
СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $K_2O-SiO_2-GeO_2$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КР И ИК

© 2020 г. Н. М. Коробатова^{1, 2, *}, М. В. Штенберг¹, О. Н. Королева¹

¹Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, к. 1,
Миасс, 456317 Россия

²Южно-Уральский государственный университет, просп. Ленина, 76, Челябинск, 454091 Россия

*e-mail: n.korobatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.09.2019 г.

После доработки 26.12.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии изучены стекла трехкомпонентной системы $K_2O-SiO_2-GeO_2$. Выполнено разложение спектров на составляющие линии и определены основные структурные единицы, образующиеся в системе. Определены зависимости возникновения высококоординированных атомов германия, а также степень полимеризации сетки от состава.

Ключевые слова: германосиликатные стекла, спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия, структура стекол

DOI: 10.31857/S0132665120030075

ВВЕДЕНИЕ

Исследование германосиликатных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов химии, геохимии, материаловедения и некоторых других междисциплинарных наук. Их исследование началось с восьмидесятых годов прошлого века методами колебательной спектроскопии (КР и ИК) [1–5], рентгеноструктурного анализа [6] и ядерно-магнитного резонанса [7]. Кроме того, изучалась их плотность и эластичность [8] и проводились термодинамические расчеты их структуры [9]. Наиболее перспективным направлением для изучения германийсодержащих систем является исследование структуры и свойств стекол, легированных редкоземельными элементами, многие современные публикации посвящены изучению этого типа стекол [10, 11]. В ранних работах по спектроскопии КР [1–4] не проводилось разложения спектров КР стекол данной системы на составляющие линии, хотя эта процедура существенно облегчает детальную интерпретацию спектральных полос.

Цель работы – определение изменения строения германосиликатных стекол в зависимости от изменения состава. Для этого было решено исследовать стекла методами КР и ИК. Полученные КР спектры были разложены на составляющие полосы и сопоставлены с изученными ранее спектрами силикатных и германатных стекол.

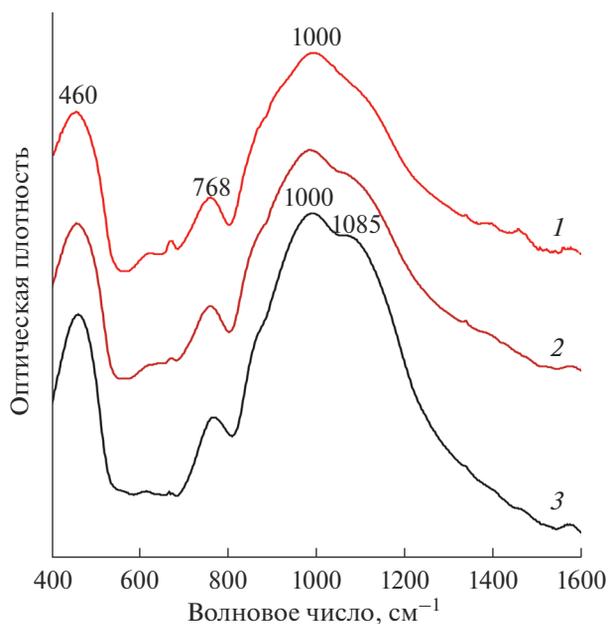


Рис. 1. ИК-спектры германосиликатных стекол составов $90(33K_2O \cdot 67SiO_2)10GeO_2$ (1), $80(33K_2O \cdot 67SiO_2)20GeO_2$ (2), $70(33K_2O \cdot 67SiO_2)30GeO_2$ (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентные стекла составов (мол. %): $90(33K_2O \cdot 67SiO_2)10GeO_2$ (1), $80(33K_2O \cdot 67SiO_2)20GeO_2$ (2), $70(33K_2O \cdot 67SiO_2)30GeO_2$ (3) были синтезированы из аналитически чистых аморфных оксидов SiO_2 и GeO_2 и карбоната K_2CO_3 . Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высушивали и плавил в платиновом тигле в муфельной печи при температуре до 1473 К до полной гомогенизации расплава. Расплав отливали на стальную подложку и закаливали на воздухе. Структура германосиликатных стекол в зависимости от состава системы с мольным содержанием GeO_2 от 10 до 30 мол. % была исследована с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Для регистрации КР-спектров использовали спектрометр Labram iNR 320 с микроскопом Olympus BX41, He-Ne лазер (623.8 нм, 20 мВт). ИК-спектры пропускания стекол регистрировали на Фурье-спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific по стандартной методике (в виде таблеток KBr). Процедура коррекции базовой линии была выполнена для всех зарегистрированных спектров. ИК спектры пропускания были пересчитаны на спектры поглощения. Спектры обрабатывали с использованием программного обеспечения OMNIC Thermo Nicolet и PeakFit.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия. На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения полученных стекол. Ранее германосиликатные стекла методом ИК спектроскопии были изучены только Цзяо и др. [5]. Для интерпретации полученных нами спектров использовали

