

новременно понижая координационное число циркония до 6, переводя его в положение стеклообразователя.

Таким образом, при исследовании структуры стекол данной системы установлено более активное взаимодействие Na_2O и CaO с группами $[\text{BO}_4]$ и $[\text{ZrO}_6]$ чем с тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$. При постепенном увеличении содержания Na_2O и CaO и соответствующем уменьшении SiO_2 в стеклах, вероятно, происходит переход групп $[\text{ZrO}_8]$ из катионной части структуры в смешанный анионный каркас стекла в виде групп $[\text{ZrO}_6]$.

Л и т е р а т у р а

1. Бобкова Н.М., Тижовка Ж.С. Исследование структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ методом инфракрасной спектроскопии. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1, с. 12-19. 2. Колесова В.А. ИК-спектры поглощения силикатов, содержащих Al , и некоторых кристаллических алюминатов. - Оптика и спектроскопия, 1959, 6, вып. 1, с. 38-44. 3. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968.

УДК 660.01

Г.Е.Рачковская, Э.В.Хомич

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Стекла, синтезированные в указанной системе, относятся к малоизученному классу стеклообразных полупроводников. В составы этих стекол, кроме типичного стеклообразующего окисла P_2O_5 , входят окислы переходных материалов, каждый из которых способен играть роль стеклообразователя и принимать непосредственное участие в построении структурной сетки стекла. В связи с этим исследование структурных особенностей таких стекол вызывает определенный интерес.

Настоящая работа является продолжением [1, 2] и посвящена изучению с помощью ИК-спектроскопии структурных особенностей серии стекол с постоянным соотношением окислов TiO_2 : V_2O_5 : $\text{P}_2\text{O}_5 = 2:1:1$ и возрастающей концентрацией Nb_2O_5 от 0 до 20 мол.%, а также продуктов кристаллизации этих стекол.

* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М.Бобковой.

Снятие спектров исходных стекол и закристаллизованных при температуре 700°C проводилось на спектрофотометре ИР-10 в диапазоне частот $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

Результаты исследования показали, что спектры исходных стекол (рис. 1) характеризуются наличием широкой и несколько размытой полосы поглощения в области $1000\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом поглощения при $1030\text{--}1025\text{ см}^{-1}$ и полос поглощения в длинноволновой области спектра при 420 , 480 , 650 , 780 и 950 см^{-1} .

По полосе поглощения в области $1000\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ можно судить о наличии в структуре стекла различных сгруппированных между собой фосфорно-кислородных тетраэдров [3, 8]. В работе [4] эта полоса отнесена к цепям из смешанных фосфорнованадатнокислородных полиэдров типа $(\text{PO}_{4/2})_n \times (\text{VO}_{4/2})_m^{\infty}$. Образование в опытных стеклах областей со смешанной фосфатнованадатной структурой подтверждается присутствием полосы поглощения при $950\text{--}1010\text{ см}^{-1}$. В бинарных фосфатнованадатных стеклах [4] она характерна для валентных колебаний мостиковых связей $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{V}$ в фосфатнованадатных цепях $(\text{PO}_{4/2})_n (\text{VO}_{4/2})_m^{\infty}$.

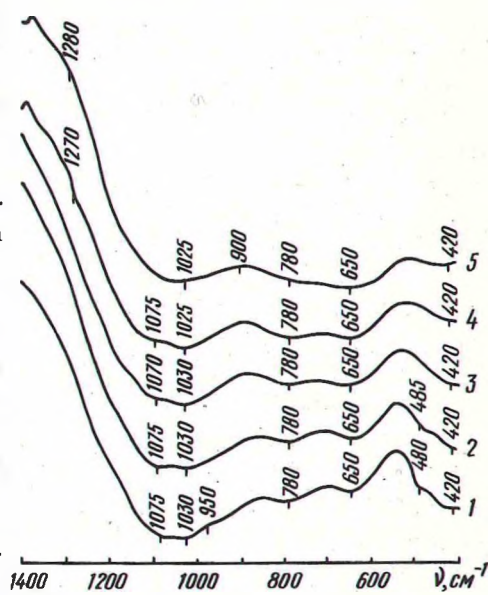


Рис. 1. ИК-спектры стекла, не содержащего Nb_2O_5 (1) и содержащего 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 (5) мол.% Nb_2O_5 .

Полоса поглощения в области $700\text{--}780\text{ см}^{-1}$, по [4], отнесена к колебаниям мостиковых связей $\text{V}\text{--}\text{O}\text{--}\text{V}$ в цепочках $[(\text{VO}_{4/2})_n]_{\infty}$. Идентичность полос поглощения для стекол бинарной фосфатнованадатной системы и полос поглощения в спектрах исследуемых стекол позволяет предположить наличие в последних областей со смешанной структурой, состоящей из фосфатнованадатных цепочек, не исключая при этом отдельных участков из полиэдров $[\text{PO}_4]$ и $[\text{VO}_4]$.

