

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  И  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  СТЕКОЛ

А. Д. АКОПЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, А. М. ШЕВЯКОВ  
 и К. А. КОСТАНИАН

Поступило 12 V 1971

Основываясь на данных ИКС  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  стекол высказано предположение, что ион бериллия, образуя тетраэдры  $\text{BeO}_4$ , входит в германий—кислородную структурную решетку, в то время как ион бария выполняет роль модификатора.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В последнее время структура германатных стекол довольно успешно изучается спектроскопическими методами [1—3]. Значительный интерес представляет изучение роли ионов двухвалентных металлов в структуре щелочно-германатных стекол. Для этой цели были выбраны две серии стекол—в первой окись германия замещалась 5, 10, 15 и 20 мол. % окиси бериллия и во второй—теми же количествами окиси бария, при постоянном содержании окиси натрия—20 мол. %. Такой выбор окислов двухвалентных металлов позволяет проследить за изменением функциональной роли двухвалентного иона в зависимости от его ионного радиуса.

Стекла варилась из химически чистых материалов в электропечи с силитовыми нагревателями в платиновом тигле. Температура варки в зависимости от состава стекла колебалась в пределах 1100—1250°.

Инфракрасные спектры снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области 1600—400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистом калии с использованием вакуумной прессформы с подогревом до 80°. ИК спектры исследованных стекол приведены на рис. 1 и 2.

Спектр поглощения щелочно-германатного стекла состава (мол. %) 20  $\text{Na}_2\text{O}$ —80  $\text{GeO}_2$  характеризуется двумя областями интенсивного поглощения—1100—750 и 650—400  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, кр. 1). Центр тяжести первой области поглощения, определяющийся положением максимума полосы поглощения (основной), расположен у 800  $\text{см}^{-1}$ ; положение центра тяжести второй области поглощения можно зафиксировать у 550  $\text{см}^{-1}$ . Общепринято [1], что поглощение в первой области соответствует несимметричным пространственным валентным, а во второй области—деформационным колебаниям  $\text{Ge}-\text{O}$ .

В спектре стекла с 5%  $\text{VeO}$  (рис. 1, кр. 2) можно отметить некоторое смещение основной полосы поглощения в область более высоких частот относительно положения ее в спектре стекла без  $\text{VeO}$ . С увеличением содержания  $\text{VeO}$  в стеклах до 20 мол. % (рис. 1, кр. 5) величина смещения основной полосы поглощения становится все более заметной. Аналогичное явление наблюдается и с полосой поглощения в области  $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$  — она смещается к  $550\text{--}580\text{ см}^{-1}$ .

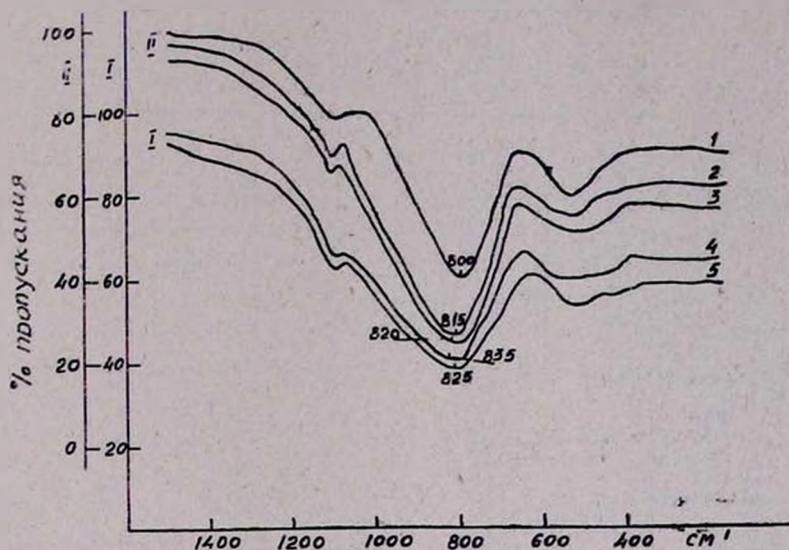


Рис. 1. ИК спектры стекол системы  $20\text{Na}_2\text{O}_x\text{VeO} [100 - (20 + x)] \text{GeO}_2$ :  
1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 5$ ; 3 —  $x = 10$ ; 4 —  $x = 15$ ; 5 —  $x = 20$ .

Нужно отметить, что заметного расщепления полос поглощения в спектрах стекол в зависимости от увеличения содержания  $\text{VeO}$  не наблюдается, т. е. в стеклах не происходят процессы кристаллизации или ликвации.

Известно, что введение щелочных окислов до 30 мол. % в германатное стекло сильно смещает основную полосу поглощения, отвечающую связям  $\text{Ge—O}$ , в область низких частот (на  $100\text{ см}^{-1}$ ), что объясняется изменением координационного числа германия [2]. При введении же  $\text{V}_2\text{O}_5$  в щелочно-германатные стекла основная полоса поглощения, отвечающая связи  $\text{Ge—O}$ , сильно смещается в область высоких частот ( $50\text{--}105\text{ см}^{-1}$ ), что объясняется разрушением октаэдров  $\text{GeO}_6$  и образованием тетраэдров  $\text{VO}_4$  [3].

