
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Т. А. Цыганова^{1, 2, *}, М. А. Гирсова¹, О. А. Пшенко¹, Л. Н. Куриленко¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский Научный центр РАН,
Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.08.22 г.

После доработки 04.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В статье представлены результаты исследования оптических свойств цезийсодержащих кварцоидных стекол (КС НФФ-Cs), полученных в результате термической обработки высококремнеземных пористых стекол (ПС), импрегнированных водными растворами CsNO₃. Установлено, что введение цезия в состав высококремнеземных кварцоидных стекол (КС НФФ) привело к появлению полос поглощения при 332, 384, 388, 442, 492, 565, 567, 583, 586, 621, 635, 695, 696, 703 нм, которые связаны с поглощением атомов цезия. Введение цезия в состав стекла привело к уменьшению оптической плотности КС НФФ-Cs на 15–20% по сравнению с КС НФФ и к увеличению показателя преломления. Максимальное увеличение показателя преломления синтезированных кварцоидных стекол, содержащих цезий, составило 0.002 (КС НФФ n_D – 1.4605, КС НФФ-Cs n_D – 1.4625) для условий пропитки ПС 0.6 М CsNO₃ в течение 3 сут.

Ключевые слова: пористые стекла, кварцоидные стекла, импрегнирование, цезий, оптическая плотность, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0132665122600443

ВВЕДЕНИЕ

Исследование стекол, содержащих цезий, обусловлено практическим использованием этих материалов в качестве оптических волноводов [1], сцинтилляционных детекторов [2, 3], а также поиском новых материалов с уникальными свойствами. В представляемой работе сообщается о результатах изучения оптических свойств (оптическая плотность и показатель преломления) высококремнеземных кварцоидных стекол, легированных малыми добавками фтора и фосфора, содержащих цезий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные ПС были получены в результате кислотной проработки (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ состава 6.8Na₂O·22.1B₂O₃·70.4SiO₂·0.19P₂O₅·0.52F (мол. %) [4] с заводской т.о. 550°C – 40 ч по известной методике [5] в виде плоскопараллельных пластин (толщина 2 мм). Полученные ПС НФФ состава 0.17Na₂O·5.96B₂O₃·93.75SiO₂·0.07P₂O₅·0.05F (мас. %) [4] пропитывали водными растворами CsNO₃ с концентрацией 0.3–0.6 М в течение 1–3 сут. При приготовлении рас-

Таблица 1. Содержание цезия и показатель преломления синтезированных кварцоидных стекол КС НФФ и КС НФФ-Cs

Обозначение образца	Показатель преломления n_D	Содержание цезия (в пересчете на оксид цезия) Cs_2O , мас. %
КС НФФ	1.4605	–
КС НФФ-Cs 0.3 М $CsNO_3$ – 3 сут.	1.4611	0.87
КС НФФ-Cs 0.6 М $CsNO_3$ – 3 сут.	1.4625	1.73

творов для импрегнирования использовали цезий азотнокислый $CsNO_3$ (марка “х. ч.”, 99.8%).

Пропитанные ПС НФФ затем были подвергнуты термической обработке в муфельной печи СНОЛ-3/10 (“Лаб-Терм”, Россия) до схлопывания пор (до 850°C) по скорректированному многостадийному температурно-временному режиму, разработанному исследователями [6], с получением образцов кварцоидных стекол КС НФФ и КС НФФ-Cs.

Содержание цезия в КС НФФ-Cs определялось методом пламенной фотометрии (спектрометр “iCE 3000 Series” производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия составляла 3 отн. %.

Для измерения показателя преломления кварцоидов использовали лабораторный рефрактометр ИРФ 454-Б2М (производство ОАО “Комз”, г. Казань). Предел допускаемой абсолютной погрешности прибора составляет $\pm 1 \times 10^{-4}$. Измерение образцов в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.8 ± 0.01 мм проводили по методике измерения n_D твердых тел с использованием бромнафталина¹ на D-линии (характеристической длине волны $\lambda = 589.3$ нм) в проходящем свете. Измерения проводили трижды на каждом из двух образцов стекла одного состава.

Оптическая плотность образцов измерялась с помощью спектрофотометра СФ-2000 (производство ОКБ “Спектр”) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Наименьший спектральный разрешаемый интервал – 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания цезия (в пересчете на Cs_2O) и показателя преломления n_D кварцоидов приведены в табл. 1. Результаты исследования оптической плотности представлены на рис. 1.

Исследование показателя преломления для отдельных образцов показало, что для выбранных условий синтеза введение ионов цезия в КС НФФ привело к увеличению показателя преломления КС НФФ-Cs с увеличением содержания цезия в кварцоидных стеклах (табл. 1). Максимальное увеличение n_D при содержании в кварцоидах Cs_2O 1.73 составляет 0.002 по сравнению с образцами, не прошедшими пропитку на этапе ПС.

¹ Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 2 изд. Л.: Химия, 1974. 400 с.

