

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016

ОКСИФТОРИДНЫЕ ГЕРМАНАТНЫЕ СИСТЕМЫ $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКОЛ В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

**Татевик Васаковна Григорян¹, Ваган Петросович Тороян², Лусине Альбертовна Гаспарян³,
Джулия Рафаеловна Еганян⁴, Гоарик Габриеловна Манукян⁵, Николай Бабкенович Князян⁶**

^{1–6}Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, г. Ереван

¹tatev1984@mail.ru

²toroyan50@mail.ru

³lagasparyan@list.ru

⁴julia.yeganyan@gmail.com

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Аннотация

Представлены результаты изучения влияния оксидов Me_2O_3 (Me — Al, Ga; Y, Bi) и фторидов MeF_2 (Pb, Ba, Sr) на теплофизические и оптические свойства стекол систем $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$. Установлено, что частичное замещение кислорода фтором позволяет регулировать значения оптических показателей стекол и получить высокопрозрачные материалы для ИК-области спектра.

Ключевые слова:

относительная дисперсия, показатель преломления, прозрачность, ИК-области спектра

Для цитирования:

Оксифторидные германатные системы $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ как основа для синтеза прозрачных стекол в ИК-области спектра / Т. В. Григорян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 91–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016.

Original article

OXYFLUORIDE GERMANATE SYSTEMS $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ AS A BASIS FOR THE SYNTHESIS OF TRANSPARENT GLASSES IN THE IR-REGION OF THE SPECTRUM

**Tatevik V. Grigoryan¹, Vahan P. Toroyan², Lusine A. Gasparyan³, Julia R. Yeganyan⁴,
Goharik G. Manukyan⁵, Nikolay B. Knyazyan⁶**

^{1–6}M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of the Republic of Armenia, Yerevan

¹tatev1984@mail.ru

²toroyan50@mail.ru

³lagasparyan@list.ru

⁴julia.yeganyan@gmail.com

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Abstract

The results of studying the effect of oxides Me_2O_3 (Me — Al, Ga; Y, Bi) and MeF_2 fluorides (Pb, Ba, Sr) on the thermophysical and optical properties of glasses in the $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ systems are presented. It has been established that the partial replacement of oxygen by fluorine makes it possible to control the values of the optical parameters of glasses and obtain highly transparent materials for the IR-region of the spectrum.

Keywords:

relative dispersion, refractive index, transparency, IR

For citation:

Oxyfluoride germanate systems $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$ as a basis for the synthesis of transparent glasses in the IR-region of the spectrum / T. V. Grigoryan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 91–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.016.

Введение

Развитие современной техники невозможно без создания широкого спектра новых материалов для управления функциональными характеристиками оптического излучения. Оксидные стекла нового состава с высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне преимущественно разрабатываются

на основе германатных и германий-силикатных систем, содержащих тяжелые металлы. В результате многочисленных исследований, проведенных нами в германатных и силикатных стеклообразующих системах, установлено, что в присутствии Me_2O_3 ($\text{Me} — \text{Al, Ga, Bi, Y}$) и катионов-модификаторов в пространственной сетке стекол происходит изоморфное замещение $[\text{CeO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$ основных групп и $[\text{MeO}_4]$ [1–5]. Уникальное влияние катионов-модификаторов на способность групп $[\text{MeO}_4]$ и $[\text{GeO}_4]$, $[\text{SiO}_4]$ строить единый пространственный каркас объясняется sp^3 -гибридизацией Me^{3+} и образованием поляризованных комплексов типа $[\text{MeO}_4]_2\text{Me}^{2+}$, в которых отрицательный избыточный заряд компенсируется катионами модификаторами, расположенными в координационной сфере комплекса. Такое структурное преобразование позволяет прогнозировать и синтезировать новые, устойчивые к кристаллизации, высокопрозрачные стекла с низкими температурами стеклования.

