

О СТРУКТУРЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2$ © 2020 г. **В. В. Голубков**¹, *, П. А. Онущенко¹, В. Л. Столярова²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, ул. Одоевского, 24, корп. 2, Санкт-Петербург, 199155 Россия²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: stv108@inbox.ru

Поступила в редакцию 16.01.2020 г.

После доработки 16.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами, и малыми углами, изучена структура однофазных стекол двухкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, а также трехкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ в трех сечениях с молярным отношением $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ равным 3, 1 и 1/3. В двух первых сечениях содержание Bi_2O_3 изменялось от 20 до 50 мол. %, в третьем – от 10 до 50 мол. %. На основании данных рассеяния рентгеновских лучей под большими углами можно заключить, что в стеклах исследованной тройной системы в результате химических реакций с участием Bi_2O_3 , SiO_2 и GeO_2 образуются структурные группировки, содержащие треугольные BiO_3 и связанные с ними тетраэдры SiO_4 и GeO_4 . При увеличении содержания Bi_2O_3 происходит объединение структурных группировок и образование локальных областей с трехмерно связанной структурой. В результате каждый треугольник BiO_3 связан с тремя тетраэдрами, а каждый тетраэдр с четырьмя треугольниками. Установлено, что начальные стадии выделения кристаллических фаз во время охлаждения расплавов, наблюдались в стеклах, содержащих 40 и более мол. % Bi_2O_3 .

Ключевые слова: структура, ближний и средний порядок, рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, висмито-силикатно-германатные стекла

DOI: 10.31857/S013266512003004X

ВВЕДЕНИЕ

Структура ближнего и среднего порядка в стеклах в значительной степени определяет физико-химические свойства и их изменения в зависимости от состава, температуры, режимов термообработки и др. В настоящее время на основании данных ЯМР, термодинамического моделирования, комбинационного рассеяния света и других методов надежно установлено образование в стеклах в результате химического взаимодействия структурных группировок.

Метод рассеяния рентгеновских лучей под большими углами (РБУ) позволяет исследовать структуру ближнего и среднего порядка в аморфных веществах. Следует, однако, отметить, что при исследовании методом РБУ даже самых простых оксидных стекол, в частности, однокомпонентных стеклообразных оксидов кремния и бора, информация о структуре оказывается весьма ограниченной [1–3]. В многокомпонентных стеклах интерпретация данных РБУ при анализе структуры за пределами первых координационных сфер существенно усложняется, однако метод РБУ, по-прежнему, остается перспективным при исследовании некоторых специфических деталей струк-

туры как ближнего, так и среднего порядка, особенно в стеклах, содержащих оксиды тяжелых элементов. Стоит отметить, что тяжелые элементы, обладая большей рассеивающей способностью, одновременно больше поглощают рентгеновское излучение, так что в результате регистрируется интенсивность, рассеянная меньшим объемом образца. Эти два эффекта компенсируют друг друга, в результате на дифрактограммах, как от стекол с тяжелыми элементами, так и без них, наблюдается рассеяние сопоставимой интенсивности. При этом в наблюдаемой интенсивности РБУ вклад рассеяния тяжелыми элементами является преобладающим. В результате угловая зависимость интенсивности РБУ и полученная на ее основании корреляционная функция содержат информацию как о структуре окружения ионов-модификаторов, так и об их распределении в объеме стекла. Именно поэтому методом РБУ были изучены ранее двухкомпонентные силикатные и боратные стекла, содержащие оксиды свинца, бария, цезия [4, 5]. В этих работах отмечалась возможность кластерообразования в стеклах указанных систем, по крайней мере, образования пар тяжелых ионов.

В последнее время на более совершенной аппаратуре и с использованием рентгеновского излучения высоких интенсивностей, в частности, синхротронного излучения, были выполнены исследования в основном двухкомпонентных силикатных и боратных стекол, содержащих SrO и BaO [6, 7]. Для изучения структуры стекол необходимо привлечение других физико-химических методов.

К настоящему времени методом РБУ были исследованы стекла ряда систем $\text{RO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, где в качестве RO были выбраны SrO [8], BaO [9], PbO и CdO [10]. В стеклах указанных систем наблюдается общая закономерность: смещение положения максимумов на угловых зависимостях интенсивности РБУ к большим углам, т.е. уменьшение межатомных расстояний, при уменьшении ионного радиуса катиона-модификатора. В рассматриваемых стеклах при увеличении содержания B_2O_3 становился заметным максимум при углах 2θ , равных $16^\circ\text{--}17^\circ$, что свидетельствует о появлении корреляции в расположении ионов тяжелых элементов. Это может быть связано с появлением повторяющихся расстояний из-за образования боратных группировок, включающих ионы тяжелых элементов.

