

УДК 546.16:668

О.П.Іваненко, Н.М. Компаніченко, А.О.Омельчук

СКЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ ZBLN ПРИ ПОВНОМУ АБО ЧАСТКОВОМУ ЗАМІЩЕННІ ФТОРИДУ БАРІЮ (ЛАНТАНУ) ДИФТОРИДОМ ІТЕРБІЮ

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії досліджено склоутворення в системах: $ZrF_4(53.5)–NaF(20)–BaF_2(20)–LaF_3(6.5–x)–YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) (I); $ZrF_4(53.5)–NaF(20)–BaF_2(20–x)–LaF_3(6.5)–YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.) (II). Встановлено, що в системі I скло утворюється в усьому інтервалі концентрацій при заміщенні фториду лантану фторидом ітербію (II) ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.), а у системі II — при частковому заміщенні фториду барію дифторидом ітербію ($0 \leq x \leq 10$ % мол.). При більш повному заміщенні ($x > 10$ % мол.) утворюються склокристалічні фази. На ІЧ-спектрах, крім „безструктурного континууму” (≈ 500 cm^{-1}), реєструються смуги поглинання, характерні для зв'язків Yb–F. В обох системах скло та склокристалічні фази мають зелене забарвлення, інтенсивність якого зростає із збільшенням вмісту YbF_2 . Найбільш стійке скло за критерієм Грубі містить 3 або 5 % мол. YbF_2 у системах I та II відповідно.

ВСТУП. Значну увагу в даний час приділяють синтезу та дослідженню властивостей фторцирконатного скла. Перевагою такого скла, особливо на основі фторидів металів (Na, Ba, Pb, Ln, Al), є невеликі оптичні втрати, висока прозорість в УФ, видимому та ІЧ-областях спектру [1, 2]. Присутність у склі рідкісноземельних елементів (РЗЕ) розширює інтервал пропускання світла в зазначених діапазонах спектра, збільшує різницю між температурами початку кристалізації (t_x) і температурами склування (t_g). З літературних джерел відомо, що найбільш стійким до кристалізації є скло з $\Delta t = t_g - t_x \approx 100$ °C [2]. Така величина характерна для більшості фторцирконатного скла. Тому дослідження склоутворюючих систем, що містять фториди цирконію, барію, натрію, лантановідів різної валентності, є актуальним.

Об'єктом досліджень даної роботи є система складу (% мол.): $ZrF_4(53.5)–BaF_2(20)–NaF(20)–LaF_3(6.5)$, як представник одного з найбільш вивченого і перспективного в технологічному відношенні скла ZBLAN (аббревіатура утворена початковими літерами назв сполук, що входять до складу скла), що характеризується широкими областями стійкості [3]. В даній системі для одержання склоподібних фаз замість трифториду алюмінію використовували трифторид лантану, який частково або повністю (система I) заміщали фторидом ітербію(II). В системі II дифторидом ітербію заміщали фто-

рид барію. Синтез та дослідження властивостей склоподібних фаз, модифікованих фторидом ітербію(II), представляє як науковий, так і практичний інтерес з огляду на відсутність інформації про подібні системи.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фторцирконатне скло в системах: $ZrF_4(53.5)–NaF(20)–BaF_2(20)–LaF_3(6.5–x)–YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) (система I) і $ZrF_4(53.5)–NaF(20)–BaF_2(20–x)–LaF_3(6.5)–YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.) (система II) отримували з фторидів цирконію, натрію, барію, лантану кваліфікації х.ч., фториду ітербію(II). Методика синтезу нестехіометричних фторидів рідкісноземельних елементів описана в роботі [4]. Для одержання скла суміші компонентів нагрівали в платиновому тиглі до температур 650–800 °C в атмосфері аргону і витримували в розплавленому стані протягом 0.5–1.0 год. Після чого розплав виливали на платинову або скловуглецеву пластинку (швидкість охолодження $\sim 15–20$ град/с).

