

RYSZARD STĘPIEŃ, EWA PONIŃSKA
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

JAN GRZONKOWSKI
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, INSTYTUT ELEKTROENERGETYKI
pl. Jedności Robotniczej 1, Warszawa

Problematyka wytwarzania szklanych filtrów korekcyjnych do ogniw fotoelektrycznych

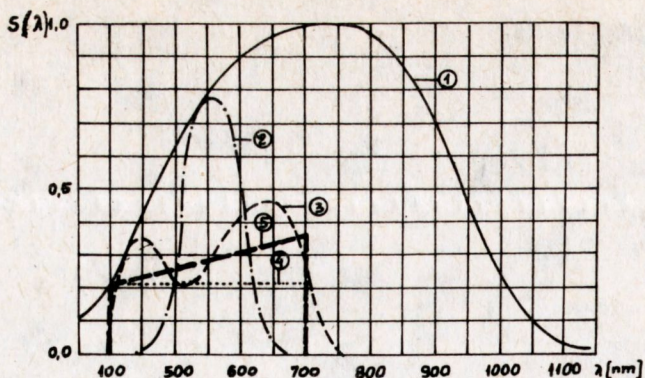
1. WSTĘP

W metrologii promieniowania optycznego często stosowanym fizycznym odbiornikiem fotoelektrycznym jest fotoogniwo krzemowe. W dotychczasowej praktyce ocenę promieniowania optycznego wykonuje się, w zależności od celu jego stosowania, według kilku znormalizowanych krzywych czułości reakcji fotobiologicznych, np. według krzywej czułości oka V/λ , krzywej czułości fotosyntetycznej rośliny S/λ fotosyntezy lub krzywych reakcji o nieselektywnej czułości $S/\lambda = \text{const}$ lub też reakcji nieselektywnie wykorzystujących kwanty promieniowania, niezależnie od ich częstotliwości, np. w pasmie 400-700 nm. Na rysunku 1 przedstawiono wymienione krzywe na tle krzywej czułości fotoogniwa krzemowego. Wspólną cechą krzywych czułości większości reakcji fotobiologicznych użytecznych /dobroczynnych/ jest ich pasmo wartości niezerowych zawarte w pasmie 380-780 nm.

Dokładny pomiar użytecznego promieniowania optycznego /np. użytecznego dla procesu widzenia lub użytecznego fotosyntetycznie/ odbiornikiem fizycznym wymaga, by czułość widmowa odbiornika fizycznego była zgodna z czułością odbiornika rzeczywistego /odpowiednio czułością oka V/λ lub czułością zielonych części rośliny/.

W praktyce wymaganie to oznacza konieczność:

- ograniczenia czułości fotoogniwa w pasmie IR-A - jako promieniowania pasożytniczego przy pomiarze w pasmie widzialnym - do technicznie możliwego, bliskiego zera, minimum;
- skorygowania w pasmie 380-780 nm krzywej czułości widmowej fotoogniwa krzemowego do krzywej wybranej reakcji fotobiologicznej.

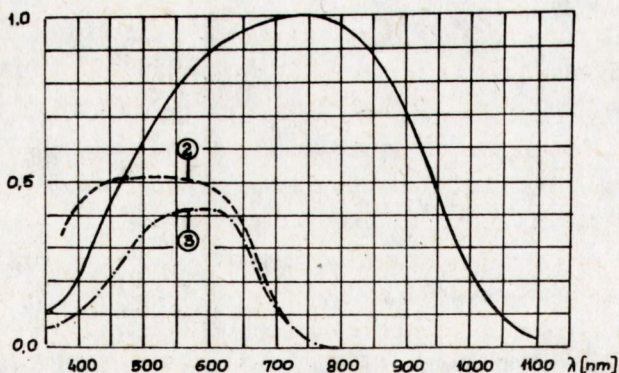


Rys. 1. Krzywe czułości

1 - ogniwa fotoelektrycznego, 2 - fotometru $S/\lambda /_{rel} = V / \lambda /$, 3 - fotometru $S/\lambda /_{rel}$ fotosyntezy, 4 - odbiornika nieselektywnego $S/\lambda /_{rel} = const$, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$, 5 licznika fotonów, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$

