

ИК СПЕКТРЫ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ
ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛК. А. КОСТАНЯН, А. Д. АКОПЯН, А. М. ШЕВЯКОВ, Ю. П. ТАРЛАКОВ
и С. А. БАБАЯН

Поступило 31 VII 1972

Изучены ИК спектры закристаллизованных и незакристаллизованных германатных стекол системы $20\text{Na}_2\text{OxRO} (80-x)\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$). Сделано предположение, что в структуре натрий-германатных стекол двухвалентные ионы частично влияют на соотношение $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$. Обнаружены основные выделяющиеся фазы при кристаллизации.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Инфракрасные спектры дают возможность судить о координационном состоянии германия не только в кристаллических соединениях, но и в стеклах [1—5]. При этом повышение координационного числа германия связывается со смещением основной полосы поглощения в сторону меньших частот.

Представляло интерес исследовать роль двухвалентных ионов в структуре бинарного натрий-германатного стекла.

Ранее [6] была изучена роль двух представителей двухвалентных ионов (с меньшим и большим ионным радиусом) Ве и Ва в натрий-германатном стекле. Основываясь на данных ИКС этих стекол, высказано предположение, что ион бериллия, образуя тетраэдры $[\text{BeO}_4]$, входит в германий-кислородную структурную решетку, а ион бария выполняет роль модификатора.

Целью настоящей работы является изучение роли промежуточных между Ве и Ва ионов Mg, Ca и Sr в структуре натрий-германатного стекла методом ИКС и рентгенофазового анализа. Объектом исследования явились стекла системы $20\text{Na}_2\text{OxRO} (80-x)\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$). Стекла варились из химически чистых материалов в электропечи с силитовыми нагревателями при $1000\text{—}1200^\circ$, в зависимости от состава. Составы изученных стекол приведены в табл. 1. ИК спектры стеклообразных и закристаллизованных стекол снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области $1600\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились запрессовкой стекол в бромистом калии с использованием вакуумной пресс-формы с подогревом до 80° . Закристаллизованные образцы подвергались рентгенофазовому исследованию на рентгеновской установке УРС-50 ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Съемка велась со скоростью 2° в мин. Для расшифровки рентгенограммы использовались данные, имеющиеся в справочной литературе.

Таблица 1

№ стекла	Составы стекол, мол. %		
1	20Na ₂ O,	80GeO ₂	
2	20Na ₂ O,	5MgO,	75GeO ₂
3	20Na ₂ O,	10MgO,	70GeO ₂
4	20Na ₂ O,	15MgO,	65GeO ₂
5	20Na ₂ O,	20MgO,	65GeO ₂
6	20Na ₂ O,	25MgO,	55GeO ₂
7	20Na ₂ O,	10CaO,	70GeO ₂
8	20Na ₂ O,	20CaO,	60GeO ₂
9	20Na ₂ O,	5SrO,	75GeO ₂
10	20Na ₂ O,	10SrO,	70GeO ₂
11	20Na ₂ O,	20SrO,	60GeO ₂

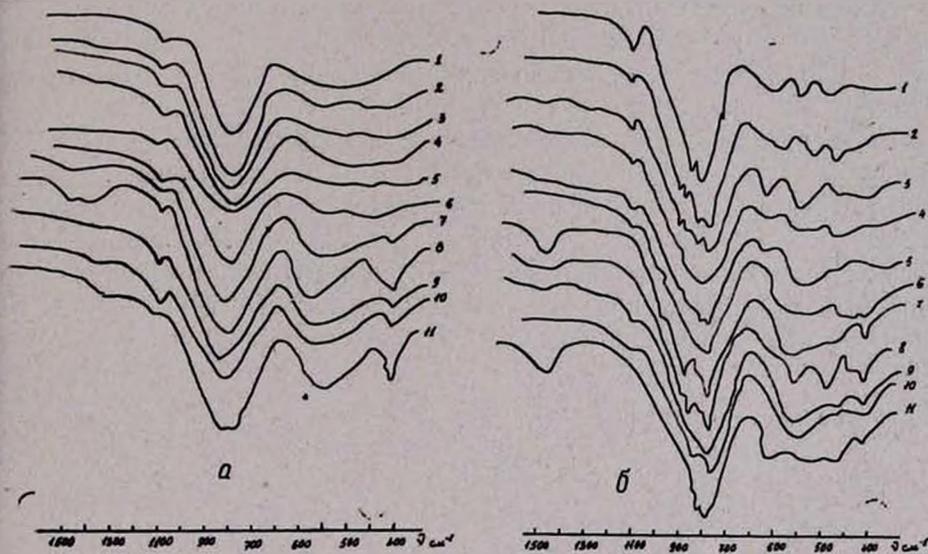


Рис. Инфракрасные спектры: а — незакристаллизованных, б — закристаллизованных стекол (см. табл. 1).