Отримані склоподібні фази досліджували методами диференційно-термічного (ДТА), рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ- та електронної спектроскопії.

Диференціально-термічний аналіз здійснювали на дериватографі марки Derivatograph Q1500 system Paulik–Paulik–Erdey, в платинових тиглях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 20–800 °C, швидкість нагрівання — 10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз

проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням методом порошку. Фази ідентифікували за допомогою картотеки ASTM [9]. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Spexord M-80 в області від 4000 до 200 см^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні $200\text{--}2500$ нм.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Отримане скло в залежності від концентрації в них фториду ітербію(II) змінювало забарвлення від світло- до темно-зеленого. Доказом утворення скла є відсутність на рентгенограмах рефлексів, характерних для сполук, які утворюють скло (рис. 1).

Проведено диференційно-термічний аналіз скла (рис. 2, 3), а також рентгенофазовий аналіз до і після його кристалізації.

На диференціальних кривих нагрівання зразків (система I) $\text{ZrF}_4(53.5)\text{--NaF}(20)\text{--BaF}_2(20)\text{--LaF}_3(6.5\text{--}x)\text{--YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) спостерігається декілька термоефектів: ендоефект склування (t_g) — в інтервалі $200\text{--}250^\circ\text{C}$; 2–3 екзоэффекта кристалізації скла в залежності від його складу (t_{x1} — $305\text{--}340^\circ\text{C}$, t_{x2} — $375\text{--}405^\circ\text{C}$, t_{x3} — $400\text{--}440^\circ\text{C}$), ендоефекти плавлення. Заміщення трифториду лантану на дифторид ітербію (>3 % мол.) майже не впливає на температуру плавлення зразків ($460\text{--}490^\circ\text{C}$). При вмісті YbF_2 у склі, більшому за 3 % мол., на термограмах реєструються ендоефекти в області $545\text{--}610^\circ\text{C}$, які можна пояснити нерівноважним станом скла, обумовленим утворенням складних сполук дифториду ітербію переважно з тетрафторидом цирконію.

Для того щоб встановити, які сполуки утворюють скло, пояснити природу термічних ефектів, отримані склоподібні фази витримували при температурах екзоэффектів, які спостерігаються на кривих ДТА. Закристалізовані фази ідентифікували за допомогою РФА. Перший ефект кристалізації можна пояснити утворен-

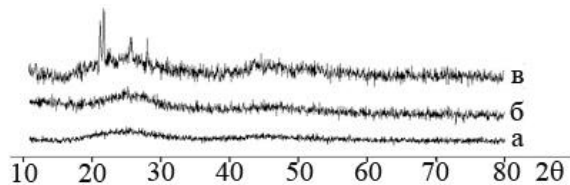


Рис. 1. Рентгенограми скла (% мол.): а — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{--BaF}_2(20)\text{--NaF}(20)\text{--LaF}_3(3.5)\text{--YbF}_2(3)$, $\text{ZrF}_4(53.5)\text{--BaF}_2(17)\text{--NaF}(20)\text{--LaF}_3(6.5)\text{--YbF}_2(3)$; б — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{--BaF}_2(20)\text{--NaF}(20)\text{--YbF}_2(6.5)$; в — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{--BaF}_2(10)\text{--NaF}(20)\text{--LaF}_3(6.5)\text{--YbF}_2(10)$.