Obu celom służą odpowiednio dobrane barwne szklane filtry absorpcyjne. Pierwsze ze szkieł powinno być szkłem o długofalowym progu absorpcji przy długości fali $\lambda = 700 \text{ nm}$, możliwie nieselektywnie przepuszczającym promieniowanie w pasmie od około 380 nm do 700 nm. W katalogach renomowanych firm najbliższym takiego założenia jest szkło typu KG-5 wg Schotta.

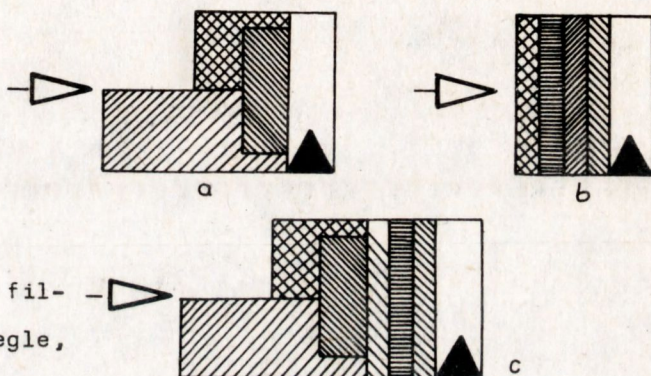
Na rysunku 2 przedstawiono charakterystykę widmowego współczynnika przepuszczania $\tilde{T}/\lambda /$ tego szkła i skutki jego zastosowania jako szkła korygującego krzywą czułości widmowej ogniwa krzemowego. Spośród ważnych procesów fotobiologicznych największe znaczenie praktyczne ma proces widzenia. Odbiornik fizyczny służący do pomiarów wielkości fotometrycznych /światlnych / powinien być, jak to już powiedziano - skorygowany do krzywej czułości tego procesu - międzynarodowo ustalonej krzywej czułości oka obserwatora fotometrycznego CIE - $V/\lambda /$ - Międzynarodowej Komisji Oświetleniowej /CIE 1931/ - rysunek 1.



Rys. 2. Charakterystyka widmowego współczynnika przepuszczania 1 - $S/\lambda /$ ogniwa fotoelektrycznego, 2 - $\tilde{T}/\lambda /$ szkła F-IR /KG-5/, 3 - $S/\lambda /$ ogniwa fotoelektrycznego + szkło F-IR /KG-5/

Zwykle korekcję odbiornika krzemowego do krzywej $V/\lambda/$ realizuje się za pomocą nasadek korekcyjnych zawierających zbiory szkieł barwnych łączonych szeregowo, równoległe lub w sposób mieszany /rys. 3/, osiągając różne stopnie zbliżenia krzywej czułości $S/\lambda/$ skor. skorygowanego w ten sposób odbiornika do krzywej $V/\lambda/$.

Zwykle zwiększenie ilości szkieł w nasadce osłabia mierzony sygnał, czyli zmniejsza selektywną czułość przyrządu. Cenne byłoby więc stosowanie jednego szkła o niezbyt dużej gęstości optycznej, zwanego dalej szkłem "monolitycznym", które w możliwie dużym stopniu przybliżałoby krzywą czułości głowicy pomiarowej /ogniwo + nasadka/ $S/\lambda/$ skor. do krzywej $V/\lambda/$.



Rys. 3. Sposoby łączenia filtrów szklanych:
a - szeregowo, b- równoległe,
c - w sposób mieszany

W literaturze przedmiotu [1] można znaleźć informacje o zbliżonym jakościowo problemie opracowania technologii szkieł monolitycznych $V/\lambda/$ korygujących czułość widmową innego nieselektywnego odbiornika promieniowania /radiometru absolutnego/.