В данной работе представлены результаты изучения влияния оксидов ($\text{Me} — \text{Al, Ga; Y, Bi}$) и фторидов MeF_2 (Pb, Ba, Sr) на теплофизические и оптические свойства стекол систем $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{--Me}_2\text{O}_3\text{--MeF}_2$.

Установлено, что частичное замещение кислорода фтором (обладающим малой полярностью по сравнению с ионами кислорода) позволяет регулировать значения относительной дисперсии ($\nu = 55\text{--}25$) стекол, с сохранением при этом относительно высоких значений показателя преломления ($n_D = 1,660\text{--}2,050$) и прозрачности в ИК-области спектра.

В наших ранних исследованиях [6–10] было показано, что германатные системы, содержащие одновременно фториды щелочноземельных и трехвалентных металлов, более склонны к кристаллизации расплавов, которая усиливается с увеличением концентрации фторидов. С целью повышения кристаллизационной устойчивости, регулирования оптических показателей стекол и повышения пропускания в ИК-области спектра показатели в системы были введены эквимольные количества оксида и фторида одноименных элементов (SrO/SrF_2 ; BaO/BaF_2 ; PbO/PbF_2) для управления значений n_D и ν , а также для повышения ИК-пропускания стекол.

Цель данной работы — синтез и разработка новых высокопрозрачных стекол в ИК-области спектра на основе оксифторидных германатных систем $\text{GeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--MeO/MeF}_2$ ($\text{Me} — \text{Sr, Ba}$).

Результаты исследований

Для создания стекол с высокой прозрачностью в ИК-диапазоне и улучшенными оптическими параметрами исследованы области стеклообразования и ликвации, диаграммы плавления и кристаллические фазы $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7(\text{BaGeO})\text{--Me}_2\text{O}_3(\text{Me} — \text{Al, Ga, Bi})\text{--MeF}_2(\text{MeF}_3)$, определены оптические и физико-химические свойства синтезированных стекол.

Синтез стекол проводили в корундовых и платиновых тиглях в электропечи при температуре $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$. Для снижения летучести компонентов в пекарную смесь вводили GeO_2 в виде предварительно синтезированных германатов свинца и бария, а для снижения температуры кипения использовали эвтектические соединения оксидов и фторидов. На рис. 1а и б показаны области стеклообразования стекол исследуемых систем, устойчивых к кристаллизации.

Стекла $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{--PbF}_2$ образуются при содержании PbF_2 до 50 мол. %, температура ликвидуса системы снижается от 820 до 600°C . Основной кристаллической фазой является $\alpha\text{-Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$, в области стеклования, в кристаллической фазе, преобладает PbF_2 . В ИК-спектре поглощения стекол бинарной системы с добавкой PbF_2 снижается интенсивность полосы поглощения групп $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$, обусловленная колебаниями связей Ge-O , с максимумом 755 см^{-1} . Он смещается в область более низких частот за счет увеличения концентрации изолированных тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ в расплаве и в результате его кристаллизации.

В присутствии оксидов трехвалентных элементов в трехкомпонентной системе наблюдается расширение области стеклования, и чем больше ионный радиус Me^{3+} , тем шире область стеклообразования системы.

ИК-спектры поглощения стекол систем $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{--MeF}_2$ характеризуются двумя широкими поглощениями разной интенсивности в интервале $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания связи Ge-O в группах $[\text{GeO}_4]$ и деформационные в интервале $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$. При введении и последующем увеличении концентрации фторидов двухвалентных металлов усиливаются, несмотря на уменьшение

германатной составляющей, относительные поглощения в максимальной области 790 см^{-1} , что объясняется образованием структурных групп двухвалентных металлов. Присутствие в системе оксида Me_2O_3 расширяет область стеклообразования, что интерпретируется нами увеличением разнородных групп: $[\text{GeO}_4]$, $[\text{MeO}_4]$ и $[\text{MeO}_6]$ в стеклообразующем расплаве по сравнению с чисто оксидными системами. Это свидетельствует о том, что частичное эквимольное замещение кислорода фтором и образование в расплаве дополнительных оксифторидных групп способствуют стеклованию расплавов, снижая вероятность образования соединения определенного состава в условиях быстрого охлаждения расплавов.