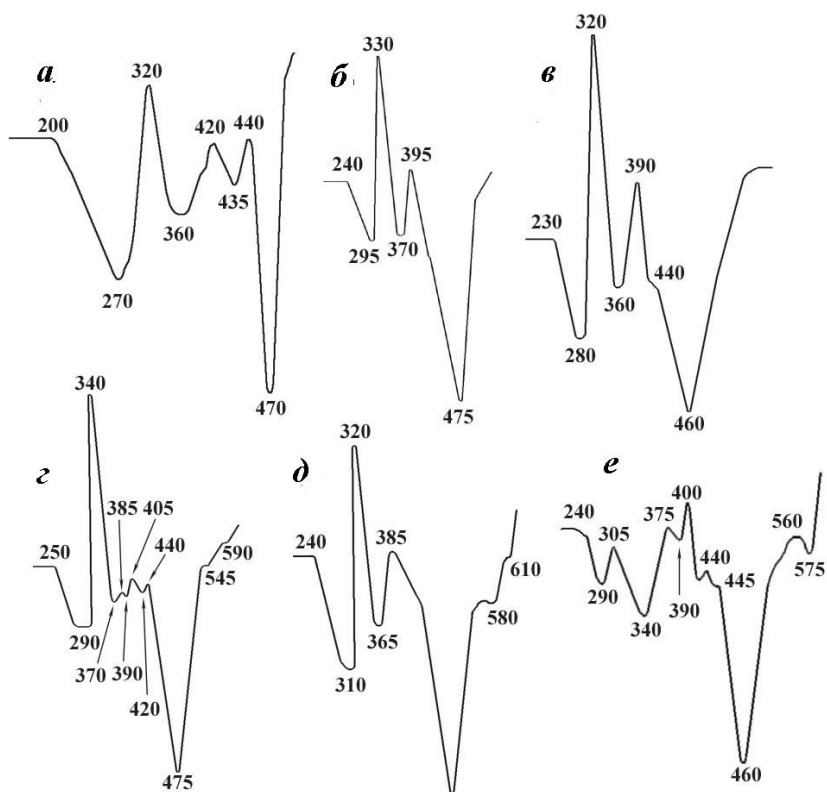
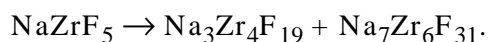
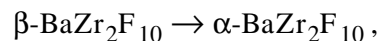


Рис. 2. Криві ДТА (нагрівання, $t, ^\circ\text{C}$) скла системи $(\text{ZrF}_4(53.5)\text{--NaF}(20)\text{--BaF}_2(20)\text{--LaF}_3(6.5\text{--}x)\text{--YbF}_2(x))$ з вмістом YbF_2 , % мол.: а — 0; б — 1; в — 2; г — 3; д — 4; е — 6.5.

ням фаз: $\beta\text{-BaZrF}_6$, $\beta\text{-BaZr}_2\text{F}_{10}$, NaZrF_5 , другий — хімічними перетвореннями, які відбуваються за реакціями:



Третій ефект кристалізації можна пояснити утворенням сполук не тільки складу $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ і $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, які наведені в роботах [6, 7], а також

