

**Автономная некоммерческая общеобразовательная  
организация "Физтех-лицей"  
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

## **XX научно-практическая конференция**

**«Старт в инновации»**

**Люминесцентное стекло**

Выполнили: Баркалова Вероника, Лымарева Дарья,  
Перминова Олеся, 10 класс

Руководитель: Шестаков Иван Валерьевич

Московская область, г. Долгопрудный

2021 г.

## **Оглавление**

Введение .....	3
Литературный обзор .....	4
1.1 Люминесценция. Особенности люминесценции лантаноидов.....	4
1.2. Стекло. Составы легкоплавких стекол.....	6
1.3. Описанные примеры люминесцирующих стекол с лантаноидами .....	9
Практическая часть.....	11
2.1. Материалы и оборудование: .....	11
2.2. Общая методика варки стекла: .....	11
2.3. Таблица образцов: .....	11
Результаты и выводы.....	13
Список литературы .....	14

## **Введение**

Мы ознакомились с патентом о фотохромном люминесцентном стекле и заинтересовались данной темой. Наша команда решила сделать стекло, обладающее люминесценцией из наиболее простых с точки зрения технологии составов.

Люминесценция — нетепловое свечение вещества, физическая природа которого состоит в излучательных переходах электронов атомов из возбужденного состояния в основное. Причиной возбуждения ионов лантаноидов в нашем случае является внешнее ультрафиолетовое излучение. Ультрафиолетовое излучение – электромагнитное излучение, характеризующееся более короткой длиной волны и большей энергией фотонов по сравнению с белым светом, чем обуславливается его возможная опасность для человека. Наибольший интерес представляет разработка фотохромного люминесцентного материала для применения в ближнем и среднем УФ-диапазонах (в области длин волн 280-400 нм), потому что такое УФ-излучение присутствует в спектре многих светоизлучающих приборов (например, косметических, медицинских и бытовых). УФ-излучение ближнего и среднего диапазона при повышенной интенсивности слабо поглощается атмосферой, и потому может представлять опасность для здоровья человека даже на удалении от источника. Человеческий глаз не может определить наличие УФ-излучения среднего и большей части ближнего УФ-диапазонов, что является дополнительным фактором риска. Из-за опасности ультрафиолетового излучения существует проблема защиты от него и, в первую очередь, его обнаружения.

Для этой цели могут быть применены датчики, основанные на предлагаемом фотохромном люминесцентном стекле, позволяющие в то же время и оценивать интенсивность УФ-излучения ближнего и среднего диапазонов. Такие датчики при их облучении ультрафиолетом создают свечение в видимом диапазоне путем преобразования ультрафиолетового излучения в свет другой волны. Люминесцентные материалы применяются в оптико-электронных устройствах, например, в органических светодиодах, которые применяются в лазерах, также такие материалы необходимы для изготовления защитных маркировок и создания источников света.

**Цель:** получить образец люминесцентного стекла.

### **Задачи:**

1. На основе изученного материала определить составы стекол;
2. Получить исходный образец стекла на основе оксида свинца, оксида кремния и борной кислоты;
3. Получить исходный образец стекла на основе тетрабората лития;
4. Добавить в стекло ионы лантаноидов;
5. Выбрать наиболее подходящую матрицу;
6. Выбрать наиболее подходящий ион или их смесь;
7. Оптимизировать состав стекла.

**Методы исследования:** анализ литературы, химический анализ, люминесцентный анализ.

Химический анализ – изучение состава веществ при помощи определенных технологий, основанных на их химических свойствах.

Люминесцентный анализ – способ изучения объектов, основанный на наблюдении их люминесцентных свойств.

Литературный анализ – способ научного исследования, основанный на изучении теоретического материала.