Przy opracowywaniu szkła monolitycznego $V/\lambda/$ korygującego ogniwo krzemowe autorzy niniejszego opracowania wykorzystali niektóre dane z ww. artykułu. Res, M.A. i in., podając niektóre składy chemiczne szkieł spełniających postawione przez nich założenia, nie określili jednak elementów procesu technologicznego oraz stopnia niedoskonałości korekcji.

2. SZKŁO O WYSOKIEJ ABSORPCJI ŚWIATŁA W ZAKRESIE PODCZERWIENI /ODPOWIEDNIK SZKŁA TYPU KG-5/

2.1. Skład chemiczny szkła

Szkło tego typu oznaczone przez nas symbolem F-IR, można otrzymać na bazie układu tlenkowego $P_2O_5 - SiO_2 - B_2O_3 - FeO$. Jony żelaza wprowadzone do szkła jako chromofor dla spełnienia swej roli absorbenta podczerwonej części widma, powinny znajdować się na drugim stopniu utlenienia $/Fe^{2+}/$.

Należy zatem dążyć do uzyskania możliwie najwyższego stosunku stężeń jonów żelaza dwu- i trójwartościowego $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$. Dokonuje się tego przez odpowiedni dobór składu chemicznego szkła i warunków temperaturowo-czasowych i redoksowych jego wytwarzania.

Przeprowadzono serię próbną wytopów szkieł zmieniając procentową zawartość składników tlenkowych w następującym zakresie [% mas.]: P_2O_5 25-75; SiO_2 1-30; B_2O_3 0-40; Al_2O_3 0-10; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 1-6; ZnO 1-8; BaO 0-2; CaO 1-2; MgO 1-2; Na_2O 0-5.

Suma zawartości składników szkłotwórczych $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ zmieniała się w przedziale 74-95% mas.

Najlepsze właściwości, brak krystalizacji i wysoką odporność chemiczną, otrzymano w przypadku szkła zawierającego 67% P_2O_5 , w którym suma $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ wynosiła 80% mas.

2.2. Surowce

Zestawy surowcowe do topienia szkieł sporządzono z wykorzystaniem odczynników chemicznych o stopniu czystości "cz" lub "cz.d.a." P_2O_5 wprowadzono poprzez fosforan dwuamonowy $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

W postaci tlenków wprowadzono SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO . Surowcem dla FeO był szczawian żelazowy $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pozostałe składniki zestawu - to węglany baru, wapnia, magnezu i sodu, a także kwas artoborowy H_3BO_3 .

2.3. Topienie szkła

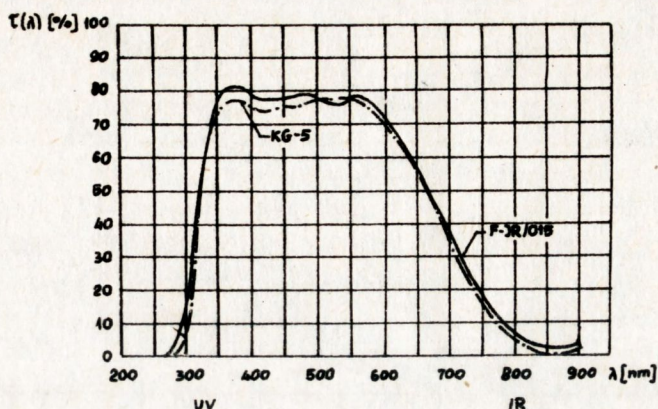
Topienie szkła prowadzono dwustadiowo.

P i e r w s z e s t a d i u m - to proces frytowania, czyli wstępne przetopienie zestawu surowcowego zawierającego dodatki redukcyjne w postaci proszku metalicznego glinu w ilości 1-2% mas. i cukru w ilości 2-4% mas. w stosunku do masy zestawu i otrzymanie tzw. fryty szklanej. Frytę szklaną w czasie jej mielenia do granulacji poniżej 0,3 mm uzupełniano substancjami redukcyjnymi w stężeniu równym 1/3 tej ilości, którą wprowadzano do wyjściowego zestawu surowcowego.

