронографическим анализом установлено, что значения межплоскостных расстояний d_{hke} кристаллической решетки частиц лежат в промежутке значений d_{hke} для ZnS и $ZnSe$. Частицы были идентифицированы как твердые растворы ZnS_xSe_{1-x} . Стекла имели слабый желтый оттенок.

Стекла с Cd и S. После наводки окраска стекол с различным содержанием красителей была от лимонного до желтого цвета с промежуточными тонами. Электронограммы от извлеченных частиц со всех стекол имели четкую систему дифракционных максимумов, что указывало на кристаллическую природу их структуры. Значения d_{hke} у исследованных частиц лежали между значениями d_{hke} для ZnS и CdS гексагональной модификации. Учитывая возможность образования в стеклах соединений ZnS и CdS , и их способность образовывать твердые растворы в любых пропорциях, частицы были идентифицированы как твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}S$. По номограммам был определен фазовый состав частиц.

С учетом данных электронно-микроскопического анализа проведено определение фазового состава твердых растворов по спектрам пропускания. Сравнение результатов электронографического и спектрального анализов показало их хорошее совпадение. Это свидетельствует о том, что частицы $Zn_xCd_{1-x}S$ являются окрашивающими для данных стекол. Изменение состава частиц приводит к изменению окраски стекол.

Стекла с Cd и Se. Стекла без серы были изготовлены с большими вариациями соотношений красителей Se и $CdCO_3$. После наводки окраска стекол была от желтого до темно-красного цвета. Извлеченные из стекол частицы имели кристаллическую при-

роду. Значения межплоскостных расстояний лежали между значениями d_{hke} для $ZnSe$ и $CdSe$, что позволило идентифицировать частицы как твердые растворы $Zn_xCd_{1-x}Se$. При этом наблюдали структуры как гексагональной, так и кубической модификации. Содержание $ZnSe$ в твердых растворах изменялось от 20% в темно-красном стекле до 85% в желтом. Состав частиц, определенный по спектрам пропускания стекол, оказался близким к результатам определения состава электронографическим методом, что указывает на ответственность частиц $Zn_xCd_{1-x}Se$ за окраску данных стекол. Как и в случае стекол с Cd и S совпадение результатов определения составов твердых растворов двумя независимыми методами подтверждает корректность разработанной методики анализа спектров пропускания.

Стекла с Cd , Se и S . Вопрос о составе окрашивающих центров в стеклах с одновременным присутствием Cd , Se и S решался конкретно для каждого стекла. Исследования показали, что состав центров окраски и конечная окраска стекол в значительной степени зависят от соблюдения технологических условий их изготовления. В ряде случаев лимонная окраска стекол не изменялась с наводкой. Состав частиц в стеклах соответствовал $Zn_xCd_{1-x}Se$ с незначительным содержанием $CdSe$. Неизменность окраски стекол при наводке связывалась с полной кристаллизацией $ZnSe$ в процессе остывания стекла. В одном из желтых стекол были обнаружены лишь частицы $Zn_xCd_{1-x}S$ и не обнаружено частиц с селеном, что связывалось с его выгоранием при варке.

У некоторых красных стекол электронографическим методом не удалось однозначно идентифицировать состав частиц. При построении функции распределения окрашивающих центров в этих стеклах наблюдались несколько максимумов, указывающих либо на присутствие нескольких независимых систем окрашивающих центров, в частности, из частиц $Zn_xCd_{1-x}Se$ и CdS_xSe_{1-x} , либо на образование более сложной системы центров окраски.

В большинстве красных стекол обнаружены частицы CdS_xSe_{1-x} . Их преимущественное образование связывается с большей близостью параметров кристаллических решеток $CdSe$ и CdS , чем у $CdSe$ и $ZnSe$.