## Литературный обзор

### 1.1 Люминесценция. Особенности люминесценции лантаноидов

Соединения лантаноидов применяются во многих отраслях науки и техники – радиотехнике, электронике, в металлургии черных и цветных металлов. Уникальные свойства ионов лантаноидов, отличающие их от других люминофоров, позволяют использовать соединения лантаноидов в электронной промышленности, при изготовлении солнечных батарей, светодиодов, термоэлектрических элементов, в медицине в качестве меток при изучении процессов обмена веществ в живых организмах. Возможность длительного существования возбужденных состояний, электронные переходы в большом диапазоне спектра – от ультрафиолетового до длинноволнового диапазона, малая ширина полос испускания, устойчивость, по сравнению с органическими светоизлучающими материалами, постепенно разрушающихся на воздухе и деградирующих в процессе работы – эти и другие свойства определяют превосходство ионов лантаноидов перед другими люминесцентными веществами. Особенности люминесценции лантаноидов определяются их электронным строением. [5][8]

Трехзарядные ионы лантанидов(III), обладая электронной конфигурацией  $[Xe]4f^n$  (где  $n = 0 - 14$ ), проявляют три типа электронных переходов:

1. Разрешенные переходы, которые связаны с переносом заряда, как с металла на лиганд, так и с лиганда на металл. Энергия таких переходов обычно довольно высока ( $\sim 40000 \text{ см}^{-1}$ ), и только для  $\text{Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ , легко восстанавливающихся до степени окисления +2, или  $\text{Pr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ , окисляющихся до +4, широкие полосы переходов наблюдаются при  $\sim 30000 \text{ см}^{-1}$ .
2. Разрешенные f-d переходы. Их энергия очень зависит от окружения иона, так как 5d орбитали являются внешними и напрямую взаимодействуют с орбиталями лиганда. Однако энергия данных переходов нередко также достаточно высока ( $>40000 \text{ см}^{-1}$ ).
3. Запрещенные и, следовательно, обладающие низкими коэффициентами поглощения ( $<10 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), f-f переходы. За счет экранирования 4f орбиталей от внешнего воздействия замкнутыми 5p<sup>6</sup> и 6s<sup>2</sup> орбиталями, для этих переходов характерна узкая ширина линий и независимость энергии центра масс электронного перехода от окружения иона лантанида(III). Благодаря распознаваемости f-f перехода ионы лантанидов(III) могут быть использованы для люминесцентных меток, поскольку при рассмотрении расщепления полос f-f переходов можно получить точную информацию о симметрии ближайшего окружения  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

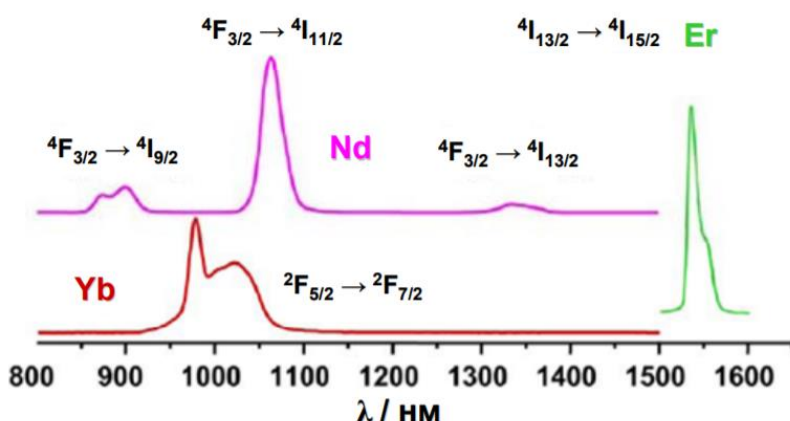


Рисунок 1. Спектры люминесценции соединений  $\text{Nd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$ , испускающих в ИК-области спектра

Длины волн люминесцентного излучения  $\text{Ln}^{\text{III}}$  покрывают весь спектральный диапазон: от УФ, к видимому и ближнему инфракрасному. Большая часть ионов лантаноидов проявляет либо флуоресценцию в ИК области, либо фосфоресценцию.

