

DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-09-30-35

УДК 620.179.118.4

Отражательная способность оптических стекол во влажной атмосфере в среднем инфракрасном диапазоне спектра

Ольга Леонидовна Парамонова¹, Николай Тимофеевич Шардаков²✉

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹*o.l.paramonova@urfu.ru* <https://orcid.org/0000-0003-2116-9019>²*n.t.shardakov@urfu.ru* <https://orcid.org/0000-0001-5177-4506>

Аннотация

Предмет исследования. Изменение коэффициентов отражения излучения среднего инфракрасного диапазона от поверхности силикатных, боросиликатных и свинцово-боратных оптических стекол после их контакта с влажной атмосферой. **Цель работы.** Анализ и интерпретация инфракрасных спектров оптических стекол после их выдерживания во влажной атмосфере. **Метод.** Стекла с чистотой полировки поверхности II класса хранились в герметичных контейнерах при температуре 23 °С и относительной влажности воздуха 25 и 65% от 20 до 42 суток, затем выдерживались в атмосфере с влажностью 95% при температуре 50 °С. Часть из них обрабатывалась в парах гексаметилдисилозана для образования гидрофобного покрытия. Инфракрасные спектры образцов записывались на фурье-спектрометре Nicolet iS10 в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹. **Основные результаты.** Обнаруженные эффекты изменения коэффициента отражения интерпретированы как следствие изменения химического состава поверхностного слоя оптических стекол после их взаимодействия с влажной атмосферой. **Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии повышения химической устойчивости оптических стекол во влажной атмосфере.

Ключевые слова: оптические стекла, влажность, капиллярная конденсация, растворение стекла, коэффициент отражения

Ссылка для цитирования: Парамонова О.Л., Шардаков Н.Т. Отражательная способность оптических стекол во влажной атмосфере в среднем инфракрасном диапазоне спектра // Оптический журнал. 2022. Т. 89. № 9. С. 30–35. DOI: 10.17586/1023-5086-2022-89-09-30-35

Код OCIS: 240.5770

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасное (ИК) излучение в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹ активно поглощается практически всеми веществами. Поглощение имеет селективный характер и наблюдается на тех частотах, которые совпадают с частотой собственных колебаний вещества. Наличие характерных частот в спектре позволяет идентифицировать вещество, что представляет интерес, например, при изучении химических реакций. Метод ИК спектроскопии успешно применяется

также при изучении каталитических реакций и адсорбции на поверхности твердых тел [1], при изучении взаимодействия силикатных стекол с водными растворами и газовыми средами [2–4].

Ранее [5, 6] методом интерферометрии белого света было изучено изменение шероховатости поверхности оптических стекол в результате их контакта с влажной атмосферой. Были определены изменения параметров, характеризующих степень разрушения поверхностного слоя, в частности, изменение параметра

шероховатости R_z , а также изменение размеров выступов и впадин на поверхности стекол. Представляет интерес также изменение оптических свойств этих стекол во влажной атмосфере, в частности, изменение отражательной способности этих стекол в среднем ИК диапазоне, поскольку этот параметр позволяет делать выводы об изменениях в поверхностных слоях.

Цель данной работы заключалась в анализе и интерпретации ИК спектров наиболее распространенных оптических стекол после их выдерживания во влажной атмосфере.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были отобраны стандартные бесцветные оптические стекла: силикатные — марок К8, БК10, ТК21, боросиликатное СТК19 и свинцово-боратное ОФ4 [7]. Образцы представляли собой диски диаметром 20 и толщиной 5 мм. Стекла после полировки поверхности до II класса чистоты хранились в герметичных контейнерах (эксикаторах) при температуре 23 °С и влажности воздуха 25% (I серия, «сухая» атмосфера) и 65% (II серия, «влажная» атмосфера). Время хранения менялось от 20 до 42 суток. Далее образцы дополнительно выдерживались в атмосфере с влажностью 95% при температуре 50 °С (табл. 1). Часть образцов каждой серии перед хранением обрабатывалась в парах гексаметилдисилозана для нанесения гидрофобного покрытия [8].