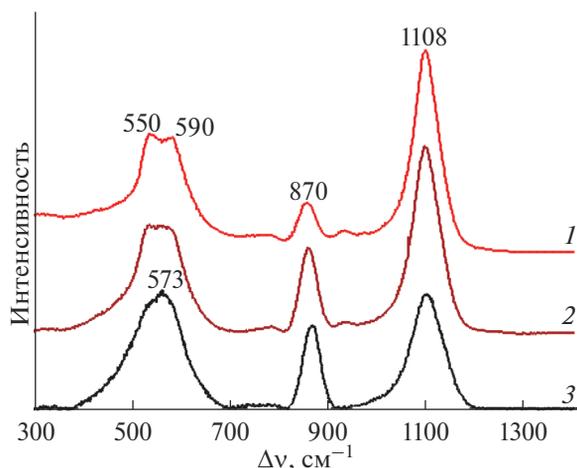


Рис. 2. КР-спектры германосиликатных стекол составов $90(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)10\text{GeO}_2$ (1), $80(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)20\text{GeO}_2$ (2), $70(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)30\text{GeO}_2$ (3).

как данные Цзяо и др., так и данные других авторов по ИК-спектроскопии силикатных и германатных стекол [5, 12–14]. В низкочастотной области спектра наблюдается только одна явная полоса около 460 см^{-1} , которая является суперпозицией полос, отвечающих за мостиковые колебания связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [5]. В высокочастотной области спектра можно выделить полосу около 768 см^{-1} (которая соответствует колебаниям концевых атомов кислорода в тетраэдрах $Q^3(\text{Ge})$) [12, 13]. Так же можно выделить полосу около 1000 см^{-1} с плечом около 1085 см^{-1} , которое в составе 3 разрешается в отдельную линию. В этой полосе накладываются колебания мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и концевых атомов кислорода в тетраэдрах $Q^3(\text{Si})$ [14].

КР-спектроскопия. На рис. 2 представлены полученные КР-спектры калиевых германосиликатных стекол. При содержании оксида германия 10 мол. % в низкочастотной области мы видим одну сложную полосу с двумя максимумами 540 см^{-1} и 590 см^{-1} , в высокочастотной области – 2 полосы с максимумами 870 см^{-1} и 1108 см^{-1} . С увеличением содержания оксида германия в системе у полосы в низкочастотной области проявляется только один максимум около 573 см^{-1} , в высокочастотной области интенсивность полосы около 1108 см^{-1} значительно уменьшается, а полоса с максимумом 870 см^{-1} растет.

На рис. 3 приведены результаты разложения спектров калиевых германосиликатных стекол, которые для интерпретации сопоставлены со спектрами калий-силикатных и калий-германатных стекол. Интерпретация полос представлена в табл. 1. В низкочастотной области спектров германосиликатных стекол составов 1–3 в результате разложения было выделено 7 полос. Полоса около 485 см^{-1} соответствует колебаниям пятикоординированного германия [1, 15]. При добавлении оксида германия в систему интенсивность данной полосы растет. В полосе около 620 см^{-1} накладываются линии соответствующие колебаниям 6-ти координированного германия и мостиковых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [12, 16, 20–22]. Интенсивность полосы значительно возрастает от состава 2 к составу 3. Полоса около 650 см^{-1} соответствует колебаниям шестикоординированного атома германия [12, 17, 20–22], интенсивность данной полосы растет с добавлением

