

СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SrO–B₂O₃–SiO₂ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

О. Н. Королева^{1,2}, Н. Г. Тюрнина³, З. Г. Тюрнина³

¹ – Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, koroleva@mineralogy.ru

² – Южно-Уральский Государственный Университет, г. Миасс

³ – Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, turninanz@mail.ru

Стронциевоборосиликатная система является составляющей многих стекол, стеклокерамических и керамических материалов, используемых в электронике и в оптоэлектронике, поскольку обладает рядом ценных свойств таких как, химическая стойкость, высокий показатель преломления, низкая проводимость, способность задерживать рентгеновской излучение.

Физико-химические свойства стеклообразующих систем напрямую зависят от их структуры. Закономерности образования боратной и силикатной составляющей, а также их взаимодействие определяют основные структурные особенности и физико-химические свойства боросиликатных стекол. Кроме того, свойства боросиликатных стекол определяются структурным состоянием бора в системе, который в зависимости от состава может изменять свое координационное число от 3 до 4. Варьирование концентрации бора в составе боросиликатных стекол и, как следствие, изменение его координации позволяет управлять их свойствами.

Таблица 1
Составы исследуемых стекол в системе
SrO–B₂O₃–SiO₂ (в мол. %)

№ состава	SrO	B ₂ O ₃	SiO ₂
51	40.0	7.0	53.0
52	40.0	16.5	43.5
53	40.0	30.0	30.0
54	40.0	40.0	20.0
59	45.0	6.3	48.7
60	45.0	15.3	39.7
61	45.0	27.5	27.5
62	45.0	37.0	18.0
65	35.0	18.0	47.0

В данной работе рассмотрены закономерности образования анионной структуры стекол в зависимости от концентрации катиона-модификатора и соотношения содержания оксидов-стеклообразователей. Были изучены стекла системы SrO–B₂O₃–SiO₂ с постоянным содержанием SrO 40 мол. % и 45 мол. % (табл. 1). Структура стекол системы SrO–B₂O₃–SiO₂ исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для регистрации КР спектров использовался спектрометр iHR 320 Labram с микроскопом Olympus BX41.

На рисунке 1 приведены спектры исследуемых стекол для двух серий образцов с постоянным содержанием оксида модификатора, полученные при комнатной температуре. Область средних частот спектра КР (800–1250 см⁻¹) соответствует характеристическим колебаниям силикатных группировок, а именно валентным колебаниям кремнекислородных тетраэдров Qⁿ с различным соотношением мостиковых и немостиковых атомов кислорода (n – число мостиковых атомов кислорода) [Анфилогов, 1987]. В спектрах исследуемых стекол в этой области наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами около 1030–1060 и 940–950 см⁻¹ и слабая полоса с максимумом около 870 см⁻¹. Данные полосы соответствуют колебаниям концевых группировок в структурных единицах Q³, Q² и Q¹, которые представляют собой тетраэдры SiO₄ с одним, двумя и тремя концевыми атомами кислорода, соответственно.

В высокочастотной области спектров КР отражаются колебания боратных анионных группировок. Основная полоса около 1430 см⁻¹ обусловлена колебаниями треугольников BO₃ с одним немостиковым атомом кислорода [Kamitsos et al., 1989]. Её интенсивность плавно растет при постепенном увеличении содержания бора. Наряду