Возможно, что действие окиси бериллия в щелочно-германатных стеклах по своему влиянию несколько сходно с действием борного ангидрида; при этом образовавшиеся тетраэдры  $\text{VeO}_4$  во многом будут отличаться от тетраэдров  $\text{VO}_4$  в общем германий-кислородном каркасе, так как по своим кристаллохимическим показателям ионы  $\text{V}$  и  $\text{Ve}$  сильно отличаются (см. табл.).

В спектре стекла с 5%  $\text{VeO}$  (рис. 1, кр. 2) можно отметить нектория, вследствие чего германатная составляющая обедняется последними, чем и объясняется смещение рассмотренных полос поглощения в спектрах стекол в высокочастотную область в зависимости от увеличения содержания  $\text{VeO}$ .

Таблица

Катион	Ионный радиус (по Полингу), А	Плотность заряда $z/4\pi r^2$	% ионности связи Me—O
Si	0,41	18,90	43
Ge	0,53	11,30	47
B	0,20	6,00	36
Ve	0,31	1,70	54
Ba	1,38	0,08	74
Na	0,95	0,09	74

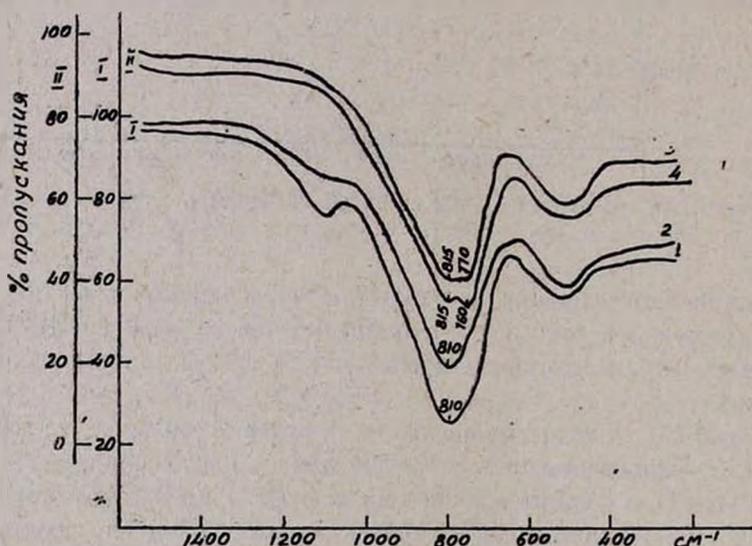


Рис. 2. ИК спектры стекол системы  $20\text{Na}_2\text{O}_x\text{BaO}[100 - (20 + x)]\text{GeO}_2$ :  
1 —  $x = 5$ ; 2 —  $x = 10$ ; 3 —  $x = 15$ ; 4 —  $x = 20$ .

Введение окиси бария в щелочно-германатные стекла до 10% приводит к расширению основной полосы поглощения в спектрах стекол (рис. 2, кр. 3). С увеличением содержания  $\text{BaO}$  до 15% (рис. 2, кр. 4) основная полоса поглощения заметно разделяется на две с максимумами при  $815$  и  $770 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение содержания  $\text{BaO}$  приводит к уменьшению интенсивности полосы  $815 \text{ см}^{-1}$  и увеличению соответственно интенсивности полосы  $770 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кр. 5). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что ионы бария, выполняя роль

модификатора, способствуют образованию и накоплению в стеклах, в зависимости от содержания ВаО, областей, обогащенных ионами натрия и бария ( $770 \text{ см}^{-1}$ ) и обедненных ими ( $815 \text{ см}^{-1}$ ).

$\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  ԱՊԱԿԻՆՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ՄՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ա. Զ. ԶԱԿՈՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ, Ա. Մ. ՇԵՎՑԱԿՈՎ  
 և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$  համակարգերի ապակիների՝ ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման սպեկտրները: Հիմքի հաստատուն պարունակության պայմաններում երկվալենտ մետաղի օքսիդները մացրվիլ են ապակու մեջ ի հաշիվ գերմանիումի երկօքսիդի:

Ենթադրվում է, որ բերիլիումի իոներն ապակու ցանցի մեջ կատարում են ապակի զոյացնողի դեր, իսկ բարիումի իոները, հանդես գալով որպես մոդիֆիկատորներ, նպաստում են ապակու մեջ  $\text{Na}^+$  և  $\text{Ba}^+$  իոներով հարուստ և ազրատ շրջանների առաջացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Norbert, Glastechn. Ber., 41 (6) 243 (1968).
2. M. X. Myrty, E. M. Kirby, Phys. Chem. Glasses, 5, 960 (1964).
3. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, ЖПС, т. 8, вып. 4, 655 (1970).