

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

Штенберг М.В., Неволina Л.А., Королева О.Н.

ИОУ ФНЦ МуГ УрО РАН, г. Муасс, shtenberg@mineralogy.ru

Многокомпонентные системы, содержащие несколько оксидов сеткообразователей, такие как борогерманаты, все чаще используются в высокотехнологических областях, в частности при производстве нелинейных оптических лазерных систем и микро- и нанопористых материалов [Pan et al., 2013; Xu et al., 2013; Gökçe, Koşuğit, 2019]. Атомы германия и бора в зависимости от состава стекол могут изменять свое координационное число, и, следовательно, изменяется структура стекла. Это позволяет получать материалы с заданными физико-химическими свойствами.

Колебательная спектроскопия, в частности инфракрасная, является наиболее информативным методом при изучении структуры стекол. Исследование щелочных боратных и германатных стекол активно проводилось в последние десятилетия многими учеными, в том числе нами [Osipov et al., 2018; Koroleva et al., 2019a-c]. Показано, что в зависимости от состава изменяется координационное число атомов бора в боратных стеклах, и атомов германия в германатных, соответственно. С этим связаны «боратная» и «германатная» аномалии, т.е. нелинейное изменение физико-химических свойств при изменении состава [Yiannopoulos et al., 2001; Alderman et al., 2017].

Образцы стекол были синтезированы из оксидов B_2O_3 , GeO_2 и карбонатов щелочных металлов (Li, Na, K). Составы представлены на рисунке 1. Наиболее детально была исследована система $K_2O-B_2O_3-GeO_2$. Исходные компоненты были просушены, взвешены

в соответствующих пропорциях и сплавлены в платиновых тиглях при температуре до 1200 °С в муфельной печи. После гомогенизации полученного расплава производилась быстрая закалка путем отливки расплава на металлическую подложку на воздухе. Полученные стекла были исследованы на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific с применением стандартной методики прессования небольшой навески вещества в таблетки из KBr. Спектры регистрировались в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

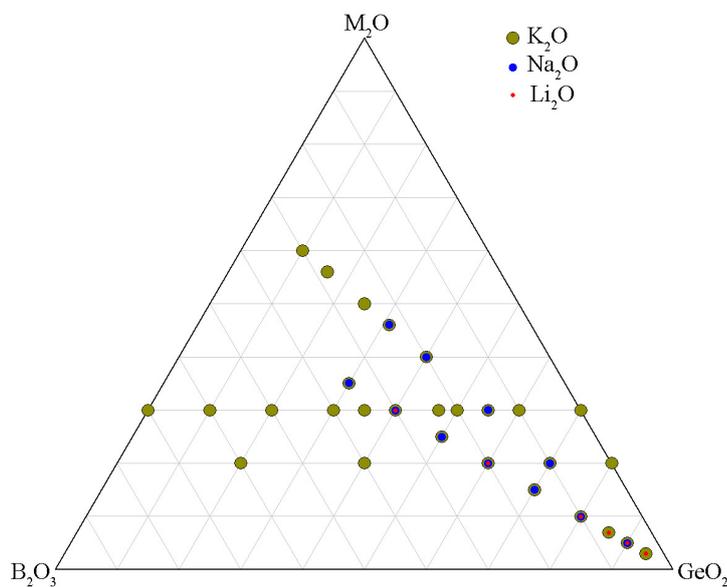


Рис. 1. Треугольная диаграмма составов (мол. %) синтезированных стекол системы $M_2O-B_2O_3-GeO_2$