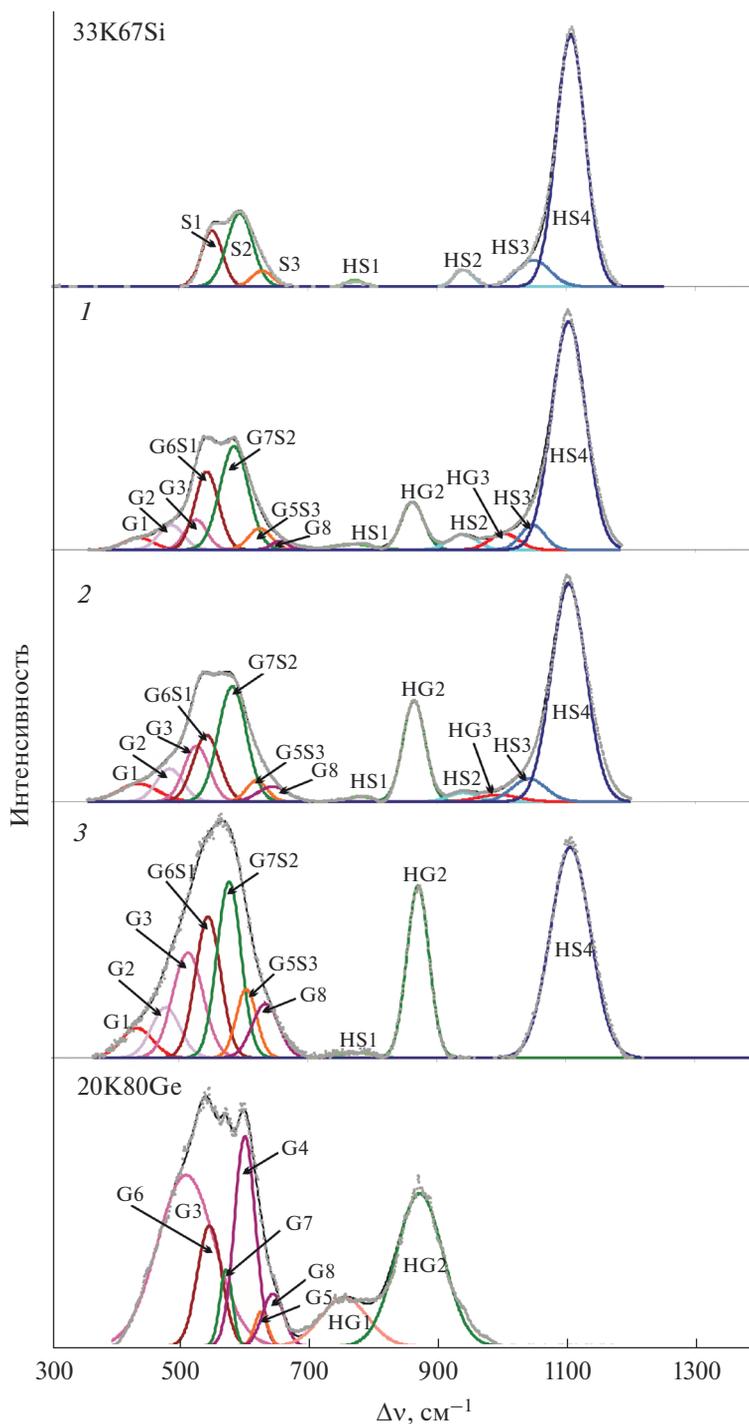


Рис. 3. Разложение КР-спектров германосиликатных стекол составов $90(33K_2O \cdot 67SiO_2)10GeO_2$ (1), $80(33K_2O \cdot 67SiO_2)20GeO_2$ (2), $70(33K_2O \cdot 67SiO_2)30GeO_2$ (3) в сравнении с разложением КР спектров стекол составов $33K_2O \cdot 67SiO_2$ и $20K_2O \cdot 80GeO_2$.

оксида германия в калиевосиликатную систему. Другие полосы в низкочастотной области соответствуют колебаниям мостиковых связей Ge—O—Ge и Si—O—Si. При увеличении содержания GeO₂ в системе, все полосы в низкочастотной области смещаются влево.