Широкая полоса поглощения в области 650 см^{-1} и интенсивная – при $420\text{--}480 \text{ см}^{-1}$, вероятно, принадлежат к структурным группировкам соответственно четырех- и шестикоординированного титана. Отнесение указанных полос поглощения к колебаниям структурных групп $[\text{TiO}_4]$ и $[\text{TiO}_6]$ подтверждается данными И.И.Плюсниной [5] и М.Менке [9].

Так как концентрация ионов титана в исследуемых стеклах велика (от 40 до 50 мол.%), логично предположить образование в структурной сетке стекла областей, состоящих не только из фосфатнованадатных полиэдров, но и самостоятельных – из титанокислородных группировок.

Анализ спектра исходных стекол показал, что первые добавки пятиокси ниобия 5–10 мол.% практически не вызывают изменений в структуре стекла. И лишь при введении 15, 20 мол.% Nb_2O_5 наблюдается некоторое смещение максимума основной полосы поглощения в низкочастотную область спектра до 1025 см^{-1} . Известно [10], что смещение полосы поглощения в низкочастотную область спектра может происходить в результате образования связей с меньшей степенью ковалентности как следствие разрыва мостиковых связей P-O-P и образования P-O-Me . По нашему мнению, такое незначительное смещение основного максимума поглощения может быть вызвано изменением валентного состояния иона переходного металла в группе P-O-Me . Степень ковалентности связи с кислородом снижается с уменьшением валентности катиона [6]. Восстановление же ионов переходных металлов до состояния низшей валентности может происходить в результате повышения восстановительного потенциала расплава с введением окиси ниобия в составы исследуемых стекол.

По данным [7], структурным группировкам $[\text{NbO}_4]$ и $[\text{NbO}_6]$ соответствуют две пары полос поглощения: 1) при 380 и 690 см^{-1} для $[\text{NbO}_6]$ и 2) при 430 и 800 см^{-1} для $[\text{NbO}_4]$. На ИК-спектрах исследуемых стекол нет четкого проявления полос поглощения, характерных для структурных групп ниобия. Поэтому не представилось возможности однозначно определить методом ИК-спектроскопии роль ионов ниобия в структуре изучаемых стекол. Однако результаты исследования физико-химических свойств стекол этой серии [2] позволили высказать предположение о том, что координационное состояние ионов ниобия остается неизменным в пределах изучаемых концентраций Nb_2O_5 в стеклах. Сокращение же областей стеклообразования на

диаграмме стеклообразования системы при повышении содержания $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ [1] убеждает в преобладании структурных групп шестикоординированного ниобия, не принимающих участия в стеклообразовании. На основании этих данных можно предположить, что в исследуемых стеклах ионы ниобия находятся преимущественно в шестикоординированном состоянии и выполняют роль модификатора в структуре стекла.

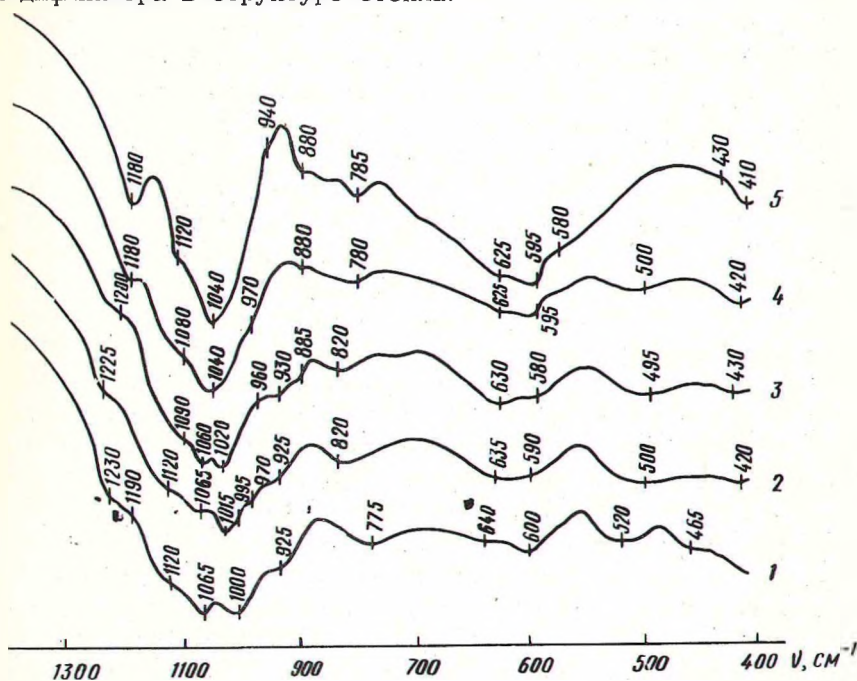


Рис. 2. ИК-спектры закристаллизованных стекол. (Обозначения см. на рис. 1).