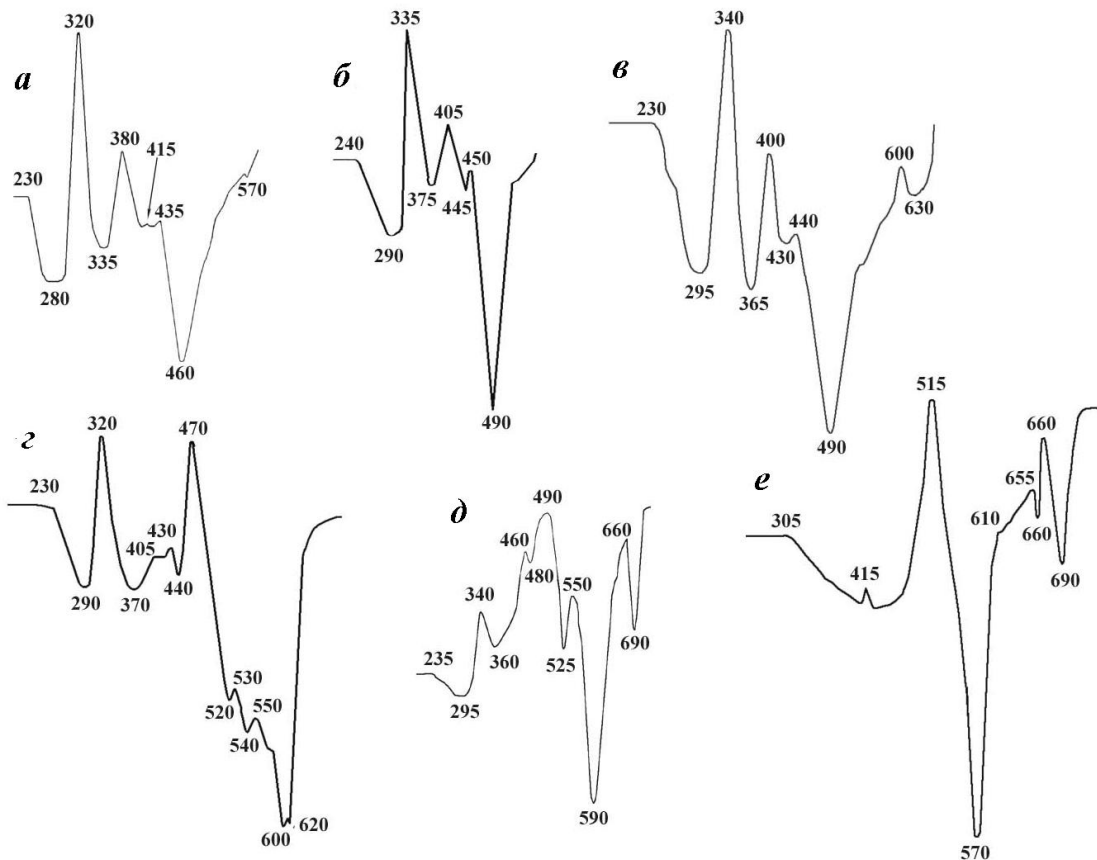


Рис. 3. Криві ДТА (нагрівання, t , °C) зразків системи $ZrF_4(53.5)\text{--}NaF(20)\text{--}BaF_2(20-x)\text{--}LaF_3(6.5)\text{--}YbF_2(x)$ з вмістом YbF_2 , % мол.: а — 1; б — 3; в — 5; г — 10; д — 15; е — 20.

складних сполук ітербію. Дійсно, на дифрактограмах закристалізованого скла фіксуються рефлекси фторцирконату ітербію $YbZrF_6$.

Проведені аналогічні аналізи (ДТА і РФА) зразків скла в системі $ZrF_4(53.5)\text{--}NaF(20)\text{--}BaF_2(20-x)\text{--}LaF_3(6.5)\text{--}YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.).

Результати термографічних досліджень склоподібних та склокристалічних зразків системи II, в яких частково або повністю заміщали фторид барію на $YbF_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.), приведені на рис. 3. Температура склування (t_g) при заміщенні барію на ітербій до 15 % мол. практично однакова для всіх зразків — 230–240 °C, а при повному заміщенні BaF_2 фторидом ітербію (II) температура склування підвищується до 305 °C. На термограмах спостерігаються два або три ефекта кристалізації (t_{x1} — 320–340, t_{x2} — 380–460, t_{x3} — 415–490 °C) і ендоефект плавлення в області $t_{пл}$ — 460–490 °C. Термoeфекти кристалізації при заміщенні BaF_2 на YbF_2 (≤ 10 % мол.) мож-

на пояснити утворенням аналогічних сполук, описаних для системи I. Слід зазначити, що зразки, які містять ≥ 10 % мол. фториду ітербію(II), вже є склокристалічними і плавляться при більш високих температурах (рис. 3). Крім цього, на кривих нагрівання з'являються додаткові термoeфекти, які можна пояснити утворенням нових сполук, зокрема, фторцирконату ітербію, і взаємодією його з компонентами системи. Так, при нагріванні зразка з повним заміщенням барію на ітербій (рис. 3, е), температура плавлення його підвищується до 570 °C і в інтервалі 660–690 °C спостерігаються додаткові ендоефекти.

