

В. А. ФЛОРИНСКАЯ и Р. С. ПЕЧЕНКИНА

СПЕКТР ПРОПУСКАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 24 XI 1952)

Введение. Изучение спектров отражения и пропускания стекол в инфракрасной области в применении к силикатному стеклу позволяет делать заключения о состоянии тетраэдра SiO_4 , являющегося основным структурным элементом стекла, а также о наличии или отсутствии упорядоченности во взаимном расположении этих тетраэдров.

Изучением спектров отражения силикатов и силикатных стекол занимались многие исследователи (1-7). Наиболее существенными работами по изучению структуры силикатов являются работы Шеффера, Матосси и Виртца (2) и Матосси и Кругера (3). Они исследовали спектр отражения большого числа силикатов в интервале от 2 до 30 μ и установили, что все без исключения силикаты в области 8—11 и 17—20 μ имеют резкие селективные максимумы отражения, соответствующие внутренним активным колебаниям атомов в тетраэдре SiO_4 . Между ними около 12,5 μ находится неактивная, не проявляющаяся в отражении частота, соответствующая частоте пульсации тетраэдра SiO_4 , которая в особом частном случае, когда тетраэдры SiO_4 соединены между собой в правильные замкнутые кольца, как в случае кристаллов кварца, активизируется и проявляется в спектре отражения. Таким образом, если в спектре отражения силиката у 12,5 μ наблюдается полоса отражения, то это является характерным признаком того, что кристалл имеет кольцевую структуру. Из большого числа изученных кристаллов (порядка 50) только 5 кварц, апофилит, берилл, кордиерит, бенчтойд) имеют в спектре отражения эту полосу, т. е. кольцевание тетраэдров представляет собой сравнительно редкое явление у силикатов.

Частоты, лежащие в близкой инфракрасной области (до 7 μ), являются обертонами и комбинационными частотами. Для изучения по ним структуры силикатов они мало пригодны. Наоборот, полосы, соответствующие основным частотам, в особенности полоса, лежащая между 8 и 11 μ , позволяют сделать ряд выводов о структуре силикатов. Так, оказалось, что в тех случаях, когда силикат имеет островную структуру, т. е. тетраэдры SiO_4 изолированы друг от друга или связаны через какие-то другие группы атомов, например октаэдры AlO_6 , положение главного максимума занимает крайнее длинноволновое положение 11—11,2 μ . По мере увеличения степени полимеризации тетраэдров и перехода от островной структуры к цепной, полосатой, слоистой и, наконец, к пространственной решетке тетраэдров SiO_4 , главный максимум смещается в сторону коротких длин волн и у кварца, имеющего пространственную решетку, занимает одно из наиболее коротковолновых положений, а именно 8,9 μ . Из кристаллов с пространственной решет-

кой еще у альбита максимум находится поблизости от кварцевого максимума.

Матосси и Блушке (5), исследовавшие ряд силикатных стекол в интервале 2—30 μ , обнаружили у них полосы, связанные с активными колебаниями атомов в тетраэдре SiO_4 . Эти полосы по сравнению с полосами кристаллов размыты и сдвинуты в сторону длинных волн. Чем

