

## Инфракрасные спектры фторобериллатных стекол с малыми добавками фторидов редких земель цериевой группы

А. А. Маргарян и К. С. Евстропьев

Содержание редкоземельных фторидов  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{SmF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  в количестве 0,02 мол. % во фторобериллатных стеклах, сваренных в инертной атмосфере, приводит к значительному уменьшению светопоглощения в области  $3505\text{--}3535\text{ см}^{-1}$ .

Высокая светопрозрачность фторобериллатных стекол позволяет исследовать их в ультрафиолетовой, видимой и ближайшей инфракрасной областях спектра, что является одним из ценных свойств таких стекол.

В работах [1, 2] приводятся инфракрасные спектры пропускания (в области  $2000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ ) фторобериллатных стекол различного состава и стеклообразного фтористого бериллия. На всех кривых в области  $3508\text{--}3535\text{ см}^{-1}$  намечается характерная полоса поглощения. Это связано с наличием во фторобериллатных стеклах в виде загрязнений ОН групп. Устранение их повышает прозрачность стекол в ближайшей инфракрасной области спектра. Авторами работ [3] были синтезированы прозрачные для инфракрасных лучей (до  $2000\text{ см}^{-1}$ ) фторобериллатные стекла сложного состава, не содержащие полосы поглощения в области  $3508\text{--}3535\text{ см}^{-1}$ . Однако, введение в такие стекла до 5 мол. %  $\text{PbF}_2$  резко срезает их ультрафиолетовую прозрачность.

Влияние ОН полосы установлено и для других видов стекол (кислородных, халкогенидных и т. д.). В работе [4] изучены инфракрасные спектры пропускания 13 оптических стекол типа флинт. Максимум поглощения обнаружен здесь в области длин волн  $2871\text{ см}^{-1}$ . По данным Шульца и Дитцеля [5], положение минимума прозрачности смещается в пределах  $3508\text{--}3759\text{ см}^{-1}$ . Это смещение в основном зависит от природы основной структуры R ( $\text{R}\text{--}\text{OH}$ ). Хитон и Мур [6] считают, что в кислородных стеклах может содержаться достаточное количество воды, которое вызывает сильное поглощение в области  $1666$  и  $3333\text{ см}^{-1}$ . По Расселу [7], растворимость воды в расплаве стекла зависит от температуры и от силы поля катионов — модификаторов (влияние валентности катиона и расстояния катион — кислород). Показано [8], что в зависимости от добавок различных солей к ионным растворам, содержащим ОН группы, положение полосы ОН в инфракрасном спектре смещается.

В работах [9] одним из нас совместно с Медведевым было исследовано влияние редкоземельных фторидов (цериевой группы) на ультрафиолетовую светопрозрачность фторобериллатных стекол. Представляло интерес изучить и инфракрасные спектры исследуемых нами стекол с добавками фторидов редких земель.

В процессе варки фторобериллатных стекол, по мере изменения степени влажности атмосферы над расплавом стекла, изменяется интенсивность полосы поглощения ОН группы. Исходя из этого, исследуемые стекла были синтезированы в атмосфере сухого технического азота (поступающего в печь через систему осушки). Варка фторобериллатного стекла в инертной атмосфере (азот, аргон) дает возможность получать стекла с воспроизводимыми кривыми светопропускания в широкой области спектра. Варка таких стекол на нашей установке дала возможность проследить изменения интенсивности поглощения ОН полосы в зависимости от природы вводимых в стекло редкоземельных фторидов.

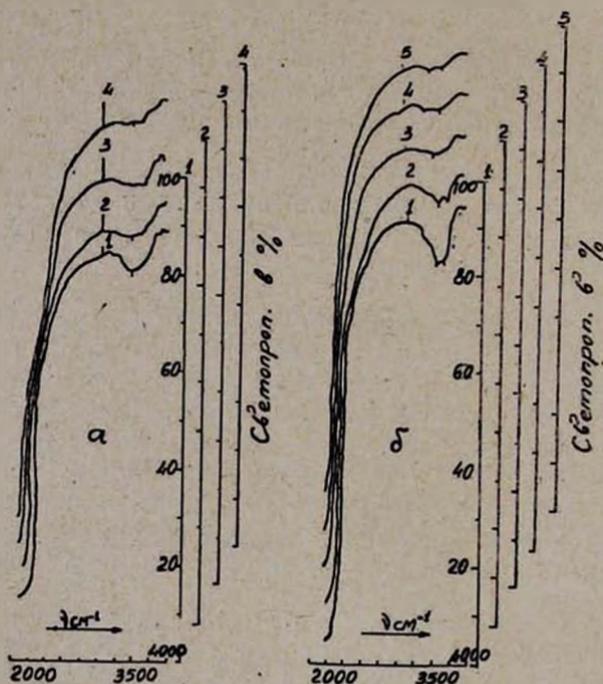


Рис. 1. Светопропускание фторобериллатных стекол.  
 а) 1 — исходное стекло щелочного состава. 2 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{NdF}_3$ . 3 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{PrF}_3$ . 4 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{LaF}_3$ .  
 б) 1 — исходное стекло бесщелочного состава. 2 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{SmF}_3$ . 3 — с добавкой  $\text{NdF}_3$ . 4 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{PrF}_3$ . 5 — с добавкой  $\text{LaF}_3$ .  
 Толщина образцов 9,40—9,50 мм.