D r u g i e s t a d i u m, czyli topienie właściwe szkła, prowadzono w tyglach ceramicznych o wysokiej zawartości Al_2O_3 w piecu gazowym w atmosferze redukcyjnej. Temperatura topienia i klarowania wynosiła 1523-1633 K. Stosowano intensywne mieszanie masy szklanej. Sumaryczny czas wytopu, liczony od momentu zasypu ostatniej porcji fryty do momentu odlania wytopionej masy szklanej do formy, wynosił ok. 4 godzin. Przy stosowaniu krótszych czasów topienia szkło posiadało skłonność do zamęcania się i krystalizacji w czasie zastygania po odlaniu do formy. Natomiast dłuższe przebywanie masy szklanej w piecu prowadziło do pojawiania się w szkłe brunatnych smug, prawdopodobnie zawierających żelazo na trzecim stopniu utlenienia Fe^{3+} .

2.4. Charakterystyka optyczna szkła typu F-IR

Na rysunku 4 przedstawiono krzywą przepuszczalności światła wytopionego przez nas szkła F-IR/O15 w zakresie długości fali 200-900 nm, otrzymaną z użyciem spektrofotometru firmy Beckman. Dla porównania na rynku tym umieszczono również krzywą przepuszczalności światła dla szkła typu KG-5 wytworzonego przez firmę Schott.



Rys. 4. Krzywe przepuszczalności światła szkła KG-5 /f-my Schott/ i F-IR/O15 /wytopionego w ITME/, grubość próbki 2 mm

Zbieżność obydwu krzywych jest prawie idealna. Cechą charakterystyczną tego typu szkła jest ostre odcinanie zarówno ultrafioletowej jak i podczerwonej części widma przy zachowaniu bardzo wysokiej przepuszczalności w części widzialnej /ok. 80% dla grubości próbki 2 mm/.

3. SZKŁO TYPU FV /λ/

3.1. Skład chemiczny szkła

Szkło tego typu otrzymano wykorzystując czteroskładnikowy układ tlenkowy $P_2O_5 - TiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$. W roli chromoforów występują tu jony miedziowe Cu^{2+} i chromowe Cr^{3+} przy współdziałaniu jonów Ce^{3+}/Ce^{4+} . Wytworzono serię szkła z różną zawartością P_2O_5 w zakresie 40-60% mas. Stężenie CuO zmieniano w szerokim przedziale 0,2-3% mas., natomiast zawartość $K_2Cr_2O_7$ w zestawie surowcowym wahała się w wąskich granicach stężeń 0,05-0,20% mas. Najlepszą charakterystykę optyczną otrzymano w przypadku szkła o następującym założonym składzie chemicznym [% mas.]: $P_2O_5 - 47,87$; $TiO_2 - 8,00$; $Al_2O_3 - 8,00$; $K_2O - 28,50$; $CeO_2 - 5,00$; $CuO - 2,50$; $K_2Cr_2O_7 - 0,13$.

3.2. Surowce

Szkła topiono z zestawów sporządzanych z wykorzystaniem odczynników chemicznych czystych i czystych do analizy.

W skład zestawów surowcowych wchodziły takie substancje, jak: fosforan jednoamonowy $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, węgiel potasowy K_2CO_3 , azotan potasowy KNO_3 , dwuchromian potasu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i tlenki tytanu, glinu, ceru, miedzi.

3.3. Topienie szkła

Szkła topiono w elektrycznym piecu silitowym w warunkach utleniających w temperaturze 1393-1473 K w tyglach alundowych. Najlepsze wyniki otrzymano stosując jednostadiowy proces topienia bezpośrednio z zestawu surowcowego.