Для отриманих зразків був розрахований критерій Грубі K [8], який характеризує стійкість скла і тим вищий, чим вона більша:

$$K = \frac{t_x - t_g}{t_{пл} - t_x} = \frac{\Delta t}{t_{пл} - t_x}.$$

Результати розрахунків представлені в таб-

Критерій Грубі K для синтезованих зразків у системах ZBNL з різним вмістом YbF_2

YbF_2 , % мол.*	Δt	$t_{\text{пл}} - t_x$	K	YbF_2 , % мол.**	Δt	$t_{\text{пл}} - t_x$	K
0	120	150	0.80	0	120	150	0.80
1	90	145	0.62	1	90	140	0.64
2	90	140	0.64	3	95	155	0.61
3	90	135	0.67	5	110	150	0.73
4	80	170	0.47	10	80	280	0.29
6.5	65	155	0.42	15	105	250	0.42

* Система I; ** – система II.

лиці. Відомо, що чим більше різниця $t_x - t_g$ і чим менше інтервал $t_{\text{пл}} - t_x$, тим сильніше загальмовані процеси зародкоутворення та кристалізації, тим вища тенденція до склоутворення [11].

З таблиці видно, що K має максимальне значення 0.67 для системи I з вмістом фториду ітербію(II) в склі 3.0 % мол. і 0.73 — для системи II з концентрацією фториду ітербію(II) 5.0 % мол.

Для склоподібних зразків систем I та II на рис. 4 представлені їх ІЧ-спектри. На всіх спектрах спостерігається дифузна смуга поглинання в області 500 cm^{-1} , яка відноситься до валентних коливань місткових і немісткових зв'язків Zr-F і відповідає коливанням угруповань ZrF_n ($n = 6-8$). У зразках, які містять ≥ 15 % мол. фториду ітербію(II), з'являється кілька смуг в області $250-320 \text{ cm}^{-1}$, які можна віднести до деформаційних коливань зв'язків Yb(II,III)-F .

Таким чином, на основі отриманих, а також літературних даних можна зробити висно-

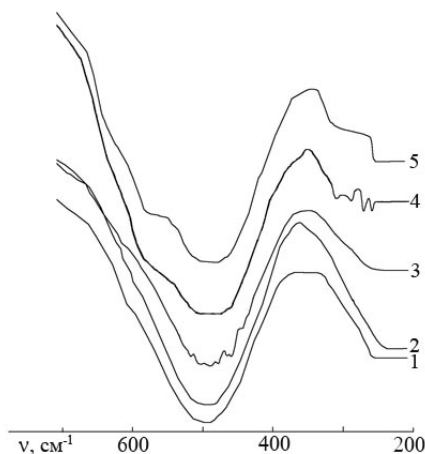


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків складу (% мол.): 1 — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-BaF}_2(20)\text{-NaF}(20)\text{-LaF}_3(6.5)$; 2 — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-BaF}_2(20)\text{-NaF}(20)\text{-LaF}_3(4.5)\text{-YbF}_2(2)$; 3 — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-NaF}(20)\text{-LaF}_3(6.5)\text{-BaF}_2(15)\text{-YbF}_2(5)$; 4 — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-NaF}(20)\text{-LaF}_3(6.5)\text{-BaF}_2(5)\text{-YbF}_2(15)$; 5 — $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-NaF}(20)\text{-LaF}_3(6.5)\text{-YbF}_2(20)$.

вок, що скло в системах I та II побудоване з фторцирконатних каркасів, які складаються з поліедрів ZrF_n , з'єднаних між собою містковими зв'язками. Одночасна зміна відношення Zr/Ba і Zr/Yb (система II) обумовлює появу смуг поглинання, характерних для ітербієвих сполук. Відсутність смуг поглинання, що характеризують зв'язок Ba-F , свідчить про те, що катіони барію розміщуються в порожнечках фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. При значному заміщенні барію на ітербій з'являються додаткові смуги поглинання, що є підтвердженням побудови скла з модифікатором YbF_2 і стабілізуючою добавкою YbF_3 ,