На рисунке приведены ИКС стеклообразных (а) и закристаллизованных (б) образцов, спектры последних существенно отличаются от спектров стекол — большая разрешенность полос в области 1000—700 и 650—400 см^{-1} вследствие повышения симметрии структуры. Спектр поглощения исходного стекла с 20 мол. % Na₂O и 80 мол. % GeO₂ характеризуется двумя областями интенсивного поглощения: 800 и 550 см^{-1} . Введение окиси магния от 5 до 25 мол. % не вызывает смещения основной полосы поглощения, получает разрешение широкая полоса в области 600—400 см^{-1} (рис. а, кр. 2—6). Спектры закристаллизованных образцов с 5 и 10 мол. % MgO (рис. б, кр. 2,6) характерны появлением четкой

полосы поглощения у 875 см^{-1} , которая относится к гексагональной GeO_2 , но ее интенсивность с повышением концентрации MgO уменьшается и при 15 мол. % MgO исчезает. Это указывает на уменьшение содержания гексагональной GeO_2 в закристаллизованных стеклах [1]. При дальнейшем увеличении концентрации MgO появляется интенсивная полоса у 625 см^{-1} .

Рентгенофазовые исследования закристаллизованных образцов стекол показали, что в стеклах, содержащих до 15 мол. % MgO , основной кристаллической фазой являются $\text{Na}_4\text{Ge}_3\text{O}_{20}$ и GeO_2 (гекс.). С повышением концентрации MgO наблюдается линия метагерманата магния $[\text{MgGeO}_3]$, а при 20 мол. % MgO появляются отражения ортогерманата магния $[\text{Mg}_2\text{GeO}_4]$. В закристаллизованном стекле, содержащем 30 мол. % MgO , основная кристаллизующая фаза—ортосиликат магния. Отсюда становится понятным появление интенсивной полосы поглощения в ИК спектре у 625 см^{-1} . Возможно, это результат образования в стекле мостиков Ge—O—Mg .

Введение CaO и SrO до 10 мол. % приводит к смещению первой полосы поглощения в высокочастотную область на величину порядка 5—30 см^{-1} . Дальнейшее увеличение концентрации CaO и SrO свыше 10 мол. % возвращает ее к 800 см^{-1} .

Мирти и Кирби [4], изучая стекла в системе $\text{R}_2\text{O—GeO}_2$, пришли к заключению, что преобладающей причиной смещения основной полосы поглощения в ИК спектрах является переход германия из тетраэдрической в октаэдрическую координацию; очевидно, это обусловлено изменением соотношения группировок $[\text{GeO}_4]$ и $[\text{GeO}_6]$ в соответствующие моменты. Возможно, при введении окислов CaO и SrO в стекло 20 Na_2O , 80 GeO_2 происходит некоторое разложение $[\text{GeO}_6]$ и образование $[\text{GeO}_4]$.

Таблица 2
Сравнение параметров некоторых интенсивных линий рентгенограмм закристаллизованных стекол

Состав стекла, мол. %	θ	d/n	J
20 Na_2O , 5 SrO , 75 GeO_2	14,25	3,1228	100
	15,60	2,8585	75
	16,55	2,6976	75
20 Na_2O , 10 SrO , 70 GeO_2	14,18	3,1379	92
	15,52	2,8728	100
	16,60	2,6907	37
	19,10	2,3492	22
20 Na_2O , 10 CaO , 70 GeO_2	14,30	3,1122	94
	15,66	2,8478	100
	16,75	2,6673	37
	19,23	2,3339	85

Сопоставление параметров некоторых интенсивных линий рентгенограмм в образцах с 5 и 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO (табл. 2) пока-

зывает, что выделившиеся кристаллические фазы имеют одинаковую структуру. Незначительное перераспределение интенсивностей рентгеновских рефлексов, очевидно, обусловлено различным соотношением стеклообразующих компонентов. При рассмотрении спектров закристаллизованных образцов можно констатировать вышесказанное (рис. 6, кр. 7, 9, 10).

