

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

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

Институт минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, г. Миасс, nevolina@mineralogy.ru

Многокомпонентные борогерманатные стекла являются перспективным классом материалов для фотоники (сцинтилляторы и солнечные элементы) [Sun et al., 2018], также они могут быть использованы в качестве твердотельных электролитов для щелочных элементов питания [Wang et al., 2018]. Изучение строения борогерманатных систем дает возможность определить взаимосвязь физико-химических характеристик со структурой и, путем варьирования составов и внешних условий, получать материалы с заданными свойствами.

Особенностью борогерманатных стекол является способность элементов-стеклообразователей менять координационное число. Атомы германия, в зависимости от состава, могут образовывать с кислородом структурные полиэдры типа тетраэдров $[\text{GeO}_4]$, тригональных дипирамид $[\text{GeO}_5]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$ [Henderson, Wang, 2002]. Атомы бора в стеклах могут находиться как в трех-, так и в четырехкоординированном состоянии, которые объединяясь могут образовывать более сложные надструктурные группировки [Osipov, Osipova, 2010]. При добавлении определенного количества оксида-модификатора появляются немостиковые атомы кислорода как в германатных, так и в боратных структурных единицах [Henderson, Wang, 2002; Osipov, Osipova, 2010].

Для изучения условий образования структурных группировок в зависимости от состава, методом спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы стекла систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, с постоянным соотношением $\text{M}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ и постепенным уменьшением содержания GeO_2 от 90 до 40 мол.%.

Образцы стекол состава $x\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (100-2x)\text{GeO}_2$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$ и $x = 5, 10, 20, 30$ мол.% получали путем плавления заранее приготовленной шихты. Для этого реактивы M_2CO_3 , B_2O_3 и GeO_2 квалификации «хч» прокаливали в сушильном шкафу, а затем тщательно перемешивали в необходимых пропорциях. Полученную шихту плавляли в три этапа в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ-12 при температурах 500, 800 и 1200 °С с интервалом времени в 1 час. После достижения полной гомогенизации, расплав отливали на стальную пластину и охлаждали на воздухе. Для предотвращения поглощения влаги, образцы

помещали в герметичный эксикатор с силикагелем.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовался спектрометр Horiba, оснащенный монохроматором iHR320 с He-Ne лазером (632.8 нм, 20 мВт). В полученных спектрах была проведена базовая линия в виде линейной функции и выполнена нормировка на интенсивность. На рисунке 1 показаны спектры комбинационного рассеяния исследуемых стекол.

При увеличении содержания оксида щелочного металла и оксида бора в соотношении 1:1 в контуре спектров исследуемых систем наблюдаются закономерные изменения. Для спектров стекол состава $5\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{GeO}_2$ в области низких частот ($300-700 \text{ см}^{-1}$) выделяется широкая асимметричная полоса с максимумом около 440 см^{-1} , отвечающая колебаниям мостиков $\text{Ge(IV)}-\text{O}-\text{Ge(IV)}$ в четырех- и шестичленных кольцах [Verweij, Buster, 1979]. По мере увеличения доли M_2O и B_2O_3 полоса 440 см^{-1} уменьшается. При этом отмечается рост интенсивности полосы 540 см^{-1} и плеча около 600 см^{-1} , которые, достигая определенного значения, начинают уменьшаться. Данные полосы относятся к колебаниям связей $\text{Ge(IV)}-\text{O}-\text{Ge(IV)}$ в трехчленных кольцах и колебаниям связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$ [Kamitsos et al., 1996], соответственно. В спектрах стекол натриевой и калиевой системы, содержащих 30 мол.% M_2O и B_2O_3 , присутствует полоса 670 см^{-1} , которая согласно работе [Koroleva et al., 2019], относится к колебаниям связи $\text{B}-\text{O}-\text{Ge}$. В области средних частот ($700-1200 \text{ см}^{-1}$) в спектрах стекол с низким содержанием щелочного металла и бора присутствуют 2 полосы с максимумом около 850 и 960 см^{-1} . По мере увеличения доли оксида щелочи в составе борогерманатного стекла заметно увеличивается по интенсивности полоса 850 см^{-1} , соответствующая колебаниям германиево-кислородных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода [Verweij, Buster, 1979]. В спектрах стекол, содержащих более 20 мол.% M_2O , появляется небольшое плечо 760 см^{-1} , отвечающее колебаниям ди-триборатных группировок, состоящих из одного треугольника BO_3 и двух тетраэдров BO_4 [Yano et al., 2003]. Полоса 950 см^{-1} изменяется незначительно, однако можно отметить, что интенсивность ее растет, достигая