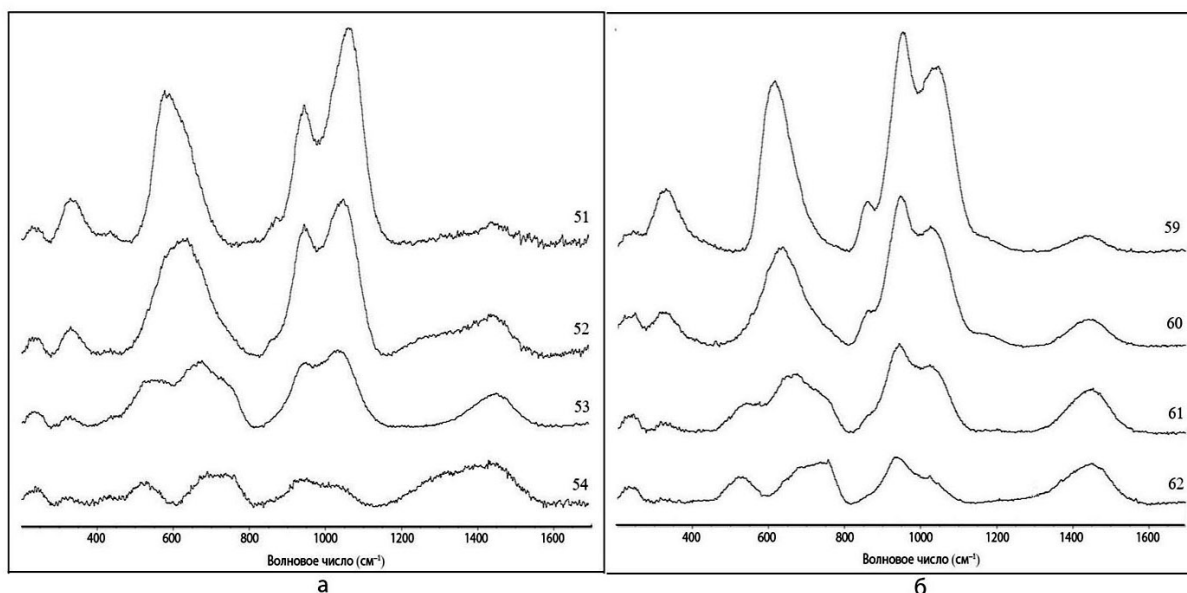


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света стронциевоборосиликатных стекол при постоянном содержании SrO 40 % (а) и 45 % (б).

с полосой 1430 см^{-1} в спектрах стекол содержащих 40 % Sr в области частот около 1260 см^{-1} появляется плечо, наиболее отчетливо заметное при составе стекла $40\text{SrO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$. Эта полоса связана с колебаниями, локализованными на фрагментах структурных единиц BO_3 [Чеховский, 1985].

Область низких частот ($300\text{--}800\text{ см}^{-1}$) характеризуется наличием нескольких полос: $350, 530, 630, 770\text{ см}^{-1}$. Полосы 350 и 530 см^{-1} слабо выражены, они относятся к деформационным колебаниям Si-O-Si [Анфилогов, 2005]. Диапазон частот $610\text{--}630\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям метаборатных анионов кольцевого типа [Kamitsos et al., 1989]. При увеличении концентрации оксида бора в стекле, интенсивность полосы 630 см^{-1} увеличивается и наблюдается смещение её максимума в сторону низких частот. Так же при увеличении доли оксида бора в составе стекла наблюдается появление плеча в области $770\text{--}790\text{ см}^{-1}$, обусловленное образованием четырёхкоординированного бора [Konijnendijk and Stevels, 1975]. Её интенсивность уменьшается при уменьшении отношения B/Si, что свидетельствует о деполимеризации боратной сетки на фоне неизменной структуры силикатной части, при постепенном замещении бора на кремний.

Кроме того, была изучена зависимость структуры стекол с постоянным соотношением B/Si от содержания катиона-модификатора и выявлена закономерность изменения степени полимеризации силикатной сетки от состава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-05-96044-р_урал_а, гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-109.2011.5) и гранта РНП 2.1.1/10727.

Литература

- Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. С. 357.
 Анфилогов В. Н., Бобылев И. Б., Быков В. Н. Структура силикатных расплавов // Физика и химия стекла. Т. 13, № 3. 1987. С. 328–333.
 Чеховский В. Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. Т. 11, № 1. 1985.
 Kamitsos E. I., Chrystikos G. D., Karakassides M. A. New insights into the structure of alkali borate glasses // XV International Congress on Glass. V. 1b. Leningrad, 1989. P. 34–37.
 Konijnendijk W. L., Stevels J. M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering // J. Non-Crystalline Solids. V. 18. 1975. P. 307–331.