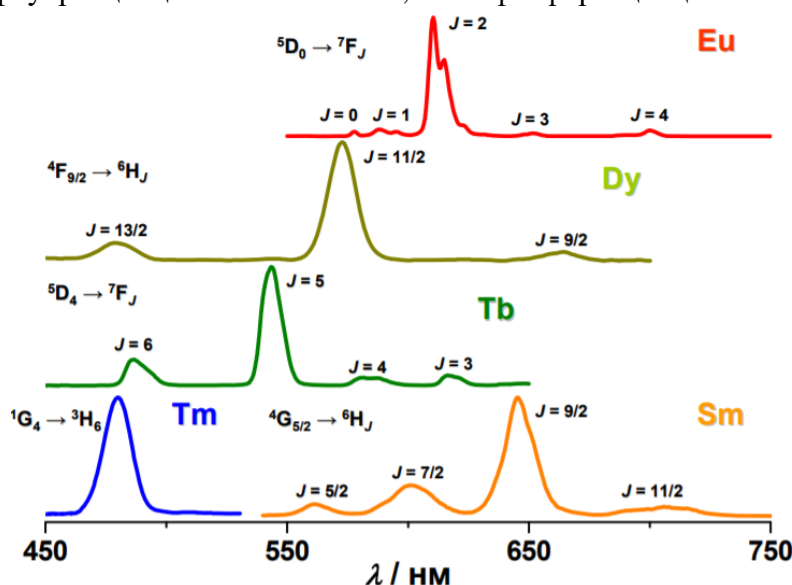


Рисунок 2. Спектры люминесценции лантаноидов, испускающих в видимой области спектра

Узкая ширина линий (рис. 1, 2), обеспеченная экранированием 4f-слоя замкнутыми 5s- и 5p-электронными оболочками от воздействия внешних полей, позволяет получать почти монохроматическое излучение. Это дает возможность применения ионов лантаноидов в качестве эмиссионных слоев.[1]

Достижение таких свойств происходит ввиду переноса энергии от лиганда в возбужденном состоянии к иону  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , и зависит от выбора лигандов. f-f переходы  $\text{Ln}^{\text{III}}$  происходят внутри одной и той же электронной конфигурации, дипольный момент иона и орбитальный угловой момент остаются неизменными. Интенсивность f-f переходов мала из-за запрета по четности. При некоторых определенных условиях запрет может быть частично снят. Однако вследствие экранирования 4f орбиталей сила взаимодействия между ними и окружающими лигандами мала. Следовательно, прямое возбуждение ионов лантаноидов(III) только в качестве исключения приводит к получению материалов с высоким квантовым выходом люминесценции. Решение данной проблемы состоит в использовании непрямого возбуждения или «эффекта антенны», впервые обнаруженным Вейсманом в 1942. Теорию о нем позднее дополнили Ван и Кросби. Процесс состоит из трех стадий: 1) свет поглощается ближайшим окружением иона; 2) энергия переносится на ион  $\text{Ln}^{\text{III}}$  через триплетное состояние лиганда; 3) происходит испускание характеристического излучения иона. Упрощенно:  $S_0$  (лиганд)  $\rightarrow$   $S_1$  (лиганд)  $\rightarrow$   $T_1$  (лиганд)  $\rightarrow$   $\text{Ln}^{3+}$ .

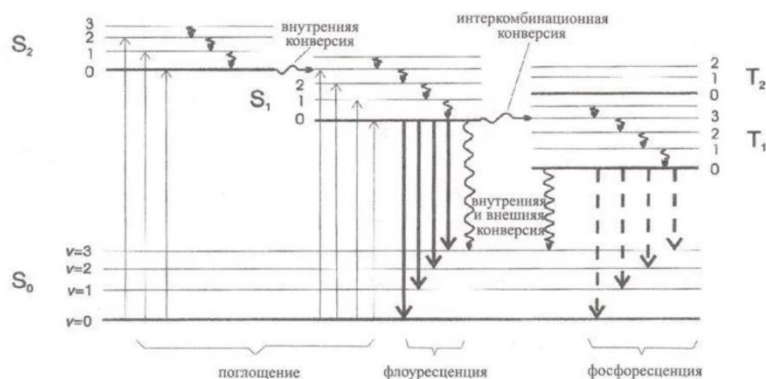


Рисунок 3. Диаграмма Яблонского

Механизм эффекта люминесценции наглядно представляется на диаграмме Яблонского. Теоретически процессы переноса энергии с участием триплетного уровня лиганда описаны в рамках теории Джадда-Офелта и обладают тремя основными механизмами: 1) диполь-мультипольный, 2) диполь-дипольный (или Ферстера) и 3) обменный (или Декстера) [2]

## 1.2. Стекло. Составы легкоплавких стекол

Стекло – аморфное изотропное вещество и материал.