Инфракрасные спектры исходных образцов регистрировались на фурье-спектрометре Nicolet iS10 в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} с шагом 0,5 см^{-1} . Из-за силь-

ной поглощающей способности стекол записывались спектры отражения. Угол падения излучения на образец составлял 5°. Для определения энергетического коэффициента отражения использован относительный метод измерения, основанный на сравнении интенсивности световых пучков, отраженных от исследуемого образца, и образца с известным коэффициентом отражения. В качестве образца сравнения использовано алюминированное зеркало, коэффициент отражения которого 96%. Использовалось неполяризованное излучение.

После хранения стекол во влажной атмосфере и дополнительной выдержке при повышенных температуре и влажности регистрация спектров повторялась.

При обработке спектров вершины полос отражения аппроксимировались полиномом 2-ой или 3-ей степени и за положение максимума полосы принималось положение вершины параболы. Погрешность определения коэффициента отражения в максимуме полосы отражения не превышала 0,1%.

ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ АНАЛИЗИРУЕМОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

При интерпретации спектров отражения принималось, что в процессе измерений анализируется ИК излучение, отраженное от поверхностного слоя толщиной

$$d_{\text{eff}} = 1/4\pi\kappa,$$

где ν — волновое число, см^{-1} , κ — безразмерный показатель поглощения (мнимая часть показателя преломления). В слое такой толщины интенсивность падающего на образец излучения уменьшается в $e \approx 2,7$ раз [9].

Из-за отсутствия данных по коэффициентам поглощения исследованных стекол в ИК диапазоне была выполнена только оценка максимальной и минимальной толщины анализируемого поверхностного слоя. При определении минимальной толщины коэффициент поглощения принимался равным 2,85, соответствующим волновому числу 1100 см^{-1} чистого кварцевого стекла (максимум полосы отражения) [10]. С уменьшением доли диоксида кремния в стекле коэффициент поглощения уменьшается и, например, у стекла состава

Таблица 1. Продолжительность хранения оптических стекол в герметичных контейнерах

Марка стекла	Влажность воздуха,	
	25%	65%
Время хранения, сутки		
К8	21 + 2	20 + 1
БК10	21 + 2	37 + 7
ТК21	25 + 3	25 + 3
СТК19	42 + 3	35 + 7
ОФ4	40 + 6	35 + 7

Примечание. «+» означает дополнительное время выдержки при 50 °С и влажности 95%.

$0,43\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,57\text{SiO}_2$ становится равным 1,2 на волновом числе 1050 см^{-1} , также соответствующем максимуму полосы поглощения [11]. Это значение коэффициента поглощения использовалось для оценки максимальной толщины эффективного поверхностного слоя силикатных стекол К8, БК10, ТК21. Показатель преломления на этой частоте примерно 0,6, а коэффициент отражения 40%. Для чистого кварцевого стекла эти величины имеют значения 1,8 и 51% соответственно.

Толщина эффективного слоя боросиликатного и свинцово-боратного стекол (СТК19 и ОФ4) была оценена для излучения с частотами 1360 и 1340 см^{-1} , характерными для асимметричных колебаний «мостика» $\text{V}^{\text{III}}\text{-O-V}^{\text{IV}}$ в стеклах состава $0,40\text{ZnO}\cdot 0,10\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0,50\text{B}_2\text{O}_3$ и $0,25\text{BaO}\cdot 0,05\text{La}_2\text{O}_3\cdot 0,70\text{B}_2\text{O}_3$ [12]. Коэффициенты поглощения на этих частотах равны соответственно 0,893 и 0,858, коэффициенты преломления 1,416 и 1,171, коэффициенты отражения 14,6 и 14,0% [13]. Увеличение доли оксида бора до 80 мол % приводит к росту коэффициента отражения в стекле состава $0,2\text{BaO}\cdot 0,8\text{B}_2\text{O}_3$ на частоте 1380 см^{-1} до 21% [13].

Вычисленное значение эффективной толщины слоя кварцевого стекла 250 нм, натриево-силикатного — 690 нм, боратных стекол 520–690 нм. Эти значения соизмеримы с толщиной слоя продуктов взаимодействия оптических стекол с влажной атмосферой, которая составляет 60–600 нм [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Спектры отражения силикатных оптических стекол после испытаний практически не отличались от исходных (рис. 1а). Имелись лишь

незначительные (до 1%) изменения коэффициента отражения (табл. 2), смещение максимума полос не превышало 2–3 нм.