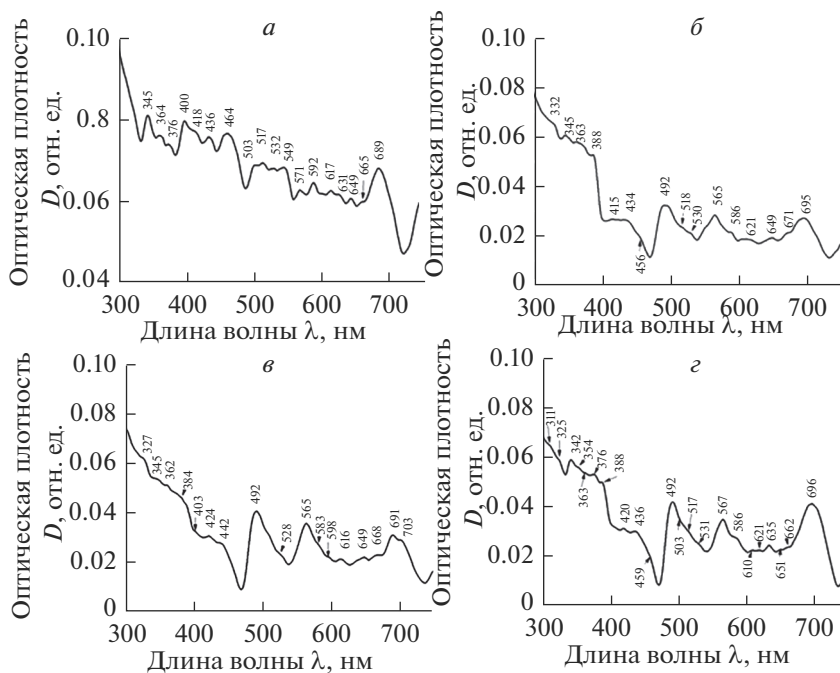


Рис. 1. Оптическая плотность D кварцовидных стекол КС НФФ-Сs в зависимости от условий пропитки ПС НФФ (диапазон длин волн 300–750 нм): КС НФФ (без пропитки) (а), КС НФФ-Сs (0.3 М CsNO_3 – 1 сут) (б), КС НФФ-Сs (0.3 М CsNO_3 – 3 сут) (в), КС НФФ-Сs (0.6 М CsNO_3 – 3 сут) (г).

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности (в диапазоне 300–750 нм) синтезированных кварцовидных стекол в зависимости от их состава.

Для образцов КС НФФ (без пропитки) характерно наличие полос при 345, 364, 376, 400, 418, 436, 464, 503, 517, 532, 549, 571, 592, 617, 631, 649, 665, 689 нм, которые могут быть связаны с присутствием наноструктурированных микрокристаллических фаз и неоднородностей в стекле, а также начавшимся процессом кристаллизации стекла [7–9].

Аналогичные полосы поглощения были обнаружены у КС НФФ-Сs, содержащих цезий, в спектральном диапазоне 311–691 нм, которые, возможно, связаны с рэлеевским рассеянием на неоднородностях в матрице стекла и наличием наноструктурированных микрокристаллических фаз [8, 9].

Перечень характерных полос поглощения, связанных с атомами цезия в исследуемом стекле приведен в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение цезия методом импрегнирования высококремнеземных ПС и последующего их спекания в состав высококремнеземных кварцовидных стекол привело к изменению оптических свойств, а именно к уменьшению оптической плотности на 15–20% в видимой части спектра (380–780 нм) и увеличению показателя преломления (максимальное увеличение на 0.002) для условий пропитки ПС 0.6 М CsNO_3 в течение 3 сут.

Таблица 2. Полосы поглощения (в диапазоне $\lambda = 300\text{--}750$ нм), обнаруженные у синтезированных кварцоидных стекол КС НФФ-Сs в зависимости от их состава

λ , нм	Электронный переход	Ссылка
332	$6S_{1/2} \rightarrow 11P_{3/2}$	[10]
384	$6S_{1/2} \rightarrow 7D_{5/2,3/2}$	[11]
388	$6S_{1/2} \rightarrow 8P_{3/2,1/2}$ $6s^2S \rightarrow 8p^2P^0$	[10], [11], [12] [15], [16]
442	$6S_{3/2} [3/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [3/2]$ $6S_{1/2} \rightarrow 6D_{5/2,3/2}$	[13] [11]
492	$5D_{3/2} [1/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$	[13]
565, 567	$6p^2P^0 \rightarrow 9d^2D$ $6P_{1/2} \rightarrow 9D_{3/2}$	[15], [16] [10], [14]
583	$6P_{1/2} \rightarrow 10S_{1/2}$ $6S_{3/2} [3/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$ $6p^2P^0 \rightarrow 10s^2S$	[10] [13] [15], [16]
586	$6P_{3/2} \rightarrow 9D_{5/2}$ $6p^2P^0 \rightarrow 9d^2D$	[10], [14] [15], [16]
621	$6p^2P^0 \rightarrow 8d^2D$	[15], [16]
635	$6P_{3/2} \rightarrow 8D_{5/2}$ $6p^2P^0 \rightarrow 9s^2S$ $6P_{1/2} \rightarrow 9S_{1/2}$	[10], [14] [16] [10]
695, 696	$5D_{3/2} [7/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$ $6p^2P^0 \rightarrow 6d^2D$ $6p^2P^0 \rightarrow 7d^2D$ $6P_{3/2} \rightarrow 7D_{3/2}$	[13] [16] [15] [10]
703	Триpletная диффузная полоса поглощения	[17], [18], [19]