Любое вещество в аморфном твердом состоянии можно назвать стеклом, однако к стеклам не относят твердые полимеры, пребывание которых в аморфном состоянии обусловлено длиной их молекул. Стекла агрегатно относятся к состоянию твердое тело/вязкая жидкость. В общем случае к стеклам относят вещества по аналогии процесса формирования и ряда свойств – состояния.

Стекла образуются в результате охлаждения расплавов, чем быстрее охлаждение, тем больше шанс избежать кристаллизации вещества. Чаще всего стекла получают в результате варки сырья – шихты – в диапазоне температур 300-2500°C. В процессе стекловарения вещество проходит температурный интервал, ограниченный  $T_f$  – температурой, соответствующей переходу стекломассы из жидкого в пластическое состояние, и  $T_g$  – температурой, при которой стекло переходит из пластического состояния в твердое и хрупкое. Температуры  $T_f$  и  $T_g$  зависят от химического состава. Почти любой расплав может быть переведен в стеклообразное состояние.

Стеклообразное состояние — твердое неравновесное метастабильное состояние вещества без выраженной кристаллической решетки. По порядку кристаллизации стекла отличаются и от твердых тел, кристаллическая решетка которых образует дальний порядок, и от жидкостей, имеющих ближний порядок расположения частиц. Для них характерен средний порядок – на расстояниях ненамного больших межатомных. Это происходит вследствие «не успеваемости» атомов занять «нужные» места в решетке.[5] В переохлажденной жидкости кристаллизация может начаться либо из-за внесения в нее кристаллов, вокруг которых выстроится кристаллическая решетка, либо из-за самопроизвольного образования кристаллов, дальше действующих аналогично внесенным. Легко переходят в стеклообразное состояние вещества, обладающие малой скоростью и малой способностью кристаллизации.

### Оптические стекла

В сравнении с другими промышленными стеклами к оптическим стеклам выдвинут ряд требований, определяющих их отличительные признаки [6]:

1. Высокая однородность стекла.
2. Высокая прозрачность – интегральный коэффициент поглощения света менее 0.4% на см.
3. Большой интервал значений показателя преломления.

Рассмотрим флинты, боратные и силикатные оптические стекла.

Стекло называется силикатным, если содержание в нем  $\text{SiO}_2$  превышает 30-40 мол.%. Общими компонентами всех силикатных стекол являются оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксид натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) и оксид калия ( $\text{K}_2\text{O}$ ).

$\text{SiO}_2$  - высший оксид кремния. В природе кремнезем встречается в виде песка, горного хрусталя и в виде опала  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . В природе силикатные стекла образуются при ударе молнии в песок. Кварцевое стекло – стекло из чистого оксида кремния – является одним из немногих простых веществ, имеющих большое значение в оптике.

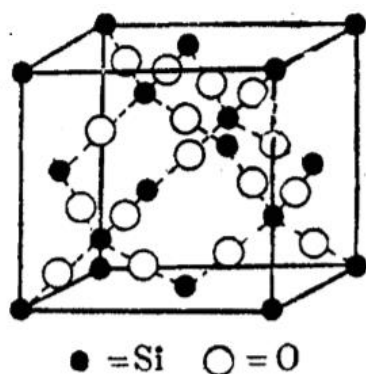


Рисунок 4. Элементарная ячейка β-кristобалита

Кварц имеет две модификации – тригональной и гексагональной структуры. Эти структуры отличаются типом элементарной ячейки, в узлах которых сохраняются структурные единицы – тетраэдрические группы  $\text{SiO}_{4/2}$ .

Валентный угол  $\text{Si—O—Si}$  может легко изменяться в широких пределах, при этом валентный угол  $\text{O—Si—O}$  внутри тетраэдра  $\text{SiO}_{4/2}$  сохраняется.[7] Эти свойства определяют сохранение ближнего порядка при плавлении кристалла и стекловании жидкости.