Коэффициент отражения наиболее химически устойчивого оптического стекла К8 максимально изменялся (увеличивался) после контакта стекла с «влажной» атмосферой при отсутствии на его поверхности гидрофобной пленки. Уменьшение влажности воздуха

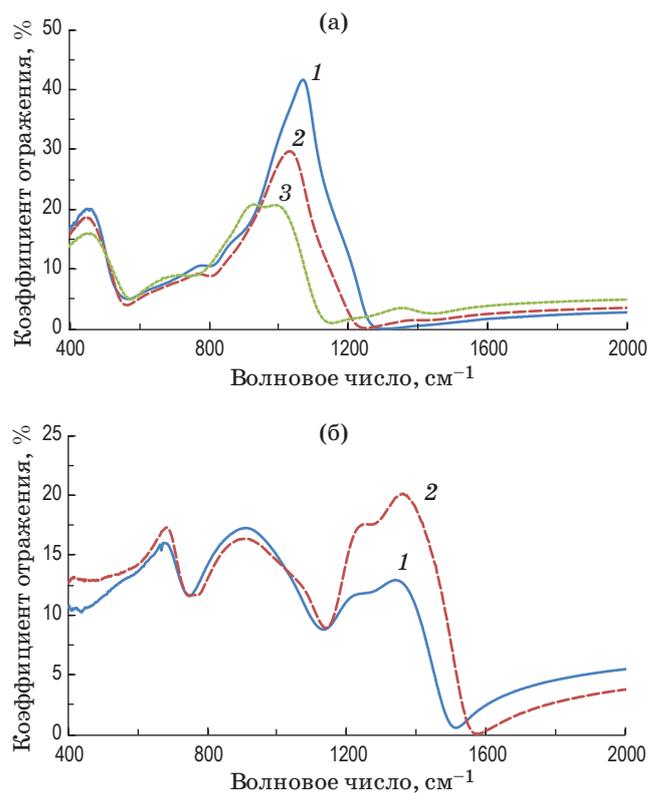


Рис. 1. Исходные ИК спектры силикатных оптических стекол К8 (1), БК10 (2), ТК21 (3) — (а) и боросиликатного СТК19 (1), свинцово-боратного ОФ4 (2) оптических стекол — (б)

Таблица 2. Положение наиболее интенсивных максимумов, коэффициенты отражения (R) и их изменения (ΔR) после контакта оптических стекол с влажной атмосферой

Марка стекла	Положение максимумов, см^{-1}	R , %	ΔR , %			
			I серия	I* серия	II серия	II* серия
К8	1071	41	0,1	0,8	1,3	0,4
БК10	1033	30	0,6	0,3	-0,4	-0,5
ТК21	993	21	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3
СТК19	1338	12	около 0	0,1	-0,5	-
ОФ4	1360	19	-4,9	-2,7	-1,7	-5,4

Примечание. *наличие гидрофобной пленки на поверхности.

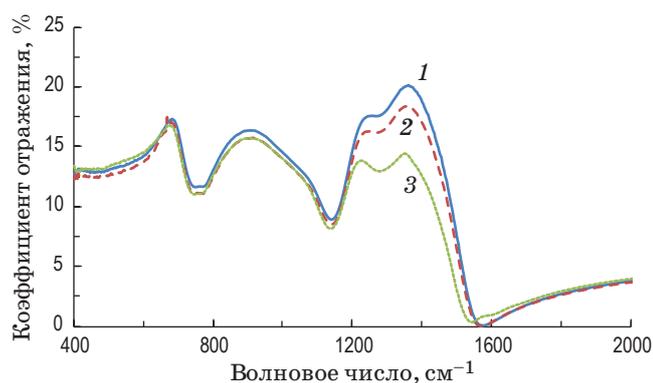


Рис. 2. Инфракрасные спектры свинцово-боратного оптического стекла ОФ4. Исходный спектр — 1, спектры после выдерживания в атмосфере с влажностью воздуха 65% при температуре 23 °С — 2 и с последующим выдерживанием в атмосфере с влажностью воздуха 95% и температуре 50 °С — 3

приводило к менее заметным изменениям коэффициента отражения. При наличии гидрофобной пленки на поверхности зависимость от содержания влаги в атмосфере была обратной.