При исследовании методом РБУ стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [11] было обнаружено принципиальное отличие во влиянии содержания Bi_2O_3 от вышеперечисленных тяжелых элементов на вид угловых зависимостей интенсивности РБУ, и, следовательно, на структуру стекол. Стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ были изучены ранее в [12–15]. Интерес к стеклам и кристаллическим соединениям в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ связан, прежде всего, с перспективностью их использования в качестве сцинтилляторов при регистрации высокоэнергичных излучений. В работе [12] уточнялось положение области стеклообразования при различных методах охлаждения расплава – при выливании расплава на платиновую фольгу и при охлаждении тигля в холодной воде. Были определены плотности и показатели преломления стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$. В трехкомпонентной системе была выявлена протяженная область опалесцирующих стекол, одно из которых ($30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 20\text{SiO}_2$) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. В стекле наблюдалась структура, обусловленная, по мнению авторов, процессами фазового разделения. По данным [12] прозрачные стекла получали только при содержании 40 мол. % Bi_2O_3 при охлаждении тигля в холодной воде. При содержании $\text{Bi}_2\text{O}_3 \geq 50$ мол. % стекла были полностью закристаллизованы, а при содержании $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 30$ мол. %, как правило, они были опалесцирующими и частично кристаллическими.

При исследовании методом колебательной спектроскопии стекол состава эвлитина $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3[(\text{GeO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{1-x}]$ и силленита $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot [(\text{GeO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{1-x}]$ [13] было отмечено, что в низкочастотной области спектр комбинационного рассеяния не зависит

от соотношения $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$, а в высокочастотной области интенсивности пиков рассеяния коррелируют с концентрациями GeO_4 и SiO_4 . Отметим, что в [13] приведены рентгенограммы стекла состава $40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{SiO}_2 \cdot 30\text{GeO}_2$ в исходном состоянии и в процессе кристаллизации при температурах от 500 до 800°C. При низкотемпературных термообработках в образце выделяются две кристаллические фазы — с соотношением компонентов 2 : 3 ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3[(\text{GeO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{1-x}]$) и 1 : 1 ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot [(\text{GeO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{1-x}]$), где x меняется от 0 до 1. При повышении температуры количество фазы 1 : 1 уменьшается, и после термообработки при 800°C остается только фаза 2 : 3. Процессы кристаллизации стекол двойной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ исследовали в [14, 15]. В термообработанных стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ были обнаружены следующие кристаллические фазы: $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в стеклах с соотношением компонентов 1 : 3, Bi_2GeO_5 и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в стеклах с соотношением компонентов 2 : 3 и 1 : 1, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в стеклах с соотношением компонентов 6 : 1.

В настоящей работе исследованы стекла двухкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ и трехкомпонентные стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—SiO}_2$, составы которых расположены на концентрационном треугольнике в сечении с отношением молярных концентраций стеклообразующих оксидов $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ равным 3/1, 1/1 и 1/3 при содержании Bi_2O_3 от 10 до 50 мол. % с шагом 5–10 мол. %. При содержании Bi_2O_3 от 60 до 80 мол. % стекла получить не удалось, так как расплавы кристаллизовались при закалке. В настоящей работе при интерпретации и обсуждении результатов использованы данные, полученные ранее в [11]. Данное исследование является продолжением выполненных ранее работ [8–11], посвященных изучению структуры стекол двух- и трехкомпонентных систем, содержащих оксиды тяжелых элементов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стекла синтезировали в платиновом тигле при температурах 900–1400°C в зависимости от состава. В качестве реактивов использовали оксиды кремния, германия и висмута марки “х. ч.”. Продолжительность и температура синтеза образцов были выбраны согласно необходимости получить полное смешивание компонентов и избежать испарения высоколетучего оксида висмута. Составы стекол приведены в табл. 1 в молекулярных процентах по синтезу. Следует отметить, что при увеличении содержания оксида висмута цвет стекол изменялся от красно-коричневого до красного, а в закристаллизованных образцах до желто-зеленого. Известно, что желтый и оранжевый цвет характерен для различных кристаллических модификаций Bi_2O_3 , а для кристаллов Bi_2O_5 характерен красный цвет с коричневым отливом. Таким образом, вариации окраски синтезированных стекол свидетельствовали о присутствии в них висмута в различных степенях окисления, однако их количественное соотношение не может быть определено только на основании наблюдаемых оттенков окраски.

После отливки стекла отжигали в муфеле. Далее образцы стекол исследовали в виде порошков, при этом дальнейший тонкий отжиг становился излишним, так как чувствительность метода РБУ недостаточна для надежного контроля изменений межатомных расстояний в процессе отжига.

Цель данной работы — исследование ближнего и среднего порядка в стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—GeO}_2$, прежде всего межатомных расстояний, структурных группировок и их взаимного распределения.