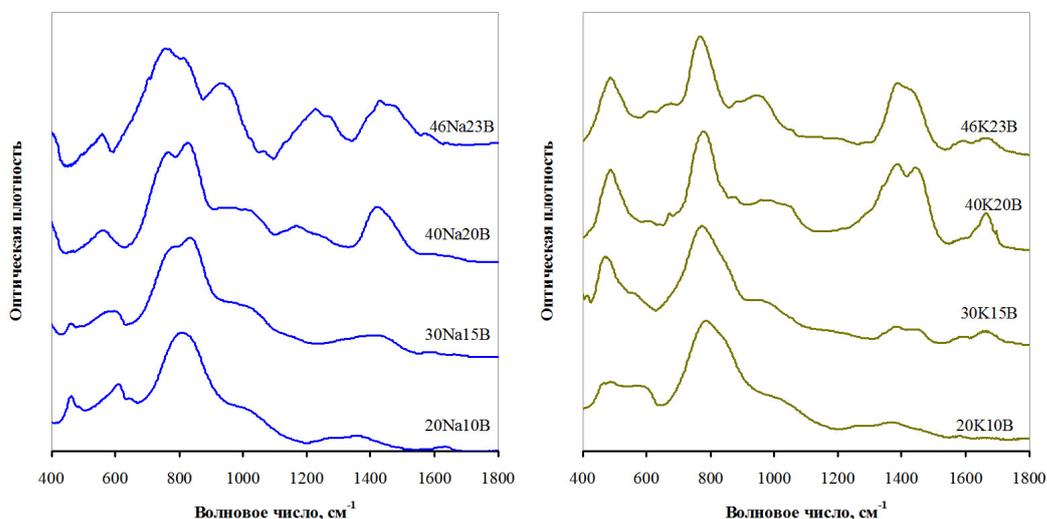


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения стекол системы $2xNa_2O-xB_2O_3-(100-3x)GeO_2$ и $2xK_2O-xB_2O_3-(100-3x)GeO_2$

На рисунке 2 представлены инфракрасные спектры поглощения стекол $2xM_2O-xB_2O_3-(100-3x)GeO_2$, где $M = Na, K$; $x = 10, 15, 20$ и 23 мол. %. Видно, что спектры натриевой и калиевой серии в целом похожи между собой. При добавлении оксида бора происходит постепенное увеличение интенсивности полос в области $1200-1500\text{ см}^{-1}$, связанных с колебаниями тригональных единиц BO_3 . Сложный контур полос указывает на присутствие нескольких структурных типов. Особенно четко это проявляется в спектрах 30К15В и 40К20В. Также увеличиваются полосы в области $900-1100\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям тетраэдров BO_4 . Для натриевой серии характерно четкое разделение линий в области $800-900\text{ см}^{-1}$, тогда как в калиевой серии наблюдается лишь широкая полоса. В этой части спектра проявляются колебания связей $Ge(IV)-O-Ge(IV)$ и колебания тетраэдров BO_4 . В других системах наблюдались похожие изменения, связанные с перераспределением боратных и германатных структурных единиц. Дальнейшая работа будет направлена на детальную интерпретацию полос в спектрах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-05-00079.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alderman O.L.G., Hannon A.C., Feller S., Beanland R., Holland D. The germanate anomaly in alkaline earth germanate glasses // *J. Phys. Chem.* 2017. V. 121(17). P. 9462–9479.
2. Gökçe M., Koçyiğit D. Spectroscopic investigations of Dy^{3+} doped borogermanate glasses for laser and wLED applications // *Opt. Mater.* 2019. V. 89. P. 568–575.
3. Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. Structure of glasses of the $Li_2O-K_2O-GeO_2$ system: Raman spectroscopic data // *Geochem. Int.* 2019a. V. 57(3). P. 331–340.
4. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The structure of potassium germanate glasses as revealed by Raman and IR spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019b. V. 510. P. 143–150.
5. Koroleva O.N., Shtenberg M.V., Zainullina R.T., Lebedeva S.M., Nevolina L.A. Vibrational spectroscopy and density of $K_2O-B_2O_3-GeO_2$ glasses with variable B/Ge ratio // *PCCP.* 2019c. V. 21. P. 12676–12684.
6. Osipov A.A., Zainullina R.T., Osipova L.M., Shtenberg M.V., Khvorov P.V., Lebedeva S.M. Study of the structure of iron-containing zinc borate glass // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44(3). P. 211–221.
7. Pan C.-Y., Mai H.-D., Yang G.-Y. A new zeotype borogermanate $\beta-K_2B_2Ge_3O_{10}$: synthesis, structure, property and conformational polymorphism // *Micro-porous Mesoporous Mater.* 2013. V. 168. P. 183–187.
8. Xu X., Hu C.L., Kong F., Zhang J.H., Mao J.G., Sun J. $Cs_2GeB_4O_9$: a new second-order nonlinear-optical crystal // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52(10). P. 5831–5837.
9. Yiannopoulos Y.D., Chryssikos G.D., Kamitsos E.I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // *Phys. Chem. Glass.* 2001. V. 42(3). P. 164–172.