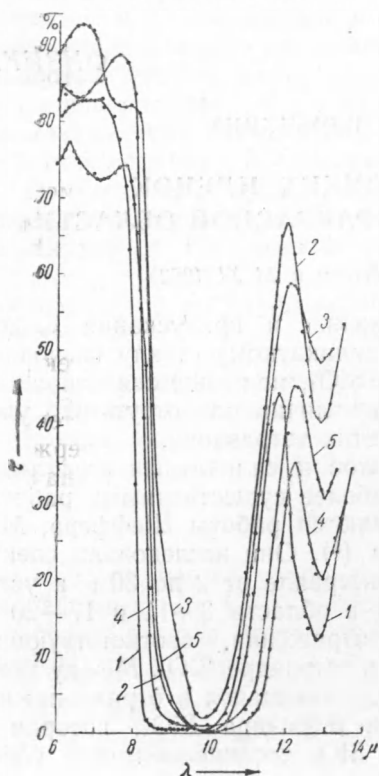


Рис. 1. 1—Ф-1, 2—ТФ-1; 3—ТФ-3; 4—ТФ-5; 5—ТФ-7

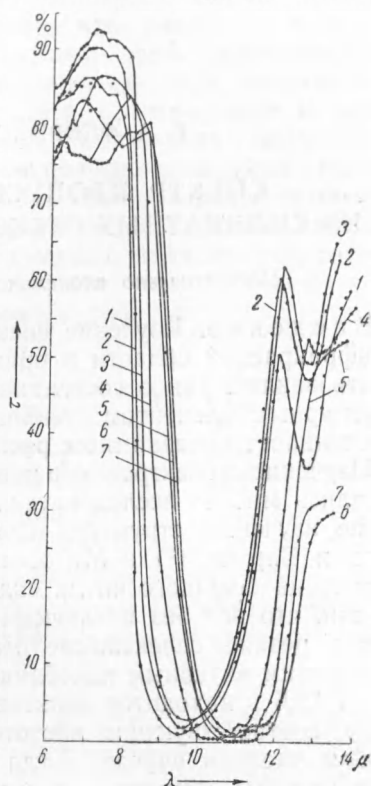


Рис. 2. 1—23% Рb, 2—30%, 3—35%, 4—50%, 5—60%, 6—66,66%, 7—69% Рb

больше содержание в стеклах металлических ионов и чем больше их размеры, тем сильнее сдвиг в сторону длинных волн. У плавленного кварца эти авторы обнаружили также полосу 12,5 μ , что является характерным признаком наличия правильного кольцевания тетраэдров. Я. Герловин (8), исследовавший спектр пропускания пленок из стекла в инфракрасной области, показал, что у четырех исследованных им натрово-силикатных стекол, двухкомпонентных и с добавками окиси кальция, также обнаруживается полоса около 12,5 μ с максимумом при 13 μ .

Из сказанного следует, что изучение спектров отражения и пропускания стекол позволяет получить ценные сведения о структуре стекла. Поэтому нами был исследован спектр отражения и пропускания большого количества обычных стекол и стекол с длительной тепловой обработкой. В настоящем сообщении излагаются некоторые результаты исследования спектров пропускания тонких пленок из стекла в области от 7 до 14 μ .

Методика эксперимента. Исследовался спектр пропускания двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол с переменным содержанием окиси свинца от 23 до 69 мол. % и спектр пропускания некоторых

промышленных флинтowych и кроновых стекол. Для исследования применялись тонкие пленки толщиной порядка 1—3 μ и даже тоньше, которые вытягивались непосредственно из расплава стекла. Измерение пропускания пленок производилось на спектрофотометре Бекмана.

Результаты измерения пропускания. На рис. 1 показаны кривые пропускания пленок из советских промышленных флинтowych Ф-1, ТФ-1, ТФ-3, ТФ-5, ТФ-7. Наличие в спектре свинцовых стекол полосы поглощения около 13 μ свидетельствует, как указывалось выше, о существовании областей (кристаллитов) с упорядоченным расположением атомов. Рис. 1 показывает, что при увеличении содержания окиси свинца максимумы полос поглощения при 9 и 13 μ смещаются в сторону больших длин волн. Из рис. 1 также видно, что вторая полоса поглощения ослабевает с увеличением содержания в стекле PbO.

На рис. 2 показано пропускание двухкомпонентных свинцовых стекол с содержанием окиси свинца в 23, 30, 35, 50 (состав, отвечающий метасиликату свинца), 60, 66,66 (состав ортосиликата свинца) и 69 мол. %. Из сопоставления кривых видно, что при увеличении содержания PbO с 23 до 60% максимум поглощения смещается в сторону длинных волн с 9,5 до 11,1 μ , а при дальнейшем увеличении содержания PbO смещение максимума поглощения прекращается; для всех последующих стекол максимум лежит при 11,0—11,1 μ . У всех тяжелых флинтowych стекол, начиная с состава метасиликата свинца, этот максимум слегка раздвоен. Вторая полоса поглощения, указывающая на существование в стекле зон с упорядоченным расположением атомов, при увеличении содержания PbO последовательно смещается с 12,8 до 13,05 μ и при этом значительно ослабевает. Однако еще при составе стекла, отвечающем метасиликату свинца, эта полоса наблюдается. Это указывает на то, что даже в стекле, состав которого точно отвечает определенному химическому соединению, существуют области с упорядоченным расположением молекул кремнезема, т. е. в стекле силикат свинца частично диссоциирован. При содержании окиси свинца больше 50% вторая полоса поглощения в спектре стекла совсем исчезает. Следовательно, увеличение содержания металлических ионов в стекле сильно ослабляет кольцевание тетраэдров и при концентрации в 60 мол. % и выше приводит к полному уничтожению этого кольцевания.

У всех кристаллов островной структуры главный максимум отражения лежит при 11,0—11,2 μ . Следовательно, тяжелые свинцовые стекла — это стекла островной структуры. Начиная с 60%, вся полимеризация тетраэдров SiO₄ нацело разрушена, при дальнейшем увеличении содержания металлических ионов разрушать уже больше нечего, поэтому максимум и остановился у 11,1 μ . Вполне понятным становится, что при этом вторая полоса поглощения полностью исчезает.