При исследовании стекол методом РБУ были получены угловые зависимости интенсивности рассеяния при углах 2θ от 4°–6° до 55°–70° на рентгеновском дифрактометре Rigaku с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. При исследовании ряда других систем, содержащих тяжелые элементы [8–11], корреляционные функции не рассчиты-

Таблица 1. Составы стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2$ по синтезу (мол. %), положения первого и второго максимумов на кривых РБУ, ширина первого максимума и межатомные расстояния, рассчитанные по положению первого дифракционного максимума

Bi_2O_3	GeO_2	SiO_2	Положение первого максимума, $2\theta \pm 0.1^\circ$	Положение второго максимума, $2\theta \pm 0.1^\circ$	Ширина первого максимума $2\theta \pm 0.1^\circ$	Межатомное расстояние для первого максимума, Å
10	90		26.7	—	12.5	4.11
20	80		27.8	51.6	9.0	3.95
30	70		28.1	51.0	7.2	3.91
50	50		28.5	50.5	5.5	3.96
20	40	40	28.0	50.6	7.4	3.93
30	35	35	28.0	50.6	6.7	3.93
35	32.5	32.5	28.1	51.6	6.3	3.91
40	30	30	28.1	50.4	5.9	3.91
45	27.5	27.5	28.2	50.4	5.8	3.89
50	25	25	28.3	51.3	5.2	3.88
10	67.5	22.5	27.5	51.5	10.4	4.00
20	60	20	27.7	51.5	8.1	3.97
30	52.5	17.5	27.9	51.6	7.2	3.94
35	48.8	16.2	28.3	52.0	6.3	3.88
40	45	15	28.3	51.1	6.2	3.88
45	41.3	13.7	28.4	51.1	5.8	3.87
50	37.5	12.5	28.4	51.6	5.3	3.87
30	17.5	52.5	28.0	50.4	6.7	3.93
35	16.3	48.7	28.1	51.0	6.3	3.91
40	15	45	28.1	50.0	5.9	3.91
45	13.8	41.2	28.4	50.0	5.5	3.87
50	12.5	37.5	28.4	52.0	4.7	3.87
20–40		80–60	27.9*	48.0*	7.0*	3.95*

* – данные работы [11].

вались. На обычном дифрактометре не удастся получить достаточно надежную угловую зависимость в широком интервале векторов рассеяния. Тем не менее, некоторые выводы о структуре могут быть сделаны на основании положения дифракционных максимумов на угловых зависимостях интенсивности РБУ.

Наличие выраженных дифракционных максимумов на угловой зависимости интенсивности РБУ дает основание связать появление этих максимумов с существованием повторяющихся межатомных расстояний. Расчет межатомных расстояний выполняли по приближенной формуле [16]:

$$d = \frac{1.23\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

где $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ – длина волны CuK_α излучения. Уравнение (1) фактически является уравнением Брэгга–Вульфа. В качестве межплоскостного расстояния выступают межатомные расстояния. Коэффициент в числителе связан с произвольной ориентацией пар атомов относительно направления первичного пучка. Значение этого коэффициента

ента может быть уточнено для каждой экспериментальной установки по положениям максимумов на угловых зависимостях интенсивности РБУ образцов, если известны величины межатомных расстояний. Например, в стеклообразном Bi_2O_3 такими расстояниями являются межатомные расстояния $\text{O}-\text{O}$ в треугольнике BO_3 или в борк-солевых кольцах. В [2] межатомное расстояние $\text{O}-\text{O}$ в структуре стеклообразного Bi_2O_3 определено с высокой точностью и равно 2.37 Å. Из уравнения (1) следует, что максимум на угловой зависимости интенсивности РБУ должен наблюдаться при $\theta = 23.6^\circ$ ($2\theta = 47.2^\circ$). В результате проверки для борного ангидрида было получено подтверждение корректности использования уравнения (1) при определении межатомных расстояний.

В случае стекол, исследованных в данной работе, основными структурными группировками можно считать треугольник BiO_3 и тетраэдры SiO_4 и GeO_4 . В кристаллических структурах, например, в эвлитине $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ или его аналоге $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в треугольнике BiO_3 три расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ равны 2.155 Å (база данных Минкрисст, № 1417 и 1418, соответственно). Координационное число висмута по кислороду равно 6. Другие три расстояния $\text{Bi}-\text{O}$ равны 2.616 Å. Полагая подобие структур ближнего порядка жидкости и кристаллического состояния, можно ожидать появления на угловых зависимостях интенсивности РБУ висмутосодержащими стеклами размытого максимума, соответствующего среднему межатомному расстоянию примерно 2.38 Å.

Следует отметить, что хотя полученные значения межатомных расстояний являются приближенными и могут незначительно отличаться от вычисленных по максимумам на корреляционных функциях, можно считать, что их изменения в зависимости от состава уже близки к истинным величинам.