На рисунках 1(а) и 1(б) приведены кривые светопропускания фторобериллатных стекол щелочного и бесщелочного состава (таблица 1) в пределах частот 2000—4000  $\text{см}^{-1}$ . В обоих стеклах присутствие редкоземельных ионов значительно влияет на интенсивность полосы поглощения в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$ . Лучший результат получается для фтористого лантана (кривая 4 рис. 1(а) и кривая 5

рис. 1(б)), как в щелочных, так и в бесщелочных фторобериллатных стеклах. Влияние других редкоземельных ионов:  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ,  $\text{Pr}^{+3}$  на интенсивность ОН полосы неоднозначно и колеблется в пределах от 80 до 90% светопрозрачности. Вероятно, это связано с природой редкоземельных ионов (величина ионного радиуса, заряд и т.д.). Полученные результаты относятся к стеклам с содержанием редкоземельных фторидов в количестве 0,02 мол. % сверх 100. Исследовалось влияние и других концентраций редкоземельных фторидов на интенсивность полосы поглощения в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$ . На рисунке 2 представлены инфракрасные спектры светопропускания бесщелочного фторобериллатного стекла (табл. 1) с добавками редкоземельных фторидов в количестве 0,01 мол. %. В этом случае

Таблица 1  
Составы исходных стекол

Составы в мол. %					
$\text{BeF}_2$	$\text{AlF}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{MgF}_2$	KF
35	20	20	15	10	—
49	15	12	—	—	24

интенсивности поглощения в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$  для различных фторидов мало отличаются между собой по сравнению с исходным стеклом. Исключение составляет фторид лантана (кривая 5): поглощение в этой области спектра у стекла, содержащего фторид лантана, меньше, чем для стекол с добавками других фторидов.

Были рассмотрены инфракрасные спектры фторобериллатных стекол, содержащих редкоземельные фториды от 0,05 до 1 мол. %.—Здесь не удалось обнаружить избирательного влияния различных добавок редкоземельных фторидов на светопоглощение в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$ .

Некоторый интерес представляли инфракрасные спектры фторобериллатных стекол с добавками тяжелых фторидов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BiF}_3$ . Они были введены в стекло в количестве 0,02, 0,05 и 0,1 мол. % сверх 100. Действие  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BiF}_3$  на положение ОН полосы приведено на рисунке 3. Как видно, интенсивности поглощения ОН полосы для стекол с добавкой фторидов свинца и висмута близки. Добавки 0,02 мол. % незначительно уменьшают поглощение в области

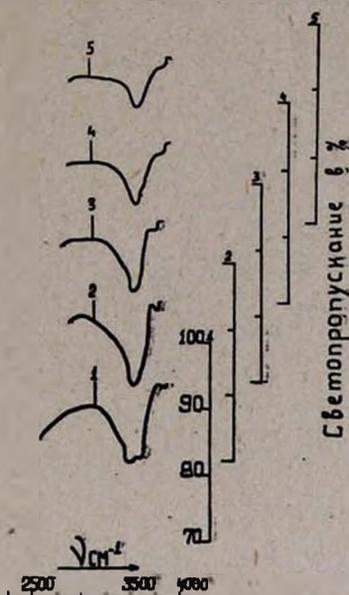


Рис. 2. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла с добавкой 0,01 мол. % редкоземельных фторидов. 1 — исходное стекло. 2 —  $\text{PrF}_3$ . 3 —  $\text{NdF}_3$ . 4 —  $\text{SmF}_3$ . 5 —  $\text{LaF}_3$ . Толщина образцов 9,50 мм.

3508—3535  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с исходным стеклом. При концентрации 0,05 и 0,1 мол. %  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BiF}_3$  светопропускание в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$  снижается до 66—72%.

Дополнительно были изучены инфракрасные спектры фторобериллатных стекол бесщелочного состава (табл. 1) с содержанием редкоземельных фторидов 0,02 мол. %, сваренных в атмосфере воздуха. Относительная влажность лабораторного воздуха в среднем составляла 70—75% при  $t = 20^\circ\text{C}$ . В области частот 3508—3535  $\text{см}^{-1}$