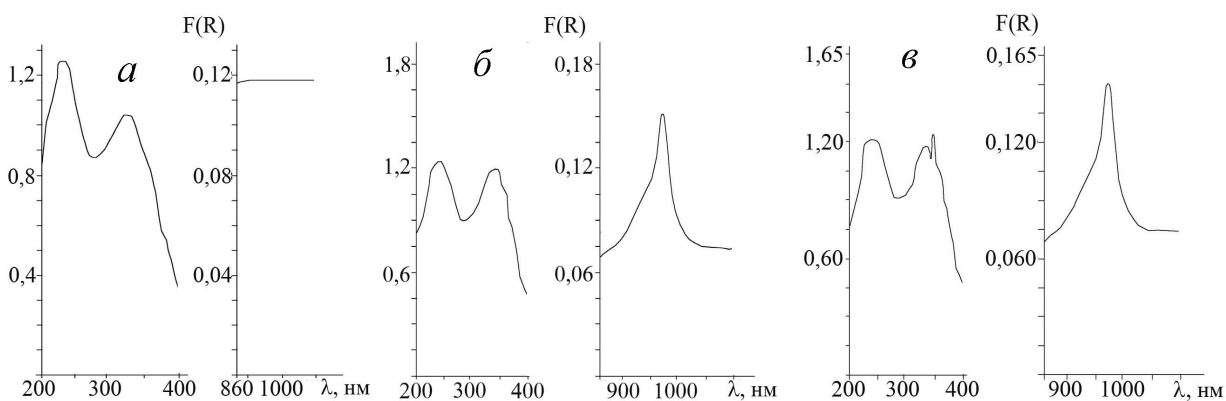


Рис. 5. Електронні спектри дифузного відбиття зразків системи $\text{ZrF}_4(53.5)\text{-NaF}(20)\text{-BaF}_2(20)\text{-LaF}_3(6.5-x)\text{-YbF}_2(x)$, де x , % мол.: а — 1; б — 2; в — 6.5.

які розміщуються в різних порожнинах фторцирконатного каркасу [9].

На рис. 5 представлені електронні спектри дифузного відбиття деяких зразків скла системи I. В області 200—400 нм спостерігається інтенсивна смуга відбиття, характерна для $4f-5d$ -електронних переходів в іонах Yb^{2+} , а при ~ 980 нм — пов'язана з $4f-4f$ -переходами в іонах Yb^{3+} [10]. При невеликому вмісті в шихті (~ 1 % мол.) фториду ітербію(II), смуги, характерні для Yb (III), не зафіксовані. Слід зазначити, що при збільшенні вмісту фториду ітербію(II) в шихті від 2 до 6.5 % мол. інтенсивність смуги відбиття тривалентного ітербію практично не змінюється.

ВИСНОВКИ. В системі I $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20)\text{—LaF}_3(6.5-x)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) скло утворюється в усьому інтервалі концентрацій при заміщенні трифториду лантану дифторидом ітербію. В системі (II) $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20-x)\text{—LaF}_3(6.5)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.) склоутворення спостерігається при заміщенні не більше 10 % мол. фториду барію дифторидом ітербію. При більш високому вмісті в шихті дифториду ітербію утворюються склокристалічні фази. Склоутворення відбувається при швидкості охолодження розплавлених сумішей $\sim 15\text{—}20$ град/с). В обох системах вдалося отримати скло зеленого кольору різної інтенсивності.

Термографічні дослідження показали, що на кривих нагрівання аморфних зразків спостерігається кілька термоефектів: склування ($200\text{—}250$ °C), 2–3 ефекта кристалізації ($t_{x1} — 320\text{—}340$, $t_{x2} — 380\text{—}460$, $t_{x3} — 415\text{—}490$ °C) і плавлення ($460\text{—}490$ °C). При збільшенні вмісту ітербію в склі системи I ($\text{YbF}_2 \geq 3$ % мол.) на кривих ДТА спостерігаються додаткові ендоефекти в області $545\text{—}610$ °C. Для скла і склоподібних зразків системи II із вмістом фториду ітербію (II) ≥ 10 % мол. підвищується температура плавлення до $570\text{—}600$ °C і з'являються додаткові термоефекти ($660\text{—}690$ °C). Ці ефекти можна пояснити невривноважним станом скла за рахунок утворення фторцирконату ітербію. Критерій Грубі, розрахований для систем I і II, показав, що найбільш стійке скло утворюється з вмістом 3.0 % мол. YbF_2 ($K=0.67$) та 5.0 % мол. YbF_2 ($K=0.73$) відповідно.