Результаты исследования кинетики образования окрашивающих центров $\overset{ii}{AB}-\overset{ii}{AB}$ являются обобщением исследования большого количества стекол различного химического состава. Были использованы как специально синтезированные стекла, так и образцы, полученные из предыдущей практики технологической лаборатории. Основными наблюдаемыми параметрами были: размеры частиц, изменение концентрации частиц, степень упорядоченности их кристаллической структуры и распределение частиц по составам. Изменяемым параметром, кроме химического состава стекол, была температура наводки.

В исходных стеклах были обнаружены области, обогащенные красителем размерами порядка 0,1 мкм, представляющие собой кристаллические ядра, по составу близкие к CdS_xSe_{1-x} , окруженные оболочкой из красителя, находящегося в молекулярно-дисперсном состоянии. При интенсивном электронном облучении таких частиц, в электронном микроскопе наблюдается уменьшение их размеров, разрушение, напоминающее испарение. Кроме того, в стеклах обнаружена другая система частиц из областей меньших размеров такой же природы. При термообработке стекол наблюдался процесс кристаллизации фазы с красителем на имеющихся зародышах и образование новых областей, обогащенных красителем.

При низких температурах наводки (450-500°С) стекла начинают приобретать окраску. Электронограммы от частиц из таких стекол представляли собой систему размытых дифракционных максимумов, что указывало на неупорядоченность кристаллической структуры и на образование твердых растворов в значительной области составов. С повышением температуры до 550-600°С на электронограммах наблюдали разрешение новых максимумов, увеличение крутизны спектров пропускания и смещение точки перегиба нам них вниз, что указывает на упоря-

доченность кристаллической структуры, увеличение концентрации поглощающих частиц и локализацию их состава в более узкой области. При электронном облучении в данном случае еще заметно уменьшение размеров частиц. При температурах 600-700°C электронограммы имеют четкую систему максимумов, не наблюдается процесс испарения вещества при электронном облучении частиц, спектры пропускания имеют большую крутизну. Дальнейшее увеличение температуры наводки в основном не изменяет данные характеристики, что указывает на окончание процесса формирования окрашивающих частиц.

В восьмой главе рассмотрены теоретические аспекты поглощения света системой статистически распределенных частиц твердых растворов типа $A^{\bar{u}} B^{\bar{v}}$ - $A^{\bar{u}} B^{\bar{v}}$, приводится вывод аналитического выражения для коротковолнового края полосы спектрального пропускания стекол, окрашенных данными частицами и проводится анализ спектров пропускания ряда стекол с использованием полученных результатов.

Задача формулировалась следующим образом: по экспериментальным кривым спектрального пропускания стекол определить распределение окрашивающих частиц по составам. Постановка задачи была обусловлена необходимостью приведения к соответствию данных электронографического анализа, определяющего состав кристаллических частиц, и оптического спектрального, подтверждающего ответственность именно данных составов частиц за окраску стекол.

При выводе аналитического выражения для $\tau(\lambda)$ были сделаны следующие предположения:

1. Поглощающие центры являются независимыми частицами, т.е. взаимодействие света с одной частицей не влияет на другую;

2. Каждому составу частиц, являющихся прямыми соединениями типа $A^{\bar{u}} B^{\bar{v}}$ - $A^{\bar{u}} B^{\bar{v}}$, соответствует определенное значение края полосы поглощения λ_{2p} ;

3. Поглощение каждой частицей или группой частиц одного состава

можно аппроксимировать прямоугольной ступенькой, высота которой пропорциональна их количеству;

4. Поглощение света системой частиц подчиняется закону Бугера-Бера.

При этих предположениях были получены следующие выражения для коротковолнового края полосы пропускания $\tau(\lambda)$ и функции распределения окрашивающих частиц $f(\lambda)$:

$$\tau(\lambda) = \exp(-scd \int_{\lambda_0}^{\lambda} f(\lambda) d\lambda); \quad f(\lambda) = \frac{d \ln \tau(\lambda)}{d\lambda scd}, \quad (1)$$

$$scd = -\ln \tau(\lambda_0); \quad \lambda$$

где λ_0 и λ_n соответствуют минимальным и максимальным значениям λ_{zp} для имеющихся в стекле поглощающих частиц; S — эффективное сечение поглощения частицы; c — концентрация частиц; d — толщина образца стекла.