Флинты – это класс оптических стекол, отличающихся простым составом и несложной технологией, в основе которых лежит тройная система  $\text{K}_2\text{O—PbO—SiO}_2$ . [7] В некоторых флинтах добавкой также являются  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Содержание оксида свинца во флинтах доходит до 90 мас.%, при этом обычно  $\text{PbO}$  образуется в процессе варки стекла из сурика. Так как в оксидах свинца присутствуют примеси оксида железа, флинты с высоким их содержанием обладают желтой окраской.

Типичные составы силикатных флинтов каталога оптических стекол России

оксид	марки стекол			
	БФ12	ЛФ7	Ф2	ТФ10
$\text{SiO}_2$	65.21	75.77	73.34	57.33
$\text{PbO}$	13.70	14.06	19.65	40.12
$\text{BaO}$	6.45	-	-	-
$\text{ZnO}$	5.75	-	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	7.29	9.17	6.77	1.34
$\text{Na}_2\text{O}$	1.51	-	-	1.02
$\text{As}_2\text{O}_3$	0.09	0.22	0.24	0.19
$n_d$	1.62604	1.57842	1.61655	1.80627
$v_d$	31.2	32.27	29.29	21.5

Боратные стекла – стекла на основе оксида бора  $\text{V}_2\text{O}_5$ , широко применяющегося в оптическом стекловарении. Они обладают небольшой вязкостью в сравнении с силикатными.

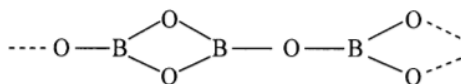


Рисунок 5. Принцип образования цепочек в кристаллическом  $\text{V}_2\text{O}_5$

Структура кристалла и жидкости боратов принципиально отличается, поэтому кристаллизация затруднена и при охлаждении их расплавы застывают стеклообразно. В кристаллической форме выделяются преимущественно шестичленные кольца, образованные связями  $\text{—B—O—B—}$ . А ~20-30 % атомов бора относят к беспорядочно

распределенным между слоями структуры из сплюснутых пирамид  $\text{VO}_{3/2}$ . Такое строение кристалла объясняет низкие температуры плавления и стеклования.

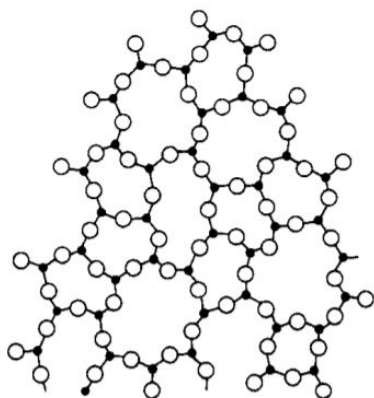


Рисунок 6. Структура стеклообразного  $\text{V}_2\text{O}_5$

При повышении температуры кольца разрушаются, и структура высокотемпературного расплава становится более «трехмерно» сшитой.

Низкие температуры плавления позволяют изготавливать расплавы стекол сплавлением борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и карбонатов. Стеклообразование в таких системах начинается от чистого  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В пределы областей стеклообразования попадают химические соединения с общей формулой  $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5$  (где  $n$  зависит от вида  $\text{R}_2\text{O}$ ).[7]

Предельные составы областей стеклообразования

$\text{R}_2\text{O}$	предельные составы, мол % $\text{R}_2\text{O}$
$\text{Li}_2\text{O}$	до ~30 - 43
$\text{Na}_2\text{O}$	до ~38; и 66.6 – 71 (очень быстрая закалка)
$\text{K}_2\text{O}$	~ 38
$\text{Rb}_2\text{O}$	~ 35
$\text{Cs}_2\text{O}$	~ 40

Для приготовления прозрачных и легкоплавких стекол – борвинцовосиликатных – можно рекомендовать следующие смеси.