При исследовании структуры ближнего и среднего порядка принципиальным является контроль однофазности и гомогенности стекол. Это может быть выполнено с использованием метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, РМУ. Интенсивность РМУ однофазной гомогенной жидкостью обусловлена только тепловыми флуктуациями плотности и не зависит от угла рассеяния [17]. Это позволяет надежно фиксировать появление дополнительного рассеяния, связанного с развитием неоднородности в результате фазового разделения.

Для исследования методом РМУ оптимальная толщина образцов стекол, содержащих висмут, составляет несколько микрон. Получить образцы такой толщины традиционным методом шлифовки и полировки не удается. При использовании порошков в области малых углов появляется интенсивное рассеяние поверхностью зерен порошка. Интенсивность этого рассеяния, $I(\varphi)$, уменьшается пропорционально φ^{-3} (закон Порода), где φ – угол рассеяния. Использование порошков стекол при учете закона Порода позволяет исключить рассеяние поверхностью и получить интенсивность рассеяния объемной структурой зерен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы синтезированных стекол в виде порошков исследовали методом РМУ только для контроля гомогенности и однофазности. По данным РМУ в стеклах, содержащих 10 мол. % Bi_2O_3 , присутствуют наноразмерные области. По данным рентгенофазового анализа кристаллические фазы в образцах отсутствуют. Появление этих областей можно связать с процессами жидкостного фазового разделения, протекающими во время охлаждения образца.

Интенсивность РМУ образцами стекол, содержащих 20–40 мол. % Bi_2O_3 , практически не зависела от угла рассеяния, то есть структура этих стекол гомогенна, и наблюдаемая интенсивность обусловлена только тепловыми флуктуациями плотности. По данным РМУ синтезированные стекла, содержащие 20–40 мол. % Bi_2O_3 , являются од-

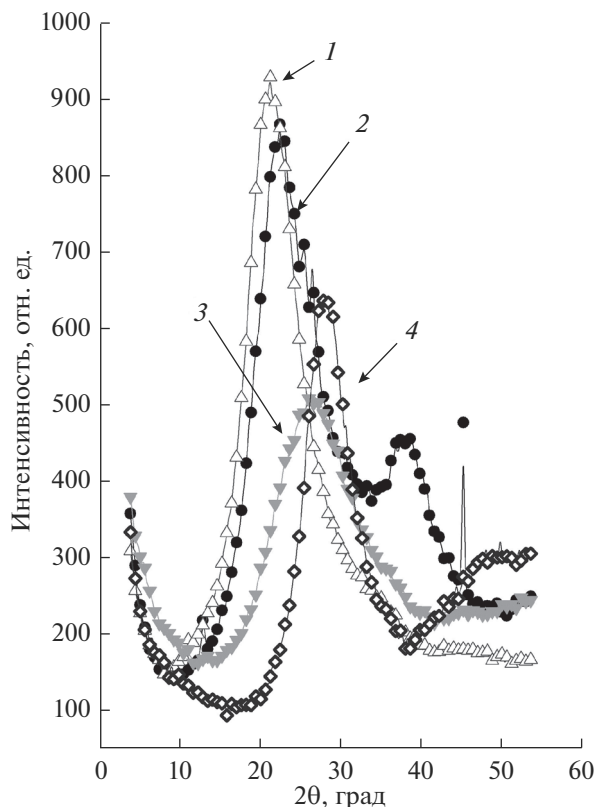


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклообразными SiO_2 (1), GeO_2 (2), и стеклами, содержащими $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{GeO}_2$ (3) и $35\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 32.5\text{GeO}_2 \cdot 32.5\text{SiO}_2$ (4).

нофазными и гомогенными. В стеклах, содержащих 50 мол. % Bi_2O_3 и более, начальные стадии происходившей при закалке кристаллизации надежно регистрируются методом рентгенофазового анализа, РФА. Наша работа не подтверждает данные [12] о кристаллизации и ликвации образцов рассматриваемых стекол при содержании 30 мол. % Bi_2O_3 .

На рис. 1 приведены угловые зависимости РБУ в интервале углов $2\theta = 4^\circ\text{--}55^\circ$ стеклообразными SiO_2 и GeO_2 (зависимости 1 и 2 соответственно) и стеклами, содержащими $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{GeO}_2$ и $35\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 32.5\text{GeO}_2 \cdot 32.5\text{SiO}_2$ (зависимости 3 и 4 соответственно). На угловой зависимости РБУ стеклообразным SiO_2 первый дифракционный максимум при угле рассеяния примерно 21.3° соответствует наиболее вероятному (наиболее часто встречающемуся) межатомному расстоянию 5.15 \AA между атомами первой и второй координационной сферы. Разрешение установки при используемой методике не позволяло наблюдать тонкую структуру угловой зависимости в интервале углов $30^\circ\text{--}40^\circ$, наблюдавшуюся ранее в [1].