При графическом построении функции распределения частиц по составам в работе использовано выражение:

$$f_x(\lambda) = \frac{\ln \tau(\lambda_n) - \ln \tau(\lambda_{n+1})}{\ln \tau(\lambda_0)} \quad (2)$$

Из анализа (1) видно, что максимумы на кривой $f(\lambda)$, наивероятнейшие (модальные) значения составов частиц, будут при значениях λ_{mod} , соответствующих точкам перегиба на кривой $\tau(\lambda)$. Это позволяет определять значения λ_{mod} без построения функции распределения.

С учетом линейной зависимости значений λ_{zp} от состава твердых растворов типа $A^I B^{II}$, в работе были определены составы центров окраски по значениям λ_{mod} .

Учитывая свойства функции $f(\lambda)$, являющейся по отношению к $\tau(\lambda)$ плотностью распределения, в работе проанализированы распределения окрашивающих центров ряда стекол с различными красителями.

В стекле И4, изготовленном с добавками красителей CdS и $CdCO_3$, электронографическим методом обнаружены частицы $Zn_{x-1}Cd_{1-x}S$. Из рассчитанной по спектру пропускания данного стекла функции распределе-

ния окрашивающих частиц (рис. 1а) видно, что она имеет симметричный максимум при $\lambda_m = 430 \text{ нм}$. Максимальные концентрации имеют частицы со значениями λ_{2p} в области 400 - 450 нм, т.е. со значениями λ_{2p} для $Zn_x Cd_{1-x} S$. Фазовый состав частиц, определенный электронографическим методом и по значениям λ_{mod} , равнялся соответственно $0,5 ZnS \cdot 0,5 CdS$ и $0,46 ZnS \cdot 0,54 CdS$. Кроме главного, на кривой наблюдается ряд дополнительных максимумов, указывающих на образование других систем поглощающих частиц незначительной концентрации.

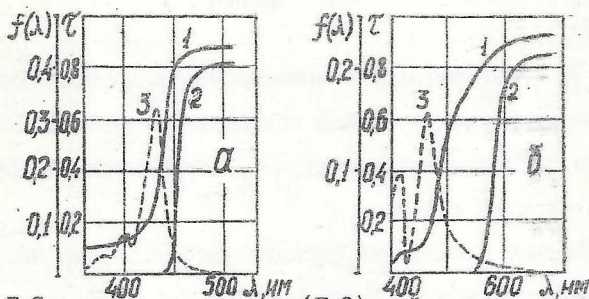


Рис. 1 Спектры пропускания (1, 2) и функции распределения центров окраски (3) для стекол 44 (а) и 46 (б).
1 - $d = 0,15 \text{ мм}$, 2 - $d = 3,0 \text{ мм}$.

В оранжевом стекле 46 с добавками Se и $CdCO_3$ электронографическим методом обнаружены частицы $ZnSe$, что не объясняло окраску стекла и спектр его пропускания при $d = 3,0 \text{ мм}$ (рис. 1б, кривая 2). При построении функции распределения (3) было установлено, что окрашивающие центры имеют несимметричный закон распределения в области 450-700 нм, т.е. в области существования составов $Zn_x Cd_{1-x} Se$ с $\lambda_{mod} = 475 \text{ нм}$. Оранжевая окраска стекла, как видно из рисунка, обусловлена составами частиц с $\lambda_{2p} > 550 \text{ нм}$. На кривой наблюдается также дополнительный максимум при $\lambda = 410 \text{ нм}$, который связывается с образованием частиц $ZnS_x Se_{1-x}$ за счет примесной серы.