Dla stworzenia utleniających warunków wytopu 1/3 przewidzianej ilości K_2O wprowadzano do zestawu poprzez azotan potasowy, pozostałą część K_2O - poprzez węgiel.

Oprócz tego roztopioną masę szklaną intensywnie mieszano i kłębiono sprężonym powietrzem w czasie procesu topienia i klarowania.

Sumaryczny czas wytopu, liczony od momentu zasypania ostatniej porcji stalowej, nie mógł być krótszy niż 4 godziny.

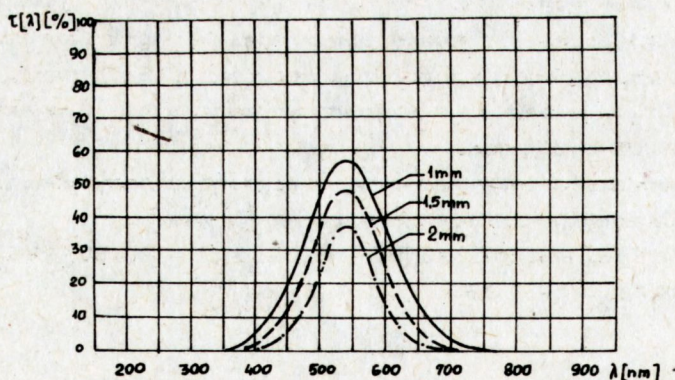
3.4. Charakterystyka optyczna otrzymanego szkła typu FV / λ /

Celem niniejszej pracy było otrzymanie szkła charakteryzującego się krzywą przepuszczalności światła, która swym przebiegiem odpowiadałaby krzywej czułości oka ludzkiego V / λ /.

Maksimum przepuszczalności powinno odpowiadać długości fali około 550 nm. Cała krzywa przepuszczalności dla wartości $\bar{T}/\lambda/ \neq 0$ powinna zawierać się w zakresie długości fal od nie mniej niż 350 nm do nie więcej niż 800 nm.

Na rysunku 5 przedstawiono rodzinę krzywych przepuszczalności w przedziale 200-900 nm dla trzech grubości 1,0; 1,5 i 2,0 mm otrzymanego przez nas szkła FV / λ //100-4 A.

Przebieg krzywych świadczy o dużej ich zgodności z założoną charakterystyką.



Rys. 5. Krzywe przepuszczalności światła szkła FV / λ //100-4 A, otrzymanego w ITME, dla różnych grubości próbek

4. KRYTERIA OCENY SZKIEŁ DO KOREKCJI WIDMOWEJ

Stopień doskonałości korekcji f_1 - a więc doskonałości szkieł korygujących, może być między innymi określony ułamkiem, w liczniku którego występuje wartość pola zakreskowanego na rysunku 6, zaś w mianowniku wartość pola pod krzywą v/λ .

Ten sposób określania stopnia doskonałości korekcji rozwinięty został przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową /CIE/, która w dokumencie nr 53 /1982 r./ określiła sposób wyznaczania błędu f_1' , którego sens przedstawiono poniżej, zależnością

$$f_1' = \frac{\int_0^{\infty} S^*(\lambda)_{rel} \cdot v(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} v(\lambda) \cdot d\lambda} \cdot 100\% = 0,93584 \int_0^{\infty} S^*(\lambda)_{rel} \cdot v(\lambda) \cdot d\lambda \%$$

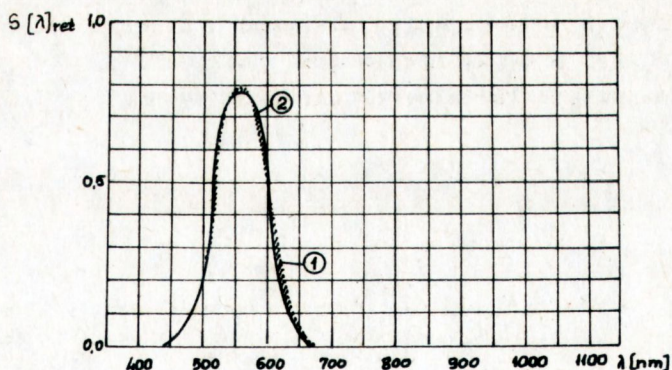
w której

$$S^*(\lambda)_{rel} = \frac{\int_0^{\infty} S_A(\lambda) \cdot v(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} S_A(\lambda) \cdot S(\lambda)_{rel} \cdot d\lambda} \cdot S(\lambda)_{rel}$$