Известно, что показатель преломления и рефракция свинцовых стекол сильно возрастают с увеличением содержания PbO. Это увеличение связано не только с тем, что окись свинца имеет высокую рефракцию, но также с изменением рефракции кислородных ионов. В силикатном стекле приблизительно 90% всей рефракции стекла обусловлено ионами кислорода. В работах, посвященных изучению зависимости оптических свойств стекол от состава (9, 10), показано, что молекулярная рефракция кислородных ионов в свинцовых стеклах сильно возрастает с увеличением содержания PbO. Рефракция стекла в видимой области обусловлена колебаниями электронов. В силикатных стеклах электронное облако ионов кислорода находится под сильным стабилизирующим действием четырехвалентного иона кремния Si⁴⁺. Если смещение основной инфракрасной полосы поглощения связано с увеличением атомных расстояний (2) в тетраэдре SiO₄, то стабилизирующее влияние Si⁴⁺ на электронное облако иона O⁻ уменьшается и, следовательно, рефракция ионов кислорода при этом должна действительно увеличиваться. Это яв-

ляется одной из причин возрастания рефракции ионов кислорода и, следовательно, стекла.

Второй из причин увеличения рефракции стекла является наличие ультрафиолетовой полосы поглощения у свинцовых стекол в области 2300—2500 Å. Возникновение этой полосы поглощения обязано образо-

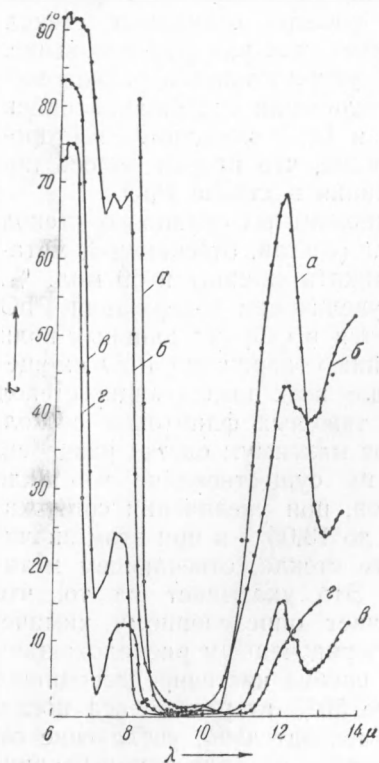


Рис. 3

ванием комплексных ионов из ионов свинца и кислорода. Чем больше содержание ионов свинца в стекле, тем больше число комплексных ионов и тем сильнее полоса поглощения в ультрафиолетовой области. Наличие же полосы поглощения, близкой к видимой области, неизбежно должно привести к увеличению рефракции стекла и вычисляемой из нее рефракции кислородных ионов⁽⁹⁾.

На рис. 3 показано пропускание пленок из кроновых стекол. Кривая *a* относится к двухкомпонентному стеклу состава 33,33 мол. % Na_2O и 66,66 % SiO_2 , т. е. к стеклу состава бисиликата натрия. Помимо полосы поглощения у 9—10 μ имеется еще очень сильная полоса поглощения с максимумом у 13 μ . Это свидетельствует о том, что в стекле этого состава кольцевание тетраэдров очень сильно выражено. Кривая *б* относится к пропусканию промышленного крона К-8. У этого стекла также имеется вторая полоса поглощения с максимумом у 12,6 μ , т. е. как у плавленого кварца. Эта полоса в многокомпонентном кроне сильно ослаблена по сравнению с натрово-силикатным двухкомпонентным стеклом и промышленными флинтами. На кривых *в* и *г* представлено пропускание среднего крона БК-10 (*в*) и тяжелого крона ТК-5 (*г*). У обоих кронов основная полоса поглощения размыта по сравнению с другими стеклами. Кроме нее, у этих стекол имеется еще полоса поглощения с максимумом у 7,2 μ , обязанная своим существованием связям В—О. У крона БК-10 имеется еще, как и у К-8, полоса поглощения с максимумом при 12,8 μ . Как и у К-8, эта полоса сильно ослаблена по сравнению с малокомпонентными стеклами, у стекла же ТК-5 в этой области полоса исчезла. Отсюда следует, что многокомпонентность стекла значительно понижает кольцевание тетраэдров и в некоторых случаях приводит к его полному уничтожению.

Поступило
5 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Reinkober, Ann. d. Phys., 34, 343 (1911). ² C. Schaefer, F. Matossi, K. Wirtz, Z. f. Phys., 89, 210 (1934). ³ F. Matossi, G. Kruger, ibid., 99, 1 (1936). ⁴ F. Matossi, O. Bronder, ibid., 111, 1 (1938—1939). ⁵ F. Matossi, H. Bluschke, ibid., 108, 295 (1938). ⁶ A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am., 36, 2, 95 (1946). ⁷ S. Anderson, J. Am. Cer. Soc., 33, No. 2, 45 (1950). ⁸ Я. Герловин, ДАН, 38, № 1, 4, 5 и 6 (1943). ⁹ E. Kordes, Z. f. phys. Chem., B 44, 13, 243 (1939). ¹⁰ М. С. Генрих, Журн. опт.-мех. пром., № 7 (1941).