Перераспределение составов окрашивающих центров при наводке проиллюстрировано на примере стекла 31, изготовленном с добавками Se , $CdCO_3$, CdS . На рис. 2а приведены спектры пропускания исхон-

ного (I) и термообработанных стекол при температуре 500°C (2) и 650°C (3). Цвет стекол при толщине 3мм был соответственно темно-бурым, красным и оранжевым. По общей симметрии расположения максимумов на кривой распределения (рис.2б) определено, что в стеклах присутствуют четыре системы поглощающих частиц, развивающихся с термообработкой по общему закону. С одной стороны, происходит сдвиг всех максимумов в коротковолновую область спектра и увеличение концентрации частиц с меньшими значениями λ_{cp} , с другой стороны, упорядоченность твердых растворов каждой из систем, выраженная в более четком разрешении максимумов. Окрашивающие центры в данном стекле образуют систему из соединений типа $A^i B^j$, в которой конкретный состав частиц, ответственных за окраску стекла, можно приписать как $CdS_x Se_{1-x}$ или $Zn_x Cd_{1-x} Se$, так и более сложной системе $Zn_x S_y Se_{1-y} - CdS_x Se_{1-x}$.

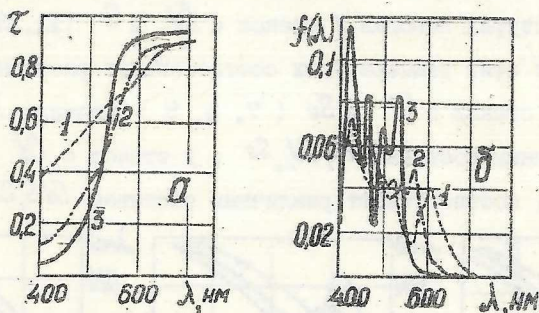


Рис.2 Спектры пропускания (а) и функции распределения центров окраски (б) для стекла 3I при различных температурах наводки: 1-исх., 2- 500°C, 3 - 650°C.

В девятой главе изложены результаты исследования спектральных свойств стекол в зависимости от состава и соотношения вводимых красителей, а также от температуры наводки.

Стекла различного химического состава наводили при температурах 450-700°C с интервалом 50°C и временем выдержки 30мин. Исследованы стекла с избытком и с недостатком кадмия (по синтезу) над

серой, селеном, серой и селеном. Установлено, что зависимость λ_{mod} от температуры наводки (рис. 3) для всех стекол, содержащих избыток кадмия над серой (15, 16, 17), селеном (6, 10, 11) имеет монотонный характер и стремится с увеличением температуры к определенным значениям λ_{mod} . Для стекол с Cd и S эти значения близки к 500 нм, т.е. к значениям края полосы поглощения CdS. У стекол с Cd и Se экстраполяция кривых определяет так же близкие значения $\lambda_{\text{mod}} \approx 720$ нм, т.е. значения края полосы поглощения CdSe. Для стекол с Cd, Se и S кривые (19, 20, 21) стремятся к различным значениям λ_{mod} , в зависимости от соотношения в стеклах Se и S: 570, 560 и 600 нм, т.е. к составам окрашивающих частиц $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

В случае недостатка кадмия над другими красителями, зависимость составов центров окраски от температуры имеет более сложную, но единую для всех стекол закономерность: наличие максимумов на кривых и монотонный спад, переходящий в стабильное состояние при высоких температурах наводки. У стекол с Cd и S (12, 13, 14) значения λ_{mod} при этих температурах соответствуют различным составам $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$; у стекол с Cd и Se (7, 8, 9) значения λ_{mod} соответствуют различным составам $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$; у стекол с Cd, Se и S значения λ_{mod} соответствуют различным составам $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$.