$S_A(\lambda)$ - względny rozkład widmowy promieniowania źródła A

$S(\lambda)_{rel}$ - względna czułość widmowa głowicy pomiarowej

Dokument CIE nr 68 [2] szacuje najniższą wartość błędu f_1' wynikającą z aktualnych możliwości technologicznych na 2%, z uwagą, że dla wszystkich przyrządów fotometrycznych jakość korekcji do krzywej $v(\lambda)$ ma specjalne znaczenie i w związku z tym wartość błędu f_1' winna być tak mała, jak to technicznie możliwe:



Rys. 6. Krzywe pomocnicze do określania stopnia doskonałości korekcji widmowej
1 - krzywa dla głowicy skorygowanej, 2 - założona krzywa teoretyczna v/λ

Norma DIN 5032 część 7 [3] określa maksymalną wartość błędów f'_1 dla przyrządów różnych klas: L - najwyższa, A - wysoka, B - średnia, C - niska na - odpowiednio - 1,5%, 3%, 6% i 9%.

Literatura przedmiotu dla różnych przyrządów podaje wartości parametru f'_1 :

- 1/ luksomierze o bardzo starannej korekcji przy pomocy $f'_1 = 2-3\%$ zespołu szkieł,
- 2/ luksomierze ze średniej jakości korekcją widmową $f'_1 = 6-9\%$.

W naszej pracy otrzymaliśmy następujące wartości f'_1 :

- 1/ głowica ze szkłem monolitycznym V / λ / $f'_1 = 9\%$,
- 2/ głowica ze szkłem monolitycznym V / λ / i z jednym szkłem szeregowym F-IR $f'_1 = 5-6\%$.

5. WNIOSKI

Opracowane szkło monolityczne V / λ / umożliwia korekcję czułości widmowej ogniwa krzemowego na poziomie jakości korekcji popularnych luksomierzy - grupa C wg DIN 5032 część 7 [3].

Zastosowanie jednego dodatkowego szeregowego szkła, np. typu F-IR otrzymanego przez nas, umożliwia korekcję na poziomie wyższym niż średni, przy czym korekcja indywidualna poszczególnych ogniw serii jest możliwa przy niewielkich zmianach grubości szkieł: monolitycznego V / λ / i szeregowego F-IR.

Jest to najprostszy sposób uzyskiwania przyrządów klasy C, a w niedługim czasie również klasy B - wystarczająco dokładnych w pomiarach poligonowych i niektórych laboratoryjnych.

Szkło typu F-IR, absorbujące podczerwoną część widma, otrzymać można w układzie tlenkowym $P_2O_5 - SiO_2 - B_2O_3 - FeO$ przy zachowaniu silnie redukcyjnych warunków wytopu.

Szkło charakteryzujące się krzywą przepuszczalności światła typu V / λ / z maksimum w 550 nm, można otrzymać w układzie tlenkowym $P_2O_5 - TiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$ z wykorzystaniem jonów Cu^{2+} i Cr^{3+} jako chromoforów i zachowaniem utleniających warunków wytopu.

LITERATURA

1. Res, M.A.: Filter glasses for Photometric Application, Applied Optics, 1975, Vol. 14, pp. 1017-1020
2. CIE 1985, Method of characterizing illuminance meter. Performance, characteristics and specification
3. DIN 5032, Teil 7, Lichtmessung, Klasseneinteilung von Beleuchtungsstarke

/Tekst dostarczono 1988.02.01/