На кривой РБУ стеклообразным GeO_2 первый дифракционный максимум расположен при 22.6° , он смещен относительно максимума на кривой рассеяния стеклообразным SiO_2 примерно на 1.3° и соответствует межатомному расстоянию равному 4.84 \AA . Для анализа данных, полученных при исследовании трехкомпонентных систем, со-

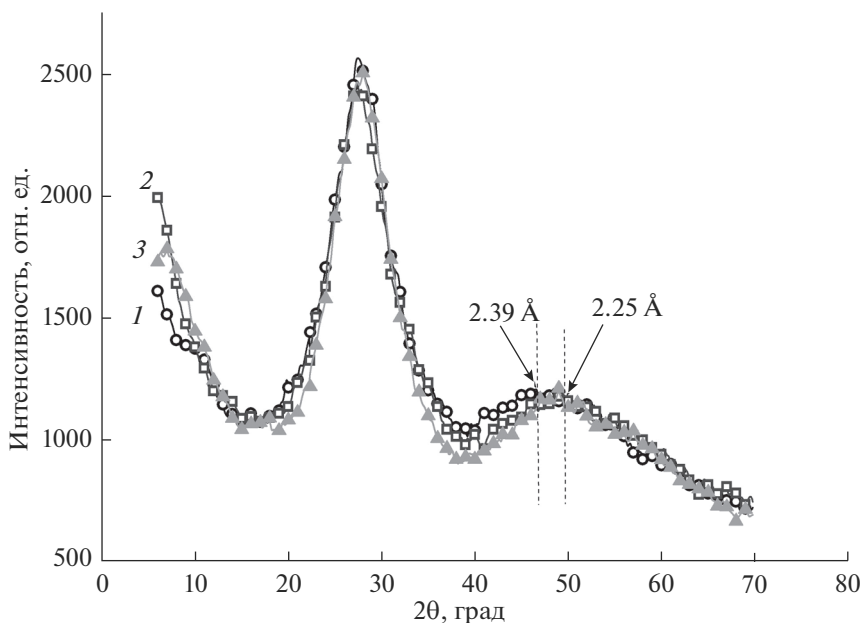


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при содержании Bi_2O_3 20, 30 и 40 мол. % (1, 2 и 3 соответственно).

держащих оксид висмута, наиболее важно, что в однокомпонентных стеклах первые дифракционные максимумы располагаются при углах 2θ , равных $21^\circ\text{—}23^\circ$.

Двухкомпонентные стекла системы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ в данной работе не синтезировали. Далее в [18], при исследовании структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, было установлено, что угловую зависимость интенсивности РБУ трехкомпонентными стеклами в первом приближении можно представить в виде суммы интенсивностей РБУ стеклами систем $\text{Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ при условии равенства состава трехкомпонентного стекла сумме составов двухкомпонентных стекол. Этот результат был назван в [18] принципом аддитивности. Предполагая справедливость указанного принципа аддитивности, можно полагать, что на угловых зависимостях интенсивности РБУ стеклами системы $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ первый дифракционный максимум будет располагаться в пределах $21.3^\circ\text{—}22.6^\circ$, и интенсивность второго максимума будет зависеть от соотношения компонентов.

Из рис. 1, кривая 3 видно, что в случае двухкомпонентного висмутogerманатного стекла, содержащего 10 мол. % Bi_2O_3 , существенно изменяется вид угловой зависимости интенсивности РБУ. Первый максимум наблюдается при угле 2θ , равном 27° , и второй размытый максимум при 2θ , равном 50° . При увеличении содержания Bi_2O_3 (кривая 4) первый максимум смещается до угла 2θ , равного 28° , при этом заметно уменьшается его ширина. Положения и ширины максимумов на кривых РБУ всех исследованных стекол приведены в таблице.

Рассмотрим наиболее характерные ряды стекол изученных двойных и тройной системы. На рис. 2 приведены угловые зависимости интенсивности РБУ двухкомпонентными стеклами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ при содержании 20, 30 и 40 мол. % Bi_2O_3 . На всех кривых РБУ наблюдается два максимума. В целом угловые зависимости очень