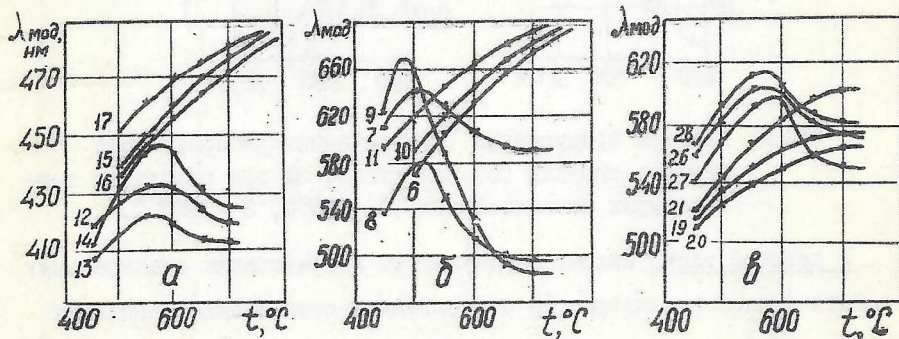
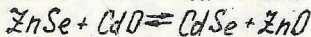
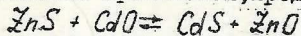


Рис. 3 Зависимость значений λ_{mod} от температуры наводки для стекол, содержащих Cd и S (а), Cd и Se (б), Cd, Se, S (в).

Для объяснения полученных результатов в работе привлечены реакции образования красителей, предложенные В.В.Варгиним:



В расплаве стекол реакции сдвинуты влево и практически вся сера и весь селен связаны с цинком. В закаленном стекле это состояние сохраняется. При этом, как показали электронографические исследования, в стеклах образуются кристаллические зародыши из соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}$. При наводке реакции сдвигаются вправо с образованием CdS и CdSe , и кристаллизацией их на имеющихся зародышах. В случае избытка кадмия, вся сера или весь селен будут связаны в соединениях CdS и CdSe , и при их кристаллизации на $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ (у стекол с Cd и S) или на $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ (у стекол с Cd и Se) произойдет значительное увеличение доли CdS или CdSe . Соответственно, состав частиц, а следовательно, и λ_{mod} , будут монотонно стремиться к значениям λ_{cp} для CdS или CdSe .

При недостатке кадмия, образование центров окраски на первом этапе, пока весь кадмий не свяжется с серой или селеном, повидимому, идет по прежней схеме (до максимумов на рис.3). Затем на образовавшихся частицах $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ или $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ начнет кристаллизоваться оставшийся в стекле ZnS или ZnSe . Это приведет к относительному увеличению содержания данных соединений в твердых растворах и к сдвигу значений λ_{mod} в коротковолновую область.

У стекол с Cd , Se и S спад кривых объясняется кристаллизацией ZnS и ZnSe на частицах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ с образованием сложных систем $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x} - \text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$, что так же приведет к сдвигу λ_{mod} в коротковолновую область.

Из приведенных результатов наиболее практически важным представляется зависимость λ_{mod} от температуры наводки и от соотношения красителей для стекол с Cd и Se . Из них следует, что красные стекла можно получить лишь при условии недостатка кадмия по отно-

шению к селену. В случае избытка кадмия, стекла будут иметь черный цвет.

Полученные результаты по стеклам с Cd , Se и S отражают известное деления селеновых рубинов по стабильности окраски на два класса и близки к результатам, полученным Н.И. Емельяновой. Результаты по стеклам с Cd и Se , а также с Cd и S получены впервые. Из анализа следует, что во всех стеклах, независимо от соотношения красителей, существует стабильное состояние центров окраски, не зависящее от температуры наводки. Нестабильность окраски стекол связана с незавершенностью процесса образования окрашивающих частиц.

В десятой главе рассматривается влияние химического состава стекла на его микрогетерогенную структуру и роль последней в образовании центров окраски. Выводы, полученные в данной главе, основаны на анализе электронно-микроскопических данных.

При исследовании влияния красящих добавок CdS , $CdCl_2$ и Se было установлено, что все они в той или иной мере изменяют исходную микроструктуру стекол. При этом, в стеклах, кроме основных областей химической неоднородности, связанных с раслаиванием основы, наблюдается образование областей, обогащенных красителем. В случае ликвидационной структуры капельного типа, области с красителем образуются в фазах стекла, обогащенных щелочными оксидами. При наличии в стеклах других типов неоднородностей, окрашивающие частицы образуются на границах раздела фаз. Более равномерное распределение центров окраски по объему стекла наблюдается при капельном типе раслаивания.