Состав (в %)			Температура плавления (в °C)
PbO	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	
84,5	11,0	4,5	484
86,0	10,6	3,4	486
87,5	11,4	1,1	488
75,0	15,0	10	540
92,7	7,3	–	565
86,6	13,4	–	497
93,7	6,3	–	560
61,4	38,6	–	768
70,4	–	29,6	732
88,1	–	11,9	723
91,8	–	8,2	714



Полимерное строение стекол обеспечивает уникальность их свойств. Присутствие в составе стекла примесей влияет на его окраску и физико-химические свойства. На этом основывается принцип действия красителей. Центры окрашивания, благодаря которым стекла приобретают способность поглощать видимую область, бывают четырех видов: индуцированные, ионные, молекулярные и коллоидные. Для варки цветного оптического стекла используют силикатную, фосфатную, алюмокальциевую и другие основы бесцветного стекла, в качестве молекулярных красителей используют оксиды металлов.

### 1.3. Описанные примеры люминесцирующих стекол с лантаноидами

Одно из наиболее важных применений явления люминесценции — способность преобразовывать проникающее излучение в видимый свет. В настоящее время известно большое число люминесцентных материалов, используемых в качестве детекторов или преобразователей излучений в широком диапазоне энергий.

В роли преобразователя рентгеновских лучей может выступать неорганическое стекло. Из-за своих уникальных свойств оно широко используется при изготовлении конструктивных элементов различных приборов и измерительных устройств.

Известно о влиянии взаимодействия РЗЭ между собой на люминесцентные характеристики материала. При сравнительно малых концентрациях взаимодействие проявляется в основном в передаче энергии от одного РЗЭ к другому, вследствие чего наблюдается гашение одного или обоих взаимодействующих ионов, тушение одного и сенсбилизация им другого РЗЭ или же только сенсбилизация другого. При увеличении концентрации наблюдаются и другие признаки взаимодействия: изменение спектров поглощения и люминесценции. Таким образом, интенсивность люминесценции стекла зависит не только от типа активатора и его концентрации, но и от базового состава стекла, изменяя который путем введения дополнительных модификаторов, можно увеличивать выход люминесценции.

В работе [3] оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) были рассмотрены в качестве активаторов рентгенолюминесценции стекол.

В качестве матрицы на начальном этапе работы выбрали легкоплавкое трехкомпонентное стекло системы  $PbO-B_2O_3-SiO_2$  с высоким содержанием свинца, так как свинецсодержащие стекла обладают высоким светопропусканием в видимой части спектра, и низкой температурой варки. Однако свинецсодержащие стекла показали низкий результат светимости, после чего в качестве базовых матриц использовались сцинтиллирующие стекла систем  $Li_2O-BaO-SiO_2$  и  $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .

Значительную роль в процессах, определяющих излучательные характеристики материалов, легированных РЗЭ, играет безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (БПВ). Эффективность процесса безызлучательной передачи энергии определяется типами активатора, составом и структурой матрицы. Исследованию этого процесса посвящено множество работ, однако многообразие механизмов БПВ, их сосуществование и конкуренция затрудняют интерпретацию экспериментальных данных. Целью работы [4] являлось установление закономерностей в проявлении спектрально-кинетических свойств люминесценции фосфатных стекол различного состава, легированных редкоземельными ионами  $Dy^{3+}$  и/или  $Eu^{3+}$  в различной концентрации.

Стекло используют в простых индикаторах излучения ближнего и среднего УФ-диапазонах и при выборе источников освещения. Техническая цель работы [10] – создание материала – люминесцентного стекла, в котором при воздействии УФ-излучения возбуждается люминесценция видимого диапазона спектра, а при изменении интенсивности УФ-излучения позволяющее оценивать ее. Такой материал можно использовать как простой индикатор УФ-излучения и изменения его интенсивности.

Фотохромные стекла, которые изменяют цвет под воздействием УФ-излучения, известны достаточно давно. Нередко они обладают неярко окраской и, в зависимости от состава, просветляются или затемняются при увеличении интенсивности УФ-излучения.

В рамках работы [10] были рассмотрены некоторые такие стекла и их основные недостатки:

Люминесцентное силикатное стекло, содержащее один элемент из набора Y, La, Gd, Lu и один элемент из ряда Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb [Y. Yasuhiro, S. Kenzou. Glass scintillator. Pat. JP 4640176, 02.03.2011] - аналог.

Недостаток – не может быть эффективно использован для работы с УФ-излучением ближнего и среднего диапазонов.