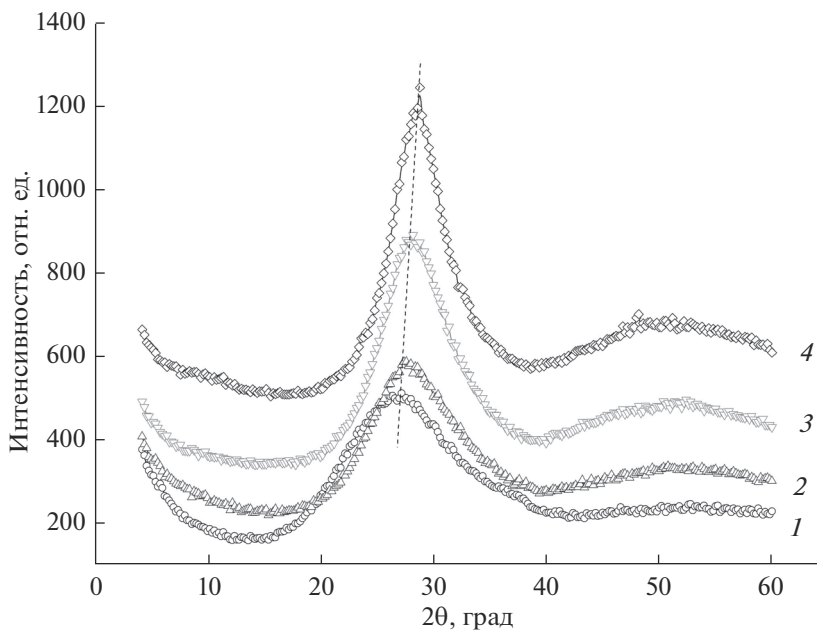


Рис. 3. Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ при содержании Bi_2O_3 10, 20, 30 и 50 мол.% (1, 2, 3 и 4 соответственно).

близки, хотя при увеличении содержания Bi_2O_3 второй максимум незначительно смещается к большим углам (табл. 1), что означает уменьшение соответствующего меж-атомного расстояния.

Угловые зависимости рассеяния стеклами двухкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ с содержанием Bi_2O_3 10, 20, 30 и 50 мол. %, приведены на рис. 3. На кривых РБУ этими стеклами также наблюдаются два максимума. В отличие от стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, в висмутогерманатной системе при увеличении содержания Bi_2O_3 первый максимум заметно смещается к большим углам, при этом существенно уменьшается его ширина (см. табл. 1) с одновременным увеличением высоты. Повышение содержания Bi_2O_3 приводит также к увеличению интенсивности второго максимума.

На рис. 4 приведены угловые зависимости интенсивности РБУ трехкомпонентными стеклами, содержащими 20, 30, 40 и 50 мол. % Bi_2O_3 при молярном отношении содержаний $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 1/1$ (зависимости 1–4 соответственно). Наблюдаемые угловые зависимости практически идентичны, положение максимумов не зависит от содержания Bi_2O_3 .

На угловых зависимостях интенсивности РБУ некоторыми стеклами, содержащими ~50 мол. % Bi_2O_3 , появляются слабые дифракционные отражения кристаллических фаз. Объемы этих фаз незначительны и не влияют на вид угловых зависимостей рассеяния стеклообразной фазой, но достаточны для фазового анализа.

В стекле системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$, содержащем 40 мол. % Bi_2O_3 , регистрируется кристаллическая фаза Bi_2GeO_5 , в то время как при содержании 50 мол. % Bi_2O_3 эта фаза не наблюдается. Bi_2GeO_5 наблюдается также в трехкомпонентных стеклах с молярным

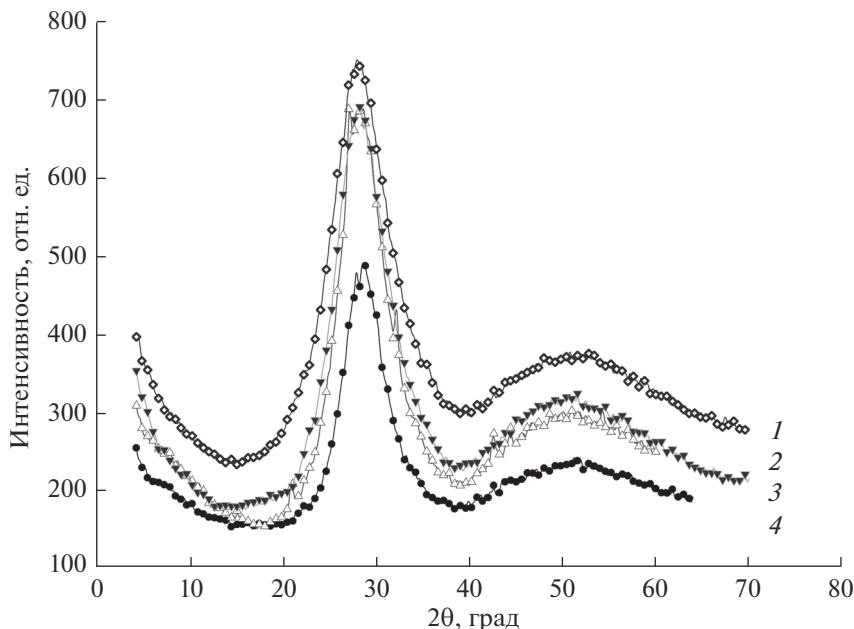


Рис. 4. Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклами, содержащими 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) мол. % Bi_2O_3 при молярном отношении $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 1$.