Влияние различных оксидов щелочных металлов исследовано в стеклах состава $66SiO_2 \cdot 10R_2O \cdot 10B_2O_3 \cdot 13ZnO$ и $76SiO_2 \cdot 4R_2O \cdot 10B_2O_3 \cdot 10ZnO$, где $R(Na, K, Li)$. Стекла с Na_2O и K_2O первого состава и стекла с K_2O второго состава имели сходную микроструктуру с ликвидационными областями капельного типа, которые при термообработке до $700^\circ C$ транс-

формировались в образования с правильной огранкой. Окрашивающие частицы локализованы в этом случае на поверхности неоднородностей. Стекло с Na_2O второго состава имело развитую лабиринтообразную структуру расслоившихся фаз. Окрашивающие частицы в этом стекле имели большие размеры и локализованы в областях, обогащенных Na_2O . С термообработкой наблюдался рост как ликвиационных областей, так и окрашивающих частиц. Все стекла с Li_2O были глухими. Микроструктура данных стекол образована из крупных плотно распределенных сферических областей, обогащенных SiO_2 . Окрашивающие частицы образуются в фазе стекла, окружающей сферические неоднородности.

Влияние окислов элементов второй группы таблицы Менделеева исследовано в стеклах системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O} - \text{MeO}$, где $\text{R}(\text{Na}, \text{K})$; $\text{Me} (\text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr})$. Среди стекол натриевого состава наиболее интенсивную окраску имели стекла с ZnO . У остальных стекол окраска была не насыщенной; стекла с BaO не окрасились. Микроструктура стекол имела ликвиационный характер капельного типа. Окрашивающие частицы большой концентрации обнаружены лишь в стеклах с ZnO . Все стекла исследованного калиевого состава получились окрашенными глухими. В стеклах обнаружены сходные структурные элементы в виде крупных сферических областей, на поверхности которых наблюдаются кристаллические частицы размерами до 0,1 мкм. Установлено, что для получения окрашенных стекол с Ca и Mg лучше использовать калиевые составы, хотя стекла в данном случае получаются так же глухими.

В одиннадцатой главе проведено обобщение и обсуждение полученных результатов по окраске сульфоселенокадмиевых стекол.

В главе кратко излагаются полученные результаты по составу центров окраски, их распределению по составам, кинетике образования окрашивающих центров, влиянию химического состава на их образование; сопоставляются результаты спектрального анализа с имеющимися в ли-

тературе материалом по этому вопросу.

В общем случае содержания в стеклах цинкового состава красителей Cd , Se и S происходит образование в стеклах четырех систем кристаллических частиц: ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_xCd_{1-x}S$, $Zn_xCd_{1-x}Se$, CdS_xSe_{1-x} различной концентрации и с различным законом распределения. Каждая из этих систем ответственна за поглощение в определенной области спектра. Однако, в силу спектральных закономерностей поглощения данными соединениями и характера их распределения, основной вклад в окраску стекол вносят частицы с положением края полосы поглощения, лежащего в более длинноволновой части спектра, вклад остальных частиц оказывается незначительным. Так, в оранжевом стекле 46 состав частиц, определенный электронографическим методом и по значениям $\lambda_{max} = 470 \text{ нм}$, близок к $ZnSe$. Эти данные не смогли объяснить окраску стекла. Лишь при построении функции распределения было установлено, что в стекле имеется система частиц $Zn_xCd_{1-x}Se$, распределенная по несимметричному закону с пологим "хвостом" в длинноволновую часть спектра, который и определял оранжевую окраску стекла.