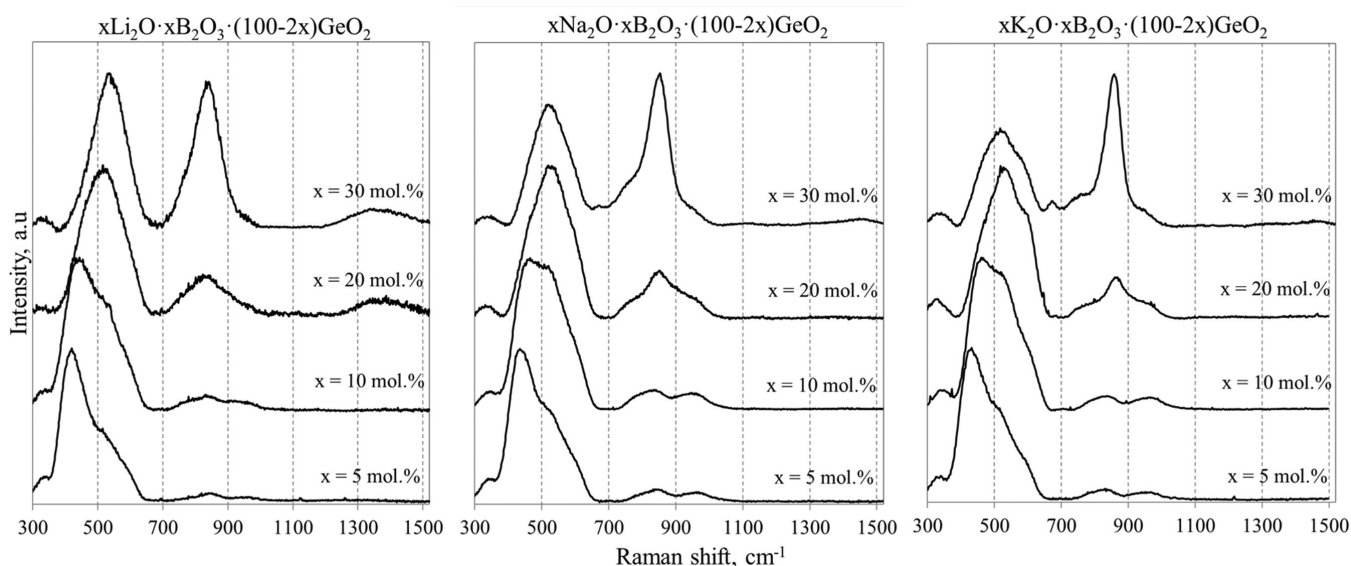


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния щелочных борогерманатных стекол

максимума в составе $20M_2O \cdot 20B_2O_3 \cdot 60GeO_2$, а затем начинает уменьшаться. Данная полоса относится к колебаниям диборатных группировок, состоящих из двух треугольников $BO_{3/2}$ и двух тетраэдров $BO_{4/2}$ [Maniu et al., 1997]. Высокочастотная область характеризуется наличием полос только для спектров стекол с высоким содержанием M_2O и B_2O_3 , отвечающих колебаниям боратных треугольников бороксольных колец [Hassan et al., 1992; Yano et al., 2003].

Несмотря на общую тенденцию в изменении контура спектров, имеются определенные различия между тремя исследованными системами. Интенсивность полосы, отвечающей частоте колебаний структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$ (полоса 600 cm^{-1}), увеличивается в ряду $Li \rightarrow Na \rightarrow K$. Подобная зависимость наблюдается и для диборатных структурных единиц (полоса 950 cm^{-1}) и связей между тетраэдрами бора и германия (полоса 670 cm^{-1}). В то же время концентрация бороксольных групп (полоса 1360 cm^{-1}) уменьшается от высокощелочного литиевого стекла к калиевому.

Таким образом, при сопоставлении спектров КР литиевой, натриевой и калиевой борогерманатных систем, можно сделать вывод что существует различие в диапазоне формирования определенных структурных группировок. Так, в литиевой системе максимальная концентрация высокоординированных атомов германия достигается при большем содержании щелочи и бора в составе стекла. При увеличении размера катиона-модификатора от Li к K, процесс преобразования диборатных структурных единиц в ди-триборатные, а также появление связей между тетраэдрами германия и бора начинается при более

высоком содержании оксида щелочного металла и оксида бора.

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

ЛИТЕРАТУРА

- Hassan A.K., Torell L.M., Borjesson L., Doweidar H. Structural changes of B_2O_3 through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study // *Physical Review B*. 1992. V. 55(10). P. 6105–6108.
- Henderson G.S., Wang H.M. Germanium coordination and the germanate anomaly // *European Journal of Mineralogy*. 2002. V. 14(4). P. 733–744.
- Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., Jain H. Raman and infrared structural investigation of $xRb_2O \cdot (1-x)GeO_2$ glasses // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100(28). P. 11755–11765.
- 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 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. V. 21(23). P. 12676–12684.
- Maniu D., Ardelean I., Iliescu T., Pantea C. Raman spectroscopic investigations of the structure of $xCuO(1-x)[3B_2O_3-K_2O]$ glasses // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16(1). P. 19–20.
- Osipov A.A., Osipova L.M. Raman study of binary alkali borate glasses and melts in wide range // In: Valentin P.K., editors. *Properties and Structure of Oxide Glasses Kerala: Research Singpost*; 2010. P. 119–140.
- Sun X.-Y., Wen Z.-X., Liu X.-J., Hu Q.-L., Yang Q.-M., Kang Z. Superdense Tb^{3+} -activated borogermanate-tellurite scintillating glasses // *Journal of the American*

- Ceramic Society. 2018. V. 102(3). P. 896–900.
8. Verweij H., Buster J.H.J.M. The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering // *J. Non-Cryst. Solids*. 1979. V. 34(1). P. 81–99.
 9. Wang W., Christensen R., Curtis B., Martin S.W., Kieffer J. A new model linking elastic properties and ionic conductivity of mixed network former glasses // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. V. 20(3). P. 1629–1641.
 10. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 321(3). P. 157–168.