Фотохромное боросиликатное стекло, содержащее  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ag, CuO и NiO, которое просветляется почти до полной прозрачности при увеличении интенсивности УФ-излучения [J.C. Mauro, L.M. Thirion. Reverse photochromic borosilicate glasses. US patent application publication Pub. N20150099130 A1, 09.04.2015] - аналог.

Недостаток – отсутствует люминесценция под воздействием УФ-излучения.

Люминесцентное литий-боратное стекло для преобразования УФ-излучения в белый свет, содержащее оксид туллия  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  в концентрации 0,38-0,40% (мас.), оксид тербия  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в концентрации 0,38-0,40% (мас.), оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в концентрации 0,08-0,09% (мас.) и тетраборат лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (остальное) [Редькин В.С., Сеницын В.В., Колесников Н.Н. Люминесцентное литий-боратное стекло. Патент РФ 2544940, 20.03.2015] - прототип.

Недостаток – не является фотохромным, т.е. его цвет не меняется при изменении интенсивности УФ-излучения.

Поставленная задача была решена тем, что литий-боратное стекло на основе тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  имеет состав, содержащий оксид европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в концентрации 0,43-0,49% (мас.) и тетраборат лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (остальное).

Под воздействием интенсивного УФ-излучения предлагаемое фотохромное люминесцентное стекло приобретает малиновый цвет. Заявляемый интервал концентраций  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  был выбран экспериментально.

## Практическая часть

### 2.1. Материалы и оборудование:

- Фарфоровые и корундовые тигли;
- Фарфоровые пестик и ступка;
- Пластиковые шпатели;
- Муфельная печь;
- Электронные весы;
- Фарфоровые лодочки;
- Стеклянные бюксы;
- Карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );
- Борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ );
- Оксид свинца(II) ( $\text{PbO}$ ) и сурик ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ );
- Оксид тулия ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ );
- Оксид европия ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ );
- Оксид тербия ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ );
- Тетрагидрат карбоната диспрозия ( $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );
- Нитрат бария ( $\text{Ba}(\text{NO})_2$ );
- Карбонат лития ( $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ );
- Оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Дигидрат ацетата цинка ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ );

### 2.2. Общая методика варки стекла:

Мы рассчитали количество всех реактивов для каждого образца, занесли в таблицу. Для некоторых оксидов, образование которых из других соединений будет проходить в процессе нагревания в печи, рассчитали количество и массу исходных веществ, занесли в таблицу.

Все вещества были взяты в виде мелкого порошка, взвешены, растерты и тщательно перемешаны в ступке.

Затем смесь перенесли в тигель и поместили его в печь, постепенно поднимая температуру до необходимых пределов. После чего вели варку в течение 20-30 мин. Для варки мы применяли корундовые и фарфоровые тигли. Расплавленное стекло сильно разъедает футеровку печи, поэтому тигель ставили на подставку – фарфоровую лодочку.

### 2.3. Таблица образцов:

Номер образца	Состав стекла	Состав шихты	Температура варки
1.	$\text{PbO} - 7,5 \text{ г};$ $\text{B}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ г};$ $\text{SiO}_2 - 1 \text{ г};$ $\text{Na}_2\text{O} - 1 \text{ г};$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 - 7,679 \text{ г};$ $\text{H}_3\text{BO}_3 - 2,66 \text{ г};$ $\text{SiO}_2 \text{ (песок)} - 1 \text{ г};$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3 \text{ г};$	950
2.	$\text{PbO} - 7,5 \text{ г};$ $\text{B}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ г};$ $\text{SiO}_2 - 1 \text{ г};$ $\text{Na}_2\text{O} - 1 \text{ г};$	$\text{Pb}_3\text{O}_4 - 7,679 \text{ г};$ $\text{H}_3\text{BO}_3 - 2,66 \text{ г};$ $\text{SiO}_2 \text{ (силикагель)} - 1 \text{ г};$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 3 \text{ г};$	950