У баритового крона БК10, менее химически устойчивого, в «сухой» атмосфере наблюдалось увеличение коэффициента отражения, во «влажной» — уменьшение независимо от наличия или отсутствия гидрофобной пленки на поверхности.

У тяжелого крона ТК21 наблюдалось примерно одинаковое уменьшение коэффициента отражения, которое не зависело ни от содержания влаги в атмосфере, ни от наличия или отсутствия гидрофобной пленки на поверхности.

Изменения спектров боратных стекол были более значительными (рис. 2). Смещение максимумов полос достигало 30 нм, изменение коэффициента отражения — более 5%.

У сверхтяжелого крона СТК19 коэффициент отражения за время испытаний в «сухой» атмосфере практически не изменился, во «влажной» — уменьшился. Коэффициент отражения особого флинта ОФ4 всегда уменьшался.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений отражательной способности исследованных оптических стекол после их контакта с влажной атмосферой является изменение химического состава поверхностных слоев.

Взаимодействие силикатных оптических стекол со сконденсировавшейся на поверхности влагой характеризуется извлечением из матрицы стекла легкорастворимых компонентов в жидкую фазу [14–16]. В результате химический состав поверхностного слоя стекла приближается к составу кремнезема. Это приводит к увеличению коэффициента отражения, так как на данном этапе основной вклад в отражательную способность вносит матрица стекла, а вклад жидкой фазы минимален. Так как основные полосы ИК спектра обусловлены колебаниями «мостиковых» и «концевых» групп структурных группировок стекла, которые в процессе взаимодействия остаются неизменными, заметного смещения максимумов полос при этом не наблюдается.

На следующем этапе после пересыщения жидкой фазы продуктами взаимодействия происходит их кристаллизация. Согласно данным [6] продукты взаимодействия расположены на поверхности стекла в виде острых, редко расположенных выступов, высота которых составляет 50–600 нм. Их число на единице площади зависит от химической устойчивости стекла. На поверхности крона К8, например, выступы занимают около 25% поверхности. С переходом к менее устойчивым стеклам БК10 и ТК21 эта доля увеличивается. По мере накопления продуктов взаимодействия на поверхности стекла состав поверхностного слоя усложняется, показатели преломления и поглощения становятся аддитивными величинами, в которые свой вклад вносят поверхностный слой стекла, твердые продукты взаимодействия и жидкая фаза. Результатом является уменьшение коэффициента отражения.

Механизм растворения боратных стекол СТК19 и ОФ4 отличается тем, что после капиллярной конденсации влаги на поверхности стекла в жидкую фазу начинают переходить все компоненты стекла, включая и стеклообразователь — оксид бора. Однако в раствор переходит только трехкоординированный бор (B^{III}), так как заметно уменьшается только интенсивность полос 1230–1250 и 1340–1400 cm^{-1} , соответствующих колебаниям группировок $B^{III}-O-B^{III}$ и $B^{III}-O-B^{IV}$. Интенсивность полосы 920–970 cm^{-1} , соответствующая колебаниям группировок четырехкоординированного бора $B^{IV}-O-B^{IV}$, уменьшается незначительно (на 0,4%).

Следует отметить, что, несмотря на образование твердых продуктов взаимодействия на поверхности оптических стекол, заметного увеличения рассеяния света не наблюдается. Об этом свидетельствует практически неизменная интенсивность отраженного излучения вне полос отражения, а также отсутствие уширения полос отражения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности оптических стекол, помещенных во влажную атмосферу, на первом этапе наблюдается капиллярная конденсация влаги [17]. Затем в результате взаимодействия воды со стеклом происходит либо извлечение легкорастворимых компонентов из матрицы стекла, либо растворение всех компонен-