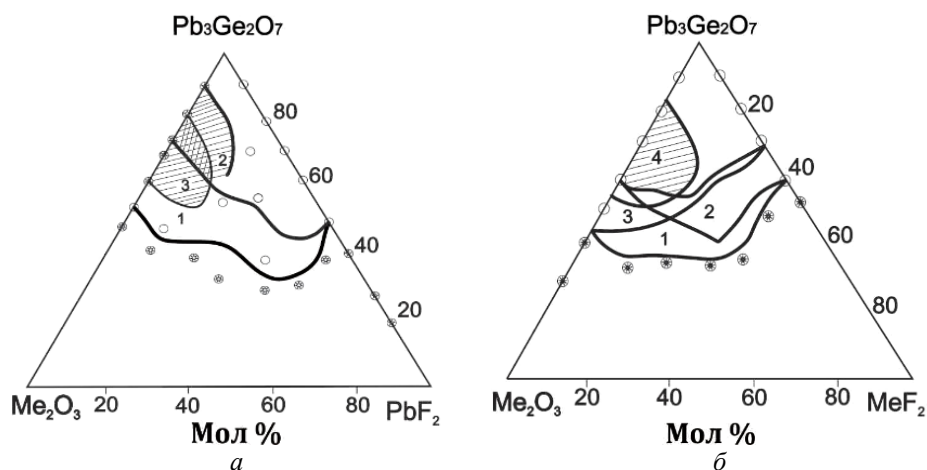


Рис. 1. Области стеклообразования в системах:

a — $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ (Me — Al, Bi); 1 — Al_2O_3 ; 2 — Bi_2O_3 ; 3 — область устойчивых стекол;
б — $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-Me}^{\text{I}}\text{F}_2$ (Me — Bi, Ga; Me^I-Ba, Sr); 1 — Bi_2O_3 ; 2 — Ga_2O_3 (BaF_2); 3 — Bi_2O_3 ; 4 — Ga_2O_3 (SrF_2)

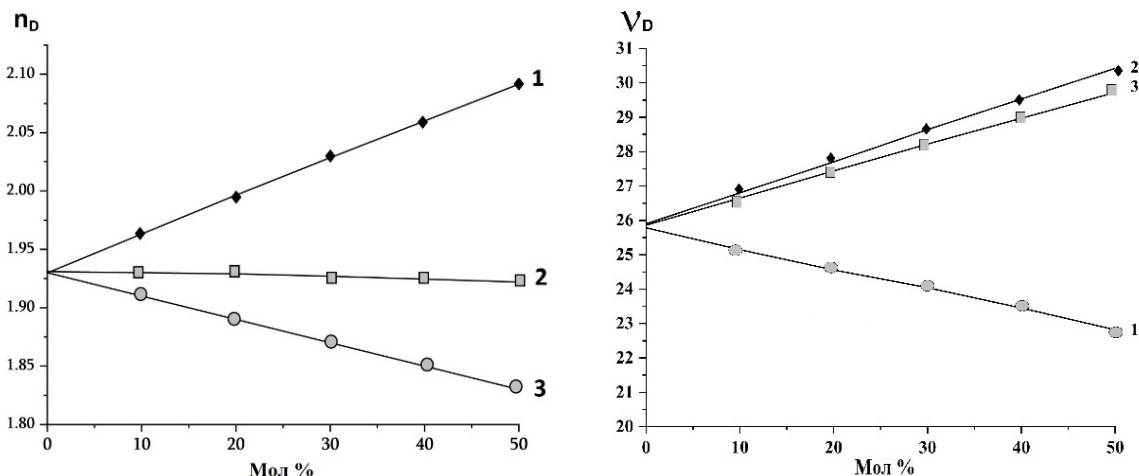


Рис. 2. Зависимости показателя преломления и относительной дисперсии двухкомпонентных стекол систем $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Me}_2\text{O}_3$ от состава: 1 — Bi_2O_3 ; 2 — Y_2O_3 ; 3 — Ga_2O_3