3.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> (очищенный песок) - 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г;	950
4.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,127 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,127 г;	950
5.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,127 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,127 г;	950
6.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,127 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 0,13 г;	950
7.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,3175 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 0,3243 г;	950
8.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,635 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 0,649 г;	950
9.	PbO – 7,5 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,5 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> O – 1 г; Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,588 г;	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 7,679 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,66 г; SiO <sub>2</sub> – 1 г; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 3 г; Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 1,622 г;	950
10.	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 10 г; Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,065 г;	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 4,37 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 14,63 г; Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,065 г;	1050
11.	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 10 г; Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,05 г;	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 4,37 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 14,63 г; Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,05 г;	1050
12.	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,05 г; Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 10 г;	Dy <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *4H <sub>2</sub> O – 0,077 г; Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 4,37 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 14,63 г;	1050
13.	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> - 10 г; Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,0499 г; PbO - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> O -	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 0,0509 г; Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 4,37 г;	1050

14.	SiO <sub>2</sub> – 3,27 г; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,32 г; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,47 г; BaO – 4,59 г; ZnO – 0,35 г;	SiO <sub>2</sub> – 3,27 г; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,32 г; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 2,61 г; Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 7,82 г; Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O – 0,94 г;	1050
-----	---	--	------

### Результаты и выводы

Мы взяли самые простые с точки зрения технологии легкоплавкие стёкла на основе оксида свинца, борной кислоты и оксида кремния. Несмотря на относительную лёгкость стеклообразования свинецсодержащих составов, получение стекла этой системы с заданными свойствами связано с определёнными трудностями, такими как присутствие ликвации или неоднородность стекломассы. Одна из причин неоднородности высокая летучесть оксида свинца. Мы сделали несколько образцов повышая концентрацию оксидов лантаноидов, однако ни одна попытка не увенчалась успехом. Получившееся стекло не проявляло люминесцентные свойства, даже при увеличении концентрации ионов редких земель до 5%. Мы считаем, что это произошло из-за наличия в составе ионов железа, которые гасят люминесцентные свойства даже при очень низкой концентрации и практически не пропускают ультрафиолет. Свечению препятствовал также сам оксид свинца, который поглощает УФ-излучение. Интенсивность люминесценции стекла зависит не только от типа активатора и его концентрации, но и от базового состава стекла, изменяя который можно увеличивать выход люминесценции. Мы пришли к заключению о непригодности данной матрицы. Тогда мы решили воспользоваться уже описанными технологиями приготовления стекла на основе тетрабората лития с добавлением европия, но попробовать использовать также и другие ионы лантаноидов. Взятые нами тербий и тулий не обладали такими же сильными люминесцентными свойствами, как европий. Данный состав стекла в отличие от свинецсодержащих стекол, не имеет метастабильной ликвации и обладает небольшой склонностью к кристаллизации, что обусловлено низкой температурой плавления и нахождением состава в области эвтектических точек.

Литий-боратное стекло, легированное Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеет высокую прозрачность в видимом диапазоне. Однако матрица на основе тетрабората лития также не является самой удобной из-за того, что она не устойчива к действию воды. Мы видим перспективы в том, чтобы подобрать более устойчивую матрицу для люминесцентного стекла.

## Список литературы

- [1] «Benefiting from the unique properties of lanthanide ions» J.-C. G. Bünzli
- [2] «Taking advantage of lanthanide luminescent ions» J.-C. G. Bünzli, C. Piguet
- [3] «Люминесцентные стекла для преобразования рентгеновского излучения в радиационных интроскопах» О.В. Казьмина, А.Н. Абияка, Ю.А. Москалев, А.А. Дитц
- [4] «Люминесценция фосфатных стекол, легированных Dy<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>» Хосам А. Хьюи
- [5] «Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность» Дж. Хьюи
- [6] «Оптические материалы и технологии» С.В. Критинина
- [7] «Оптическое материаловедение: оптические стекла» С.В. Немилов
- [8] «Синтез и люминесцентные свойства комплексных соединений лантаноидов с этилоксибензойными кислотами» М. Х. Мутузова
- [9] «Современное представление о строении стёкол и их свойствах» М. М. Шульц, О. В. Мазурин
- [10] «Фотохромное люминесцентное стекло» Б. С. Редькин, В. В. Сеницын, Н. Н. Колесников, В. И. Орлов. Патент РФ №216.015.3DC7