Введение 20 мол. % SrO в натрий-германатное стекло приводит к раздвоению основной полосы поглощения (рис. а, кр. 11). Более выраженное раздвоение основной полосы поглощения наблюдалось и у спектров бариевых стекол (6). Это, по-видимому, свидетельствует о том, что ионы как стронция, так и бария, выполняя роль модификатора, способствуют образованию и накоплению в стеклах, в зависимости от их концентрации, областей обогащенных ионами натрия и стронция (или бария) и обедненных ими. Ионы модификаторы с большими радиусами (Sr^{+2} или Ba^{+2}), обладающие большей силой поля, чем ион натрия, притягивают к себе ионы кислорода, связанные с ионами натрия. Вместе с тем происходит и перемещение иона натрия. В результате этого получается, что введение этих ионов в натрий-германатное стекло приводит к образованию и накоплению в стеклах областей обогащенных модификаторами и GeO_2 .

В закристаллизованных стеклах с 5 и 10 мол. % SrO основной фазой являются $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$ и SrGe_2O_5 , а при кристаллизации стекла с содержанием 10 мол. % CaO — дигерманат кальция (CaGe_2O_5). Из стекол с содержанием 20 мол. % CaO выделяются CaGe_2O_5 и CaGeO_3 , а с 20 мол. % SrO — $\text{Na}_4\text{Ge}_5\text{O}_{20}$ и SrGe_2O_5 .

Смещение основной полосы поглощения в спектрах закристаллизованных стекол с 10 мол. % CaO и 5 и 10 мол. % SrO относительно незакристаллизованных в область низких частот ($50-70 \text{ см}^{-1}$) можно объяснить выделением соединений, где часть ионов германия находится в октаэдрической координации.

Сравнение данных ИК спектров стекол системы $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}$ ($80-x$) GeO_2 (где $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) с данными ранее выполненной работы [6] позволяет предположить, что: а) ионы Ca^{+2} , Mg^{+2} и Sr^{+2} , как и ион Ba^{+2} [6] в структуре натрий-германатного стекла играют роль модификатора; б) введение окислов CaO и SrO до 10 мол. % в структуру натрий-германатного стекла повышает соотношения $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$; в) введение ионов с большими ионными радиусами Sr^{+2} и Ba^{+2} приводит к образованию и накоплению в стеклах областей, обогащенных ионами, модификаторами и GeO_2 .

Сопоставление результатов рентгенофазового анализа и ИК спектров позволяет утверждать, что в закристаллизованных стеклах основные кристаллизующие фазы представляют собой индивидуальные соединения, устойчивость которых зависит от их химического состава.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ
ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆԱԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՑԻՆ ԱՆԱԼԻԶԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Զ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ, ՑՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ Լ Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ

Երկվալինեո իոնների դերը նատրիում-գերմանատային ապակիների կառուցվածքում պարզելու համար, ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման ըսպեկտրների և ռենտգենակառուցվածքային անալիզի միջոցով հետազոտված են $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$ ($80-x$) GeO (որտեղ $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) համակարգի ապակիները:

Ենթադրվում է, որ $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ երկվալինեո իոններն ապակուցանցի մեջ մոդիֆիկատորի դեր են կատարում և մասամբ ազդում են ապակու կառուցվածքում $[\text{GeO}_4]/[\text{GeO}_6]$ հարաբերակցության վրա:

Հայտնաբերված են ապակու բյուրեղացումով ստացված հիմնական ֆազաները:

IR SPECTROSCOPIC AND X-RAY ANALYSIS OF SOME
GERMANIUM GLASSES

K. A. KOSTANIAN, A. J. HAKOPIAN, A. M. SHEVIAKOV,
Yu. P. TARLAKOV and S. A. BABAYAN

The IR spectra of crystallized and noncrystallized germanium glasses of the system $20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$ ($80-x$) GeO_2 (where $\text{RO} = \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}$) have been studied. The main phases which crystallize are determined, and the role of the bivalent ions is studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Norbert, *Glastechn. Ber.*, 41, 6, 243 (1968).
2. A. Van Valkenburg, E. Eweir, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 61 (1958).
3. В. В. Обухов-Денисов, *Оптика и спектроскопия*, 8, 505 (1960).
4. М. К. Mirty, E. M. Kirby, *Phys. Chem. Glass.*, 5, 144 (1964).
5. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, *Ж. прикладной спектроскопии*, 13, 655 (1970).
6. А. Д. Акопян, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, К. А. Костанян, *Арм. хим. ж.*, 24, 956 (1971).