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (гос. регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grujic K., Hellesø O.G., Wilkinson J.S. Optical propulsion of microspheres along a channel waveguide produced by Cs⁺ ion-exchange in glass // Optics Communications. 2004. V.5. P. 227–235.
2. Piuз F. Defect diffusion assisted formation of cesium metal clusters in cesium halide thin films // Journal of Taibah University for Science. 2017. V. 11. P. 1238–1244.
3. Kagami K., Fujimoto Y., Koshimizu M., Yanagida T., Shinozaki K., Asai K. Photoluminescence and scintillation properties of Al(PO₃)₃–CeCl₃–CsCl–CsPO₃ glass scintillators // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 4488–4493.
4. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфор-содержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41. [Antropova T.V., Kalinina S.V., Kostyрева T.G., Drozdova I.A., Anfimova I.N. Peculiarities of the fabrication process and the structure of porous membranes based on two-phase fluorine- and phosphorus-containing sodium borosilicate glasses // Glass Physics and Chemistry. 2015. V. 41. P. 14–25.]
5. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала // Л.: Наука. 1991. 276 с. [Mazurin O.V., Roskova G.P., Aver'yanov V.I., and Antropova T.V. Dvukhfaznye stekla: Struktura, svoistva, primenenie

- (TwoPhase Glasses: Structure, Properties, and Applications), Leningrad: Nauka, 1991. (in Russian)]
6. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцодного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил. [Antropova, T.V., Girsova, M.A., Anfimova, I.N., Golovina, G.F., Kurilenko, L.N., and Firsov S.V., Production method of luminescent bismuth-containing quartz-like material based on high-silica porous glass, RU Patent no. 2605711.]
 7. *Drozdova I., Antropova T.* Features of the structure of phase-separated and porous borosilicate glasses with/without an impurity of fluorid-ions according to electron microscopy // *Optica Applicata*. 2008. V. XXXVIII. № 1. P. 17–24.
 8. *Antropova T., Drozdova I.* Sintering of optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. XXXIII. No. 1. P. 13–22.
 9. *Antropova T.V., Drozdova I.A.* The influence of thermal treatment of the porous glass plates on the character of their scattering in visible spectral region // *Optica Applicata*. 2010. V. XL. № 2. P. 285–291.
 10. *Grechikjin L.I., Skutov D.K.* Using the broadening and shifts of the spectral lines of cesium for the concentrations of charged particles and neutral atoms in a DC ARC plasma // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. 1966. V. 4. № 5. P. 381–388.
 11. *Ban T., Skenderovi'c H., Ter-Avetisyan S., Pichler G.* Absorption measurements in dense cesium vapor using a UV–violet light-emitting diode // *Appl. Phys. B*. V. 72. 2001. P. 337–341.
 12. *Vdovic' S., Sarkisyan D., Pichler G.* Absorption spectrum of rubidium and cesium dimers by compact computer operated spectrometer // *Optics Communications*. 2006. V. 268. P. 58–63.
 13. *Smirnov Yu.M.* Formation of excited cesium ions in collision of electrons with cesium iodide molecules // *J. Applied Spectroscopy*. 1999. V. 66. № 3. P. 336–343.
 14. *Baksh F.G., Gavrish S.V., Kaplan V.B., Lapshin V.F., Martsinovskiy A.M.* Study of the Optical Properties of a Pulse-Periodic High-Pressure Cesium Discharge // *Plasma Physics Reports*. 2010. V. 36. № 13. P. 1199–1202.
 15. *Smirnov Yu.M.* Dissociative excitation of a cesium atom in collision of slow electrons with CsF molecules // *J. Applied Spectroscopy*. 1997. V. 64. № 1. P. 16–21.
 16. *Smirnov Yu.M.* Dissociative excitation of the cesium atom in e–CsCl collisions // *Tech. Phys.* 1999. V. 44. № 1. P. 26–30.
 17. *Pichler G, Milošević S., Vega D., Beuc R.* Diffuse bands in the visible absorption spectra of dense alkali vapours // *J. Phys. B.: At. Mol. Phys.* 1983. V. 16. P. 4619–4631.
 18. *Vadla C., Horvatic V., Niemax K.* Accurate determination of the atomic number density in dense Cs vapors by absorption measurements of Cs₂ triplet bands // *Appl. Phys. B*. 2006. V. 84. P. 523–527.
 19. *Horvatic B., Beuc R., Movre M.* Numerical simulation of dense cesium vapor emission and absorption spectra // *Eur. Phys. J. D*. 2015. V. 69. P. 113–117.