

## СТРУКТУРА ОДНОФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SrO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

**З. Г. Тюрнина, Н. Г. Тюрнина, В. В. Голубков**

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,  
turninanz@mail.ru*

Одной из проблем структуры ближнего и среднего порядка в оксидных стеклах является формирование структурных группировок с участием ионов модификаторов и распределение этих ионов в стеклообразной сетке.

В настоящее время на основании данных ЯМР, термодинамического моделирования, комбинационного рассеяния света и других методов исследования существование структурных группировок является надежно установленным фактом, особенно в боратных стеклах, в которых ионы модификаторы приводят, в том числе, и к координационным переходам – переход бора из тройной в четверную координацию по кислороду.

Целью настоящей работы являлось исследование методами РМУ и РБУ структуры стекол системы SrO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, составы которых лежат на трех разрезах области стеклообразования при постоянных содержаниях SrO, равных 35, 40 и 45 мол. % SrO при эквимольной замене SiO<sub>2</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методы рассеяния рентгеновских лучей под большими углами (РБУ) и малыми углами (РМУ), являются прямыми структурными методами изучения структуры ближнего и среднего порядка.

Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами однокомпонентными жидкостями и переохлажденными жидкостями связано с их неоднородностью, обусловленной тепловыми флуктуациями плотности. Интенсивность РМУ тепловыми флуктуациями плотности при углах близких к нулю,  $I_{\rho}(0)$ , может быть представлена в виде:

$$I_{\rho}(0) = \rho^2 k T \beta_m, \quad (1)$$

где  $\rho$  – средняя электронная плотность образца,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\beta_m$  – изотермическая сжимаемость,  $I_{\rho}(0)$  – интенсивность РМУ единицей объема, измеренная в э.е. (1 э.е. – электронная единица, равная интенсивности рассеяния одним электроном).

Эта интенсивность не зависит от угла рассеяния, но вклад интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами приводит к росту интенсивности РМУ образцом при увеличении угла рассеяния. При этом угловая зависимость интенсивности, измеряемой в эксперименте, может быть представлена в виде:

$$I(s) = I_{\rho}(0) \exp(Ks^2), \quad (2)$$
$$s = 4\pi \sin(\varphi/2)/\lambda,$$

где  $\varphi$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны электромагнитного излучения,  $K$  – постоянная, зависящая от типа стекла.

Микронеоднородными (нанонеоднородными) являются стекла, жидкости (расплавы), в которых присутствуют области неоднородности – области, отличающиеся по составу или структуре от окружающей их матрицы, что приводит к отличию их электронной плотности от электронной плотности матрицы.

Появление областей неоднородности может быть связано с протеканием процессов фазового разделения, кристаллизации или кластерообразования различной природы. Их присутствие легко обнаружить по наличию характерной угловой зависимости – интенсивность РМУ уменьшается при увеличении угла рассеяния. Отметим, что выполнение ур-я (2) можно рассматривать свидетельством однофазности и гомогенности исследуемого образца.

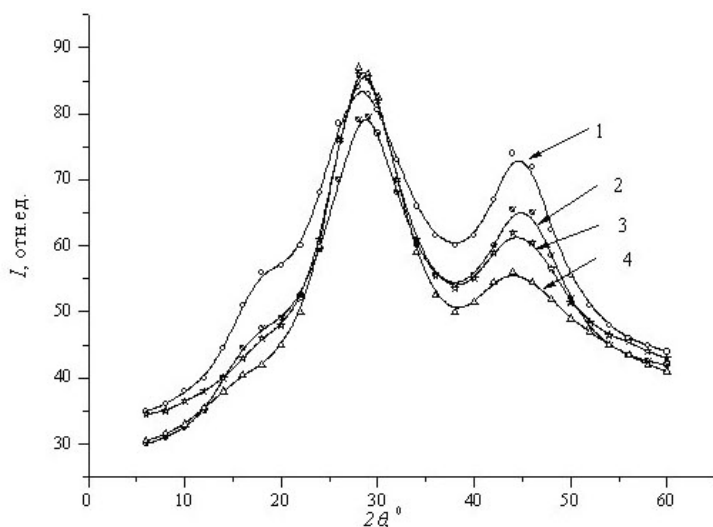


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклами, содержащими 35 мол. % SrO при содержании мол. %  $B_2O_3$ : 1 – 65, 2 – 54, 3 – 32.5, 4 – 18.

В данной работе исследования методом РМУ выполнены на малоугловой установке с «бесконечно высоким» первичным пучком, при использовании  $CuK_\alpha$ . Интенсивности РМУ измерены при углах рассеяния от 15 до  $450' (7.5^\circ)$ .

Угловые зависимости получены на типовом дифрактометре в интервале углов от 6 до  $60^\circ$ , излучение  $CuK_\alpha$ . В качестве образцов использовали порошки стекол.

Угловые зависимости интенсивности РБУ в интервале углов рассеяния от 6 до  $60^\circ$  стеклами, содержащими 35 мол. % SrO и содержанием  $B_2O_3$  от 18 до 65 мол. % приведены на рис. 1. На зависимостях видны два интенсивных дифракционных максимума при углах  $2\theta$ , равных приблизительно 28 и  $44^\circ$ , и слабо выраженный размытый максимум при  $17^\circ$ . Из положений максимумов следует, что существуют характерные, повторяющиеся межатомные расстояния равные  $5.2\text{--}5.5 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 16\text{--}17^\circ$ ),  $3.2\text{--}3.08 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 28\text{--}29^\circ$ ) и  $2.06\text{--}2.01 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 44\text{--}45^\circ$ ). Следует подчеркнуть, что такой подход к определению межатомных расстояний не является искусственным. Так, например, на угловой зависимости интенсивности РБУ кварцевыми стеклами основной максимум наблюдается при угле  $21.4^\circ$  (при использовании  $CuK_\alpha$  излучения), межатомное расстояние равно  $4.15 \text{ \AA}$ . Это значение отвечает максимуму на кривой распределения межатомных расстояний Si–второй кислород. В методе РБУ амплитуда рассеяния зависит как от частоты повторения данного расстояния в структуре, так и от числа электронов в атомах на данном расстоянии. При этом, так как в эксперименте измеряется интенсивность, т.е. квадрат амплитуды, то эффект увеличения электронов, например, при наличии тяжелых элементов, становится особенно важным, а в некоторых случаях может определять характер угловой зависимости.

Таким образом, на основании данных РМУ и РБУ можно заключить, что стронциевоборатные и стронциевосиликатные структурные элементы распределены статистически беспорядочно, образуя непрерывную пространственную сетку. Структура исследованных стекол системы SrO– $B_2O_3$ – $SiO_2$  гомогенная, не содержит областей неоднородности, ее неоднородность обусловлена только тепловыми флуктуациями плотности и может рассматриваться удовлетворяющей модели идеальных ассоциированных растворов.

Из данных РБУ следует существование структурной упорядоченности за пределами первых координационных сфер в стронциевоборатных стеклах и стеклах с высоким содержанием оксида бора.

Увеличение содержания SrO приводит к уменьшению изотермической сжимаемости и соответствующему уменьшению уровня тепловых флуктуаций плотности и обусловленной ими интенсивности РМУ. При эквимольной замене  $B_2O_3$  на  $SiO_2$  уровень тепловых флуктуаций плотности увеличивается в соответствии с увеличением плотности стекол при практически постоянной изотермической сжимаемости.