Как видно из рис. 2, показатель преломления и относительная дисперсия двухкомпонентных стекол изменяются линейно от молярного содержания оксидов трехвалентных элементов. Если при введении оксида иттрия Y_2O_3 значения n_D стекол практически не меняются, то введение Bi_2O_3 приводит к резкому увеличению показателя преломления стекол, а Ga_2O_3 — к уменьшению n_D .

Относительные дисперсии стекол также меняются линейно. Более низкими значениями отличаются галлийсодержащие стекла.

Исследовано влияние состава (MeF_2 , Me_2O_3) на процесс «дегидратации» стекол, удаление OH -групп из структурной сетки. Температура синтеза стекла не превышала 1300°C . Установлено, что синтезированные стекла отличаются двумя относительно интенсивными полосами поглощения в области 3,2–3,4 и 4,3–4,5 мкм (рис. 3), которые, по литературным данным [6–10], обусловлены водородными связями с разной энергией, связанными с мостиковым кислородом структурной сетки стекла OH -с вариациями групп.

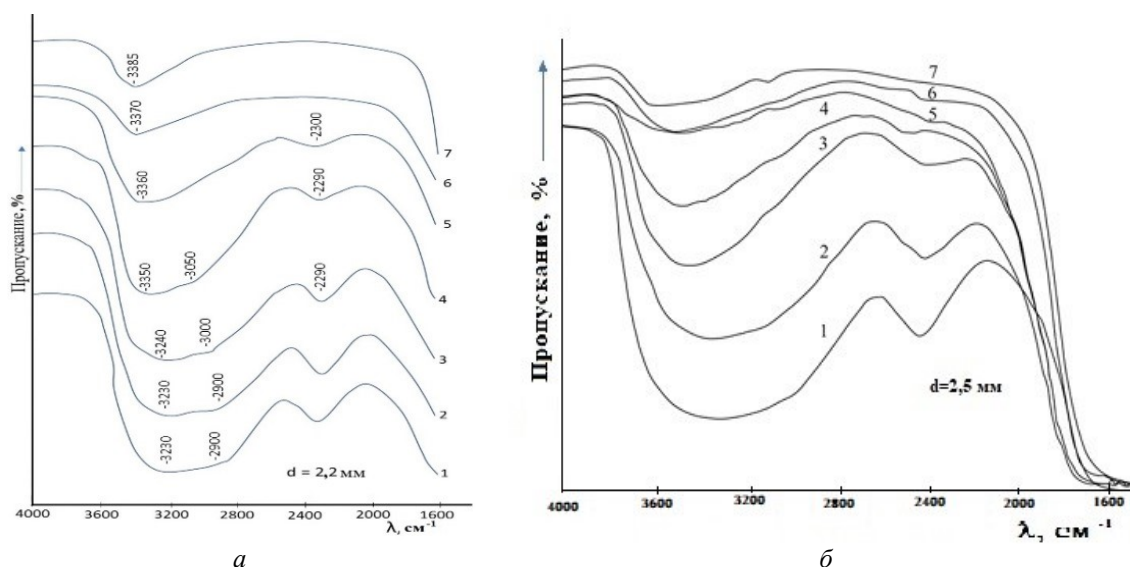


Рис. 3. ИК-пропускание стекол в зависимости от состава:

a — $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$; 1 — $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$; 2–7 — PbF_2 (мол. %): 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 70;