соотношением $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2 = 3/1$ при содержании 50 мол. % Bi_2O_3 . В стеклах этого разреза при содержании 40 мол. % Bi_2O_3 выделяется эвлитин $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

В двухкомпонентных стеклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, содержащих 50 мол. % Bi_2O_3 , образуется эвлитин $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Образец, содержащий 80 мол. % SiO_2 , был полностью закристаллизован, основная фаза $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. В стеклах с молярным соотношением $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$, равным $1/3$, при содержании 50 мол. % Bi_2O_3 выделяется силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1 зависимость 3, в висмутogerманатном стекле уже при содержании 10 мол. % Bi_2O_3 наблюдается значительное изменение вида угловых зависимостей интенсивности РБУ по сравнению со стеклообразным оксидом германия, т.е. изменяется характер взаимодействий среднего порядка. Полное исчезновение основного дифракционного максимума стеклообразного GeO_2 при углах $21^\circ\text{--}22^\circ$ можно частично связать с вкладом рассеяния атомами висмута в измеряемую интенсивность РБУ, однако основная причина связана, по-видимому, с протеканием химических взаимодействий, приводящих к образованию висмутogerманатных структурных группировок с молярными соотношениями компонентов, совпадающими со стехиометрией соединений, образующихся в исследуемой системе.

Можно полагать, что структурные группировки соответствуют структуре кристаллических фаз, выпадение которых наблюдается в исследованных стеклах при содержании 40 и 50 мол. % Bi_2O_3 . На порошкограммах кубических модификаций силикатов и германатов висмута $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ интенсивное отражение (310)

находится при углах 2θ , равных 26.766° (84-505), 27.376° (35-1007) и 27.892° (37-0485), соответственно, то есть именно в той области углов, где в соответствующих стеклах наблюдается основной максимум РБУ. В стеклах с высоким содержанием германия первый дифракционный максимум расположен на углах 2θ , равных $26.7^\circ\text{--}27.5^\circ$. В стеклах с высоким содержанием Bi_2O_3 или SiO_2 дифракционный максимум расположен в пределах углов 2θ , равных $28^\circ\text{--}28.4^\circ$.

Близость положений (углов 2θ) этих дифракционных отражений на порошкограммах кристаллических соединений с положением первого дифракционного максимума на угловых зависимостях РБУ стеклами можно также рассматривать как указание на существование определенного подобия в структурах рассматриваемых кристаллов и стекол.

Структура эвлитина $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ составлена из кислородных тетраэдров вокруг находящихся в их центрах атомов кремния и кислородных треугольников, над плоскостью которых находятся атомы висмута (структура $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ аналогична). Такая конфигурация часто называется “зонтиком” [19].

В кристаллических структурах расстояние Bi--O в треугольнике BiO_3 равно 2.15 \AA . Учитывая, что в тетраэдре SiO_4 длина связи Si--O равна 1.62 \AA [1], а длина связи Ge--O в германатном тетраэдре несколько больше, получаем, что среднее межатомное расстояние между центрами атома Bi и центральными атомами тетраэдров SiO_4 или GeO_4 , связанных с треугольником BiO_3 , может составлять $3.8\text{--}4.0 \text{ \AA}$. На угловых зависимостях интенсивности РБУ первое дифракционное отражение при углах 2θ , равных $27^\circ\text{--}28.4^\circ$, по уравнению (1) соответствует межатомным расстояниям $3.9\text{--}4.1 \text{ \AA}$, поэтому можно полагать, что основными структурными группировками в исследованных стеклах являются треугольники (“зонтики”) BiO_3 , соединенные с тремя тетраэдрами SiO_4 или GeO_4 .

Как видно из результатов, представленных на рис. 3, 4 и в табл. 1, на кривых РБУ стеклами всех исследованных составов рассматриваемой системы положение первого дифракционного максимума изменяется незначительно, но ширина этого отражения изменяется заметно, особенно в случае стекол с высоким молярным отношением $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$. При этом при высоких содержаниях Bi_2O_3 ширина первого дифракционного отражения на половине высоты становится равной 5.5° и даже менее. В случае нанокристаллов такая ширина дифракционного отражения по формуле Дебая–Шерера ожидается при линейных размерах кристаллов порядка 16 \AA .

Как отмечалось выше, структурные группировки могут быть довольно крупными, содержащими несколько треугольников (“зонтиков”) BiO_3 и, соответственно, несколько тетраэдров SiO_4 или GeO_4 . Этим можно объяснить постоянство и воспроизводимость величины межатомных расстояний и, соответственно, положения основного дифракционного максимума на кривых РБУ.