ІЧ-спектроскопічні дослідження засвідчили,

що скло побудоване з фторцирконатних каркасів, які складаються з полієдрів ZrF_m , з'єднаних між собою містковими зв'язками. При значному вмісті фториду ітербію(II) у шихті (15—20 % мол.) на інфрачервоних спектрах з'являються смуги поглинання, характерні для зв'язку Yb—F , що є прямим підтвердженням входження ітербію у фторцирконатний каркас у різних позиціях у залежності від його валентності.

Електронні спектри підтверджують присутність у склі як двовалентного, так і тривалентного іона ітербію.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціально-термічного, рентгенофазового аналізу, ІК- і електронної спектроскопії досліджено склообразование в системах: $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20)\text{—LaF}_3(6.5-x)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.) (I); $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20-x)\text{—LaF}_3(6.5)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % мол.) (II). Установлено, что в системе I стекло образуется во всем интервале концентраций при замещении фторида лантана фторидом итербия(II) ($0 \leq x \leq 6.5$ % мол.), а в системе II — при частичном замещении фторида бария дифторидом итербия ($0 \leq x \leq 10$ % мол.). При более полном замещении ($x > 10$ % мол.) образуются стеклокристаллические фазы. На ИК-спектрах, кроме "бесструктурного континуума" (≈ 500 см⁻¹), регистрируются полосы поглощения, характерные для связей Yb—F . В обеих системах стекло и стеклокристаллические фазы имеют зеленую окраску, интенсивность которой растет с увеличением содержания YbF_2 . Наиболее устойчивое стекло по критерию Груби содержит 3 или 5 % мол. YbF_2 в системах I и II соответственно.

SUMMARY. Glass formation in the system: $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20)\text{—LaF}_3(6.5-x)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 6.5$ % mol.) (I); $\text{ZrF}_4(53.5)\text{—NaF}(20)\text{—BaF}_2(20-x)\text{—LaF}_3(6.5)\text{—YbF}_2(x)$ ($0 \leq x \leq 20$ % mol.) (II) has been investigated by differential thermal and X-ray phase analyses, IR and electron spectroscopy. It has been found that in the system I, glass is formed in the entire concentration range on the substitution of lanthanum fluoride by ytterbium difluoride ($0 \leq x \leq 6.5$ % mol.) and in the system II on the partial substitution of barium fluoride by ytterbium difluoride ($0 \leq x \leq 10$ % mol.). On more complete substitution ($x > 10$ % mol), glass phase with crystalline phase are formed. IR spectra, except "structureless continuum" (≈ 500 cm⁻¹), exhibit absorption bands typical of Yb—F bounds. In both systems, glass and glassy phase with crystalline phase have green color, whose intensity increases with YbF_2 content. According to the Gruby criterium, the most stable glass contains 3 or 5 % mol. YbF_2 in the systems I and II respectively.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кацуяма Т., Мацумура Х. Инфракрасные волоконные световоды. -М.: Мир, 1992.
2. Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф. // Высокочистые вещества. -1987. -№ 3. -С. 10—33.
3. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) .-2001. -**XLV**, № 5–6. -С. 51—57.
4. Kotranichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**. -P. 282—287.
5. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
6. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Журн. неорганической химии. -1993. -**38**, № 9. - С. 1587—1589.
7. Бабицына А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорганические материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
8. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. -М.: Мир, 1986.
9. Игнатъева Л.Н., Стремоусова Е.А., Мельниченко Е.И. и др. // Физика и химия стекла. -1994. -**20**, № 2. -С. 216—220.
10. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука. 1976.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2012