б — $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-BiF}_3\text{-PbF}_2$; 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40 (мол. %) $\text{AlF}_3/\text{PbF}_2$; 5–7 — $\text{BiF}_3/\text{PbF}_2$ — 45 (мол. %)

Наличие OH -групп значительно снижает проницаемость стекол в ИК-диапазоне и ограничивает их применение. Исследовано влияние количества фтора и температуры на «обезвоживание» стекол и повышение их проницаемости. Установлено, что «обезвоживание» стекол осуществляется химическими и физическими методами. Химическая дегидратация происходит в основании до $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$: $-\text{O}-\text{H} + \text{F} - \text{Me}-\text{F} + \text{H}-\text{O}- \rightarrow -\text{O}-\text{Me}-\text{O}- + 2\text{HF}$. При температурах выше 1100°C из-за снижения вязкости расплава и интенсификации процесса диффузии OH -групп «обезвоживание» осуществляется преимущественно физическим путем.

Выводы

На основе исследованных систем разработаны ИК-прозрачные стекла, отличающиеся низкой температурой синтеза, высокой проницаемостью в диапазоне 5,0–6,5 мкм и высокими значениями показателя преломления.

Список источников

1. Yang Z., Jiang Z. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display // J. Non-Crystalline Solids. 2005. Vol. 351. P. 2576–2580.
2. Elizabeth M. B., James E. Shelby Properties of binary $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. 2006. Vol. 47. P. 182–185.
3. $x\text{PbO}_{(1-x)}\text{GeO}_2$ glasses as potential materials for Raman amplification / A. Cereyon [et al.] // Optical Materials. 2006. Vol. 28. P. 1301–1304.
4. Демкина Л. И. Научно-технические основы производства оптического стекла с малым показателем ослабления // Труды ГОИ. Л., 1982. 340 с.
5. Арутюнян Н. М., Оганесян Р. М., Халилев В. Д. Исследование стекол системы $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 5. С. 579–582.
6. ИК-спектры стекол системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbGeO}_3\text{-PbF}_2$ / С. А. Григорьян [и др.] // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 5. С. 784–787.

7. Стеклование и оптические свойства стекол иттрийборатной системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ / Г. Л. Кочарян [и др.] // Вестник ГИУА. Серия «Химические и природоохранные технологии». Вып. 17. 2014. № 1. С. 16–25.
8. Кочарян Г. Л., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Влияние фторида лития на структуру и оптические свойства La_2O_3 и Y_2O_3 содержащих свинцовоборатных стекол // IV Международная конференция по химии и химической технологии: сб. 2015. С. 84–87.
9. Стеклование и оптические свойства стекол на основе свинцовогерманатных и барийгерманатных систем / Н. Б. Князян [и др.] // Сборник трудов международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефтегазовой и пищевой промышленности». (Ташкент, 25–26 мая 2021 г.). Ташкент, 2021. 191 с.
10. Оптические стекла на основе оксифторидных германатных систем / Г. Г. Манукян [и др.] // Научная школа-конференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (Санкт-Петербург 3–7 октября 2022 г.). СПб., 2022. С. 18–19.