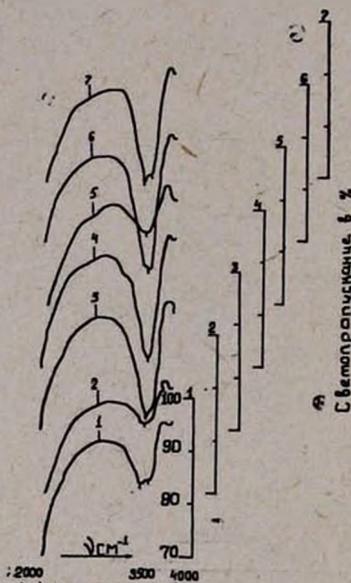


Рис. 3. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла с добавками  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ . 1 — исходное стекло. 2 — 0,02 мол. %  $\text{PbF}_2$ . 3 — 0,05 мол. %  $\text{PbF}_2$ . 4 — 0,10 мол. %  $\text{PbF}_2$ . 5 — 0,02 мол. %  $\text{BiF}_3$ . 6 — 0,05 мол. %  $\text{BiF}_3$ . 7 — 0,10 мол. %  $\text{BiF}_3$ . Толщина образцов 9,40 мм.

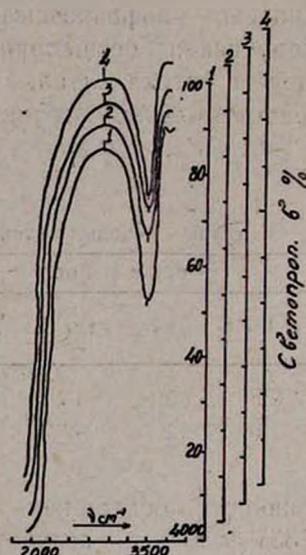


Рис. 4. Светопропускание бесщелочного фторобериллатного стекла, сваренного в атмосфере воздуха. 1 — исходное стекло. 2 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{NdF}_3$ . 3 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{SmF}_3$ . 4 — с добавкой 0,02 мол. %  $\text{LaF}_3$ . Толщина образцов 8,50—8,55 мм.

(рис. 4) вырисовываются резкие полосы поглощения, характерные для ОН группы. По сравнению с исходным стеклом (кривая 1), стекла с добавками редкоземельных фторидов имеют несколько уменьшенное поглощение в области 3508—3535  $\text{см}^{-1}$ .

Как было показано нами [9], содержание 0,02 мол. % редкоземельных фторидов во фторобериллатных стеклах приводит к эффективному повышению ультрафиолетовой светопрозрачности. Настоящее исследование показывает, что это справедливо и для прозрачности в инфракрасной области спектра.

ЛТИ им. Ленсовета

Кафедра технологии стекла

Поступило 13 XII 1965

ՑԵՐԻՈՒՄԻ ԽՄԲԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԵՐԻ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ  
 ՀԱՎԵԼՈՒՐԴՆԵՐՈՎ ՖՏՈՐԱԲԵՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ  
 ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ս. Ս. Մարգարյան և Կ. Ս. Մխչյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են հիմնալին և ոչ հիմնալին ֆտորաբերիլատալին ապակիների ինֆրակարմիր սպեկտրները 2000—4000 սմ<sup>-1</sup> սպեկտրալ մարզում:

Ներկայացրած կորերից (նկ. 1 և 2) երևում է, որ վերոհիշյալ ապակիներում հազվագյուտ հոգերի ֆտորիդների ներկայութունը խիստ ազդում է ՕՆ խմբի լուսակլանման վրա (3508—3535 սմ<sup>-1</sup>):

Ֆտորաբերիլատալին ապակիների բարձր լուսաթափանցելիութունը հնարավորութուն է տալիս կատարելու հետազոտութուններ սպեկտրի լայն մարզում, սկսած հեռավոր ուլտրամանուշակագույնից մինչև մոտակա ինֆրակարմիր ալիքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Heyne, *Angew. Chem.*, **28**, 473 (1933).
2. Л. Р. Бацакова, А. Н. Новоселова, *Изв. вузов* (1959), *Химия*, **5**, стр. 751.
3. Г. Т. Петровский, М. В. Проскуряков, *Авторское свид. № 159004*; Г. Т. Петровский, *Оптико-механическая промышленность* (1964), **7**, стр. 39.
4. G. W. Cleek, J. J. Villa, C. H. Hahner, *J. opt., Soc. Amer.*, **49**, 1090, (1959).
5. H. Schulz, A. Dletzel, *Glastech. Ber.*, **28**, 375 (1955).
6. H. M. Heaton, H. Moor, *J. Soc. Glass. Tech.*, **41**, 28T (1957).
7. L. E. Russell, *J. Soc. Glass. Tech.*, **41**, 304T (1957).
8. И. С. Перельгин, *Оптика и спектроскопия*, **3**, 353 (1962); B. D. Waldron, *J. Chem. Phys.*, **26**, 809, (1957); J. Bufalini, K. H. Stern, *Science*, **130**, 1249 (1959).
9. Н. М. Медведев, А. А. Маргарян, *Изв. АН АрмССР*, **XH 18**, 437 (1963).  
 А. А. Маргарян, Н. М. Медведев, *Арм. хим. ж.*, **19**, 167 (1966).