При переходе от стеклообразной структуры к кристаллической (рис. 2) происходит дифференциация полос поглощения, сам вид спектров свидетельствует о формировании структуры с упорядоченным расположением атомов. Причем степень упорядоченности повышается с увеличением содержания Nb_2O_5 .

На ИК-спектрах закристаллизованного стекла с ростом содержания Nb_2O_5 прослеживается тенденция смещения максимума основной полосы поглощения в коротковолновую область от 1000 до 1040 см^{-1} и увеличения интенсивности полосы. Подобный сдвиг указывает на образование в структуре закристаллизованного материала большого количества связей с высокой степенью ковалентности, в частности P-O-P, что, вероятно,

обуславливается формированием в процессе термической обработки кристаллических фосфатов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) фиксирует выделение в кристаллической фазе фосфатов и ванадатов ниобия (α - NbPO_5 ; NbVO_5). С увеличением количества Nb_2O_5 на дифрактограммах происходит изменение отдельных дифракционных максимумов с появлением дуплетов и триплетов. По ним можно судить об образовании в кристаллической фазе твердых растворов, идентифицировать которые не представляется возможным из-за их сложного состава.

Поскольку матрица исходного стекла сильно обогащена ионами титана (области с титаноокислородной структурой), то, как зафиксировал РФА, при кристаллизации титан выделяется в самостоятельную кристаллическую фазу - рутил. Причем пятиокись ниобия способствует формированию рутиловой фазы, количество которой с ростом содержания Nb_2O_5 увеличивается.

Таким образом, в результате исследования установлено, что стекла системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ характеризуются смешанной неоднородной структурой, состоящей из областей с преобладанием фосфатованадатных цепочек и самостоятельных титаноокислородных областей. При кристаллизации этих стекол происходит формирование отдельных кристаллических фаз - рутила, фосфатов и ванадатов ниобия, а также твердых растворов сложного состава.

Л и т е р а т у р а

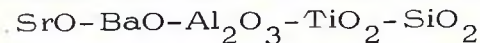
1. Бобкова Н.М., Хомич Э.В. Исследование стеклообразования в системе $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 5. Минск, 1976, с. 40-45.
2. Рачковская Г.Е., Хомич Э.В. Влияние пятиокиси ниобия на физико-химические свойства ванадийсодержащих фосфатных стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 6. Минск, 1977, с. 72-76.
3. Колесова В.А. Колебательные спектры некоторых кристаллических и стеклообразных фосфатов. - Оптика и спектроскопия, 1957, вып. 2, с. 165-173.
4. Ми рошниченко О.Я., Момбелли В.В. Колебательные спектры и структура полупроводниковых ванадатнофосфатных стекол. Тез. докл. IУ Всесоюзн. симпозиума. "Оптические и спектральные свойства стекол". Рига, 1977, с. 161-162.
5. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
6. Пова ренных А.С. Твердость минералов. Киев, 1963.
7. Фрейденфельд Э.Ж., Милберг З.П. О структуре ниобатных стекол. Тез.

докл. научн. техн. конф. профессорско-преподават. состава РПИ. Рига, 1970, с. 31-32. 8. Müller K.P. Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen-Glastechn. Ber., 1969, 42, N 3, p. 83-89. 9. Moenke M. Mineralspektren. Deutsche Acad. Wissenschaft. Academic-Verlag, 1962. 10. Roger B. Structure and properties of sibirer phosphate glasses infrared and visible spectra. - J.Non - Cryst. Solids, 7, 3, 1972, p. 221-235.

УДК 666.01

Л.М.Силич, Л.Н.Викарук

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ *

Изучение структуры стекол системы $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ с закономерно изменяющимся составом при постоянном увеличении содержания одного элемента за счет другого проводилось с помощью прибора ИКС-14А.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения опытных стекол сечения с 12,5 мол.% TiO_2 и 5 мол.% BaO с меняющимся от 5 до 25 мол.% количеством Al_2O_3 за счет RO . Как видно из рис. 1, ИК-спектр стекол, содержащих небольшое количество Al_2O_3 (5-10 мол.%), состоит из основной полосы поглощения в области $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$ с наиболее выразительными максимумами при 1010 и 1040 см^{-1} и полосы в области $600 - 800 \text{ см}^{-1}$ с неглубокими по интенсивности максимумами при $660, 730, 780$ и 800 см^{-1} . Положение основной полосы поглощения в большой мере определяется структурой анионного каркаса, степенью полимеризации тетраэдров SiO_4 . Полосы при 1040 и 1010 см^{-1} характеризуют присутствие структурных группировок со связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Разная степень полимеризации тетраэдров SiO_4 обуславливает наличие группировок, близких к дисиликатам, с основным структурным комплексом типа $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ [1].

* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М.Бобковой