Сужение дифракционного максимума свидетельствует об уменьшении распределения по величине межатомных расстояний относительно наиболее вероятного межатомного расстояния. Этот эффект можно связать с объединением структурных группировок, что сопровождается локальным упорядочением структуры. Следовательно, можно говорить о появлении среднего порядка в структуре исследованных стекол. В определенном смысле этот процесс можно рассматривать как стадию формирования нанокристаллов критических и надкритических размеров, так что при содержании 40 и 50 мол. % Bi_2O_3 наблюдается выделение кристаллических фаз уже во время охлаждения расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ стеклообразование наблюдается при содержании $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 50$ мол. %. В стеклах, содержащих 10 мол. % Bi_2O_3 , обнаружены признаки жид-

костного фазового разделения, а однофазные стекла получены при содержании 20–40 мол. % Bi_2O_3 . Угловые зависимости интенсивности РБУ стеклами всех изученных составов рассматриваемой системы в значительной степени подобны. В интервале углов рассеяния 2θ от 4 до 60° – 70° на кривых РБУ наблюдаются два дифракционных максимума.

Наблюдаемые изменения характера угловых зависимостей РБУ стеклами изученной системы при изменении их состава можно объяснить существованием крупных структурных группировок, что приводит к появлению воспроизводимого среднего межатомного расстояния. Положения дифракционных максимумов изменяются с составом в узких пределах. Ширина наблюдаемых максимумов заметно уменьшается при увеличении содержания Bi_2O_3 . Структурными группировками в исследованных стеклах предположительно являются треугольники (“зонтики”) BiO_3 , соединенные с тремя тетраэдрами SiO_4 или GeO_4 .

При увеличении содержания Bi_2O_3 происходит объединение структурных группировок, сопровождающееся упорядочением в локальных областях, что приводит к значительному уменьшению ширины дифракционных отражений, и что можно рассматривать как свидетельство присутствия среднего порядка в структуре исследованных стекол.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 13-03-00718 а.

Авторы настоящей работы выражают искреннюю признательность научному редактору Ирине Георгиевне Поляковой за детальное обсуждение статьи и полезные замечания, которые были приняты с благодарностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mozzi R.L., Warren B.E.* The structure of vitreous silica // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. № 4. P. 164–172.
2. *Mozzi R.L., Warren B.E.* The structure of vitreous boron oxide // *J. Appl. Cryst.* 1970. V. 3. № 4. P. 251–257.
3. *Райт А.К.* Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет // *Физ. и хим. стекла.* 1998. Т. 24. № 3. С. 218–265.
4. *Krogh-Moe J.* An x-ray study of barium borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1962. V. 3. № 5. P. 208–212.
5. *Brosset C.* X-ray investigation of the distribution of heavy atoms in glass // *Phys. Chem. Glasses.* 1963. V. 4. № 3. P. 99–102.
6. *Schlenz H., Kirfel A., Schulmeister K., Wartner N., Mader W., Raberg W., Wandelt K., Oligschleger C., Bender S., Franke R., Hormes J., Hoffbauer W., Lansmann V., Jansen M., Zotov N., Marian C., Putz H., Neuefeind J.* Structure analyses of Ba-silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 2002. № 297. P. 37–54.
7. *Cormier L., Gaskell P.H., Creux S.* Comparison of the low- Q features in diffraction data for silicate glasses and crystals containing Sr or Ba // *J. Non-Crystalline Solids.* 1999. № 248. P. 84–91.
8. *Голубков В.В., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.* О флуктуационной структуре однофазных стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физ. и хим. стекла.* 2009. Т. 35. № 5. С. 601–611.
9. *Голубков В.В., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.* О структуре стекол системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физ. и хим. стекла.* 2010. Т. 36. № 5. С. 703–712.
10. *Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л.* О структуре стекол системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CdO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ // *Физ. и хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 6. С. 624–636.
11. *Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л.* Исследование структуры стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физ. и хим. стекла.* 2015. Т. 41. № 3. С. 329–339.
12. *Topping J.A., Cameron N., Murthy M.K.* Properties and Structure of Glasses in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ // *J. Amer. Ceram. Society.* 1974. V. 57. № 12. P. 519–521.
13. *Beneven P., Bersani D., Lottici P.P., Kovacs L., Cordioli F., Montenero A., Gnappi G.* Raman study of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1995. V. 192–193. P. 258–262.
14. *Ворончихина М.Е., Горащенко Н.Г., Цветков В.Б., Кучук Ж.С.* Стекло системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и прозрачная стеклокерамика на его основе // *Стекло и керамика.* 2011. № 2. С. 11–15.
15. *Dimesso L., Gnappi G., Montenero A., Fabeni P., Pazzi G.P.* The crystallization behavior of bismuth germanate glasses. // *J. Material Science.* 1991. V. 26. P. 4215–4219.

-
16. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 1980. М.: Высшая школа. С. 328.
 17. *Рытов С.М.* Корреляционная теория релеевского рассеяния света // ЖЭТФ 1957. Т. 35. № 3. С. 660–682.
 18. *Порай-Кошиц Е.А.* О структуре сложных стекол // Докл. АН СССР. 1942. Т. 36. № 9. С. 285–287.
 19. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.