Отсюда видно, что на практике, при ограниченной чувствительности приборов, среди всех имеющихся в стеклах кристаллических частиц следует различать поглощающие и окрашивающие частицы. В приведенном выше примере частицы непрерывного ряда твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$ и ZnS_xSe_{1-x} являются поглощающими, окрашивающими для стекла данной толщины являются частицы ограниченного ряда твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Se$.

Многие исследователи отмечали особую роль цинка в производстве сульфоселенокадмиевых стекол как элемента, удерживающего S и Se от выгорания в процессе варки стекла. Полученные результаты показывают, что цинк, кроме того, принимает самое непосредственное участие в образовании центров окраски $Zn_xCd_{1-x}S$ и $Zn_xCd_{1-x}Se$, поэтому

с полным основанием может быть отнесен к красителям для данных стекол.

ВЫВОДЫ

1. Проведенными исследованиями впервые установлено, что окрашивающими центрами в стеклах с добавками красителей Se и $CdCO_3$ являются частицы $Zn_x Cd_{1-x} Se$. Изменение окраски стекол связано с изменением состава частиц. Для получения красных стекол количество кадмия в данных стеклах должно быть недостаточно по отношению к селену.
2. Показано, что окрашивающими центрами в цинково-силикатных стеклах с добавками красителя CdS являются частицы твердых растворов $Zn_x Cd_{1-x} S$. Изменение окраски стекол связано с изменением состава частиц.
3. Электронографическим методом подтверждено образование в стеклах, содержащих Cd , Se и S , частиц твердых растворов $CdS_x Se_{1-x}$. Установлено, что в стеклах с данными красителями образуются также системы из частиц $Zn_x Cd_{1-x} S$, $Zn_x Cd_{1-x} Se$, $ZnS_x Se_{1-x}$.
4. Показано, что при высоких температурах наводки во всех стеклах, независимо от соотношения вводимых красителей, происходит образование стабильных составов частиц, не зависящих от последующей термообработки.
5. Получено аналитическое выражение для коротковолнового края полосы пропускания селеновых рубинов, позволяющее по экспериментальным спектрам пропускания стекол рассчитывать распределение окрашивающих центров по составам.
6. Проведенными электроно-микроскопическими исследованиями установлено, что введение в состав шихты стекол красителей приводит к образованию в структуре стекол областей, обогащенных красителем.
7. Показано, что центры окраски локализируются в фазах стекла, обо-

гашенных окислами щелочных металлов, и на границах неоднородностей.

8. Проведенными исследованиями не обнаружено принципиальных отличий в образовании окрашивающих частиц в стеклах натриевого, калиевого и литиевого составов. Наиболее благоприятны условия образования окрашивающих частиц в стеклах литиевого состава, однако, данные стекла получают глухими.

9. Полученные результаты использованы при создании нового красного стекла без применения красителя CdS , что привело к экономии дорогого и дефицитного красителя.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бреховских С.М., Никонов Ю.П., Нейч А.И. Исследование природы окрашивающих центров в силикатных стеклах с добавками CdS , Se и $CaCO_3$, - Физика и химия стекла, 1977, т.3, №2, с.172-176.
2. Бреховских С.М., Галимов Д.Г., Никонов Ю.П., Нейч А.И., Семина А.И. Окрашивающие центры в силикатных стеклах, содержащих добавки соединений S , Se и Cd , - Физика и химия стекла, 1980, т.6, №3, с.326-331.
3. Галимов Д.Г., Нейч А.И., Никонов Ю.П., Семина Л.С., Тарзиманов К.Д. Исследование природы красящих центров в селеновых рубинах методами ЭПР и оптической спектроскопии, электронной микроскопии и электронографии, - Тез. докл. IV Всесоюзного симпозиума "Оптические и спектральные свойства стекол", г.Рига, 1977, с.141.
4. Никонов Ю.П., Семина Л.С., Нейч А.И., Галимов Д.Г., Журавлева В.А., Колдунов А.Г. Авторское свидетельство №138071, 1980г.