References

1. Yang Z., Jiang Z. Frequency upconversion emissions in layered lead-germanate-tellurite glasses for three-color display. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, Vol. 351, pp. 2576–2580.
2. Elizabeth M. B., James E. Shelby Properties of binary $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology*, 2006, Vol. 47, pp. 182–185.
3. Cereyon A., Champagnon B., Martinez V., Maksimov L., Yanush O., Bogdanov V. N. $\text{xPbO}_{(1-x)}\text{GeO}_2$ glasses as potential materials for Raman amplification. *Optical Materials*, 2006, Vol. 28, pp. 1301–1304.
4. Demkina L. I. Nauchno-tehnicheskie osnovy proizvodstva opticheskogo stekla s malym pokazatelem oslableniya [Scientific and technical bases for the production of optical glass with a small attenuation index]. *Trudy GOI* [Herald of S. I. Vavilov State Optical Institute]. Leningrad, 1982, 340 p.
5. Arutjunjan N. M., Oganessian R. M., Halilev V. D. Issledovanie stekol sistemy $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ [Investigation of the glasses of the $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$ system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of glass], 1986, Vol. 12, No. 5, pp. 579–582. (In Russ.).
6. Grigor'jan S. A., Chehovskij V. G., Petrov Ju. A., Halilev V. D. IK spektry stekol sistemy $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbGeO}_3\text{-PbF}_2$ [IR spectra of glasses of the $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbGeO}_3\text{-PbF}_2$ system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of glass] 1988, No. 14, pp 784–787. (In Russ.).
7. Kocharjan G. L., Arutjunjan N. M., Torojan V. P., Knjazjan N. B. *Steklovanie i opticheskie svojstva stekol ittrijboratnoj sistemy $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-LiF}$* . *Vestnik GIUA. Seriya "Himicheskie i prirodoohrannye tehnologii* [Proceedings of state engineering university of Armenia, series Chemical and Environmental Technologies], 2014, Vol. 17, No. 1, pp. 16–25. (In Russ.).
8. Kocharjan G. L., Manukjan G. G., Knjazjan N. B. Vlijanie florida litija na stukturu i opticheskie svojstva La_2O_3 i Y_2O_3 soderzhashchih svincovoboratnyh stekol [Effect of Lithium Fluoride on the Structure and Optical Properties of La_2O_3 and Y_2O_3 Containing Lead Borate Glasses]. *IV Mezhdunarodnaja konferencija po himii i himicheskoi tehnologii* [IV International Conference on Chemistry and Chemical Technology], 2015, pp. 84–87. (In Russ.).
9. Knjazjan N. B., Bagramjan V. V., Manukjan G. G., Torojan V. P., Grigorjan T. V., Eganjan Dzh. R. Steklovanie i opticheskie svojstva stekol na osnove svincovogermanatnyh i barijgermanatnyh sistem [Glass transition and optical properties of glasses based on lead germanate and barium germanate systems]. *Sbornik trudov mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoi konferencii "Aktual'nye problemy innovacionnyh tehnologij v razvitii himicheskoi, nefte-gazovoi i pishchevoj promyshlennosti"* [Proceedings of the International scientific and practical conference Actual problems of innovative technologies in the development of the chemical, oil-gas and food industries]. Tashkent, 2021, pp. 191.
10. Manukjan G. G., Grigorjan T. V., Bagramjan V. V., Torojan V. P., Eganjan Dzh. R., Knjazjan N. B. Opticheskie stekla na osnove oksifloridnyh germanatnyh sistem [Optical glasses based on oxyfluoride germanate systems]. *Nauchnaja shkola-konferencija s mezhdunarodnym uchastiem dlja molodyh uchjonyh Funkcional'nye stekla i stekloobraznye materialy: Sintez. Struktura. Svojstva* [Scientific School-conference with international participation for young scientists "Functional glasses and glassy materials: Synthesis. Structure. Properties"]. Sankt-Peterburg, 2022, pp. 18–19.

Информация об авторах

Т. В. Григорян — кандидат технических наук, научный сотрудник;

В. П. Тороян — научный сотрудник;

Л. А. Гаспарян — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Дж. Р. Еганян — аспирант;

Г. Г. Манукян — кандидат технических наук, ученый секретарь;

Н. Б. Князян — доктор технических наук, заместитель директора по науке.

Information about the authors

T. V. Grigoryan — PhD (Engineering), Researcher;

V. P. Toroyan — Researcher;

L. A. Gasparyan — PhD (Engineering), Senior Researcher;

J. R. Yeganyan — Graduate Student;

G. G. Manukyan — PhD (Engineering), Scientific Secretary;

N. B. Knyazyan — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director for science.

Статья поступила в редакцию 17.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.

The article was submitted 17.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.