тов стекла, включая матрицу. Первый случай характерен для силикатных стекол, второй — для боратных. Оптические постоянные излучающего слоя — показатель преломления, показатель поглощения и коэффициент отражения, являются аддитивными величинами, зависящими от оптических постоянных как матрицы стекла, так и твердых продуктов взаимодействия и жидкой фазы. На начальном этапе взаимодействия основной вклад вносит матрица. По этой причине коэффициент отражения силикатных оптических стекол во влажной атмосфере сначала увеличивается, затем по мере накопления продуктов взаимодействия начинает уменьшаться. Для боратных стекол из-за растворения самой матрицы характерно монотонное уменьшение коэффициента отражения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Паукштис Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 2010. 55 с.
2. Белюстин А.А., Золотарев В.М., Акопян С.Х., Житова Т.Ю., Золотарева О.В., Ивановская И.С. Изучение поверхностных слоев стекла методом ИК-спектроскопии НПВО // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 6. С. 691–697.
3. Балашова С.Ю., Баранова Г.И., Белюстин А.А., Глебовский Д.Н., Ивановская И.С. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия натриевоалюмосиликатных электродных стекол с водными растворами // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 5. С. 718–727.
4. Ящишин И.Н., Жук Л.В., Козий О.И. Изучение структурных изменений в азотированном слое оптического свинцовосиликатного стекла методом инфракрасной спектроскопии отражения // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 196–200.
5. Парамонова О.Л., Шардаков Н.Т., Кручинин Д.Ю. Изменение шероховатости поверхности оптических стекол во влажной атмосфере // Оптический журнал. 2020. Т. 87. № 9. С. 76–82. DOI: 10.17586/1023-5086-2020-87-09-76-82
6. Парамонова О.Л., Шардаков Н.Т., Кручинин Д.Ю. Исследования поверхности оптических стекол методом интерферометрии белого света // Оптический журнал. 2021. Т. 88. № 1. С. 76–81. DOI: 10.17586/1023-5086-2021-88-01-76-81
7. ГОСТ 3514-94. Стекло оптическое бесцветное. Технические условия. Введ. 21.10.1994. Минск: Издательство стандартов, 1996. 36 с.
8. Моро У. Микролитография: в 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1990. 605 с.
9. Веттегрень В.И., Мамалимов Р.И., Соболев Г.А., Киреевкова С.М., Морозов Ю.А., Смутьская А.И. ИК-спектроскопия нанокристаллов кварца, образовавшихся при интенсивном дроблении гетерогенного материала (гранита) // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2371–2375.
10. Сайдов Г.В., Бернштейн Е.В. Оптические постоянные поверхностного слоя плавленого кварца в области 900–1300 см⁻¹ // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 1. С. 75–81.
11. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 216 с.
12. Ефимов А.М., Михайлов Б.А., Аркатова Т.Г. ИК спектры боратных стекол и их структурная интерпретация // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 692–701.
13. Михайлов Б.А., Аркатова Т.Г., Ефимов А.М. Количественное измерение ИК спектров отражения и расчет оптических постоянных боратных стекол // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 6. С. 681–691.

14. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. докт. техн. наук Демкиной Л.И. Л.: Химия, 1976. 456 с.
15. Баранов Е.В., Шелковникова Т.И. Термодинамическая и структурная оценка трансформации силикатной сетки и поверхности стекол при действии воды и водяного пара // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 7. С. 37–40.
16. Кудрявцев Ю.Ю., Asomoza-Palacio R., Manzanilla-Naim L. Взаимодействие паров воды с поверхностями силикатных стекол: масс-спектрометрическое исследование // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 9. С. 75–82. DOI: 10.21883/PJTF.2017.09.44579.16506
17. Бочкарев А.А., Полякова В.И. Гистерезис сорбции на микрошероховатых поверхностях // Прикладная механика и техническая физика. 2012. Т. 53. № 2. С. 61–71.

АВТОРЫ

Ольга Леонидовна Парамонова — старший преподаватель, Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Россия; Scopus ID 767903; <https://orcid.org/0000-0003-2116-9019>; o.l.paramonova@urfu.ru

Николай Тимофеевич Шардаков — доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой, Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, Россия; Scopus ID 47219; <https://orcid.org/0000-0001-5177-4506>; n.t.shardakov@urfu.ru

AUTHORS

Olga L. Paramonova — Senior Lecturer, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation; Scopus ID 767903; <https://orcid.org/0000-0003-2116-9019>; o.l.paramonova@urfu.ru

Nikolay T. Shardakov — Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation; Scopus ID 47219; <https://orcid.org/0000-0001-5177-4506>; n.t.shardakov@urfu.ru

Статья поступила в редакцию 20.05.2022, одобрена после рецензирования 08.06.2022, принята к печати 11.07.2022