В высокочастотной области полученных спектров было выделено две германатные полосы. Полоса около 870 см⁻¹ соответствует колебаниям концевых атомов кислорода в тетраэдрах Q³(Ge) [1]. Полоса 980 см⁻¹ соответствует ТО расщеплению антисимметричных валентных колебаний связей Ge(4)—O—Ge(4) в пределах сетки стекла [1, 4, 18]. В составах 1 и 2 в высокочастотной области присутствуют 3 основные силикатные полосы 940 см⁻¹, 1030 см⁻¹ и 1100 см⁻¹, соответствующие колебаниям концевых атомов кислорода в тетраэдрах Q², Q³² и Q³ [19–21]. В свою очередь линии соответствующие колебаниям концевых атомов кислорода в тетраэдрах Q²(Si) и Q³²(Si) в составе 3 отсутствуют. Присутствует силикатная линия Si* с максимумом около 780 см⁻¹, в литературе описание данной полосы отсутствует.

Учитывая, что ранние работы по исследованию германосиликатных стекол были посвящены в основном термическим эффектам, исследованию плотности и микротвердости литиевогерманосиликатных стекол, то можно сказать, что проведенные нами исследования структуры системы K₂O—SiO₂—GeO₂ методами колебательной спектроскопии представлены в данной работе впервые. Для определения особенностей структуры щелочных германосиликатных стекол удобно использовать результаты исследований бинарных систем (калиево-силикатной и -германатной). Известно, что структуры германатных и силикатных стекол аналогичны, так как основное координационное число и германия, и кремния равно 4. Однако координационное число атомов германия может изменяться от 4 до 6, тогда как кремний проявляет только четырехкратную координацию, за исключением чрезвычайно высоких давлений [23].

В щелочносиликатных стеклах добавление щелочного оксида к SiO₂ способствует разрыву мостиковых связей Si—O—Si, с образованием немостиковых атомов O. Количество немостиковых O постоянно увеличивается с увеличением содержания оксида щелочного металла [22]. В силикатных стеклах с содержанием щелочного оксида 33 мол. % основными структурными единицами являются тетраэдры с 1 немостиковым атомом O. С добавлением в систему щелочного оксида происходит деполимеризация силикатной сетки [19–21].

Для щелочногерманатных стекол существует другая структурная модель [12, 15]. При добавлении щелочного оксида к стеклу GeO₂ часть германия превращается из 4-координированного в 5- и 6-координированный без разрушения мостиковых связей Ge—O—Ge. Число высококоординированных атомов увеличивается до тех пор, пока содержание щелочного оксида не достигнет 15–20 мол. %. Дальнейшее добавление щелочного оксида приводит к превращению высококоординированных атомов германия обратно в четырех-координированные, а так же к разрушению связей Ge—O—Ge [23–25].

Для интерпретации полученных КР спектров на составляющие полосы было учтено влияние второй координационной сферы атомов Ge и Si, что позволило получить подробную информацию о строении сетки стекла. По КР спектрам изученных германосиликатных стекол с содержанием оксида германия 10 мол. % было определено, что в силикатной сетке, кроме тетраэдров Q⁴, присутствуют тетраэдры с 3- и 2-мостиковыми атомами кислорода. При добавлении GeO₂ в систему количество единиц Q² умень-

Таблица 1. Интерпретация полос спектров КР калий-германосиликатной системы составов $90(33K_2O \cdot 67SiO_2)10GeO_2$, $80(33K_2O \cdot 67SiO_2)20GeO_2$, $70(33K_2O \cdot 67SiO_2)30GeO_2$, $33K_2O \cdot 67SiO_2$ и $20K_2O \cdot 80GeO_2$

Состав стекла и положение линии (cm^{-1})					Отнесение полос	Обозначение полосы на рисунках	Литература
33K67Si	1	2	3	20K80Ge			
—	437	437	435	—	Симметричные валентные колебания мостиков $Ge(4)-O-Ge(4)$ в четырехчленных кольцах	G1	[1]
—	488	486	480	—	Колебания пятикоординированного атома Ge	G2	[1, 17]
—	527	528	514	512	Деформационные колебания связей $Ge(4)-O-Ge(4)$ в трехчленных кольцах	G3	[12, 15, 22]
552	543	543	545	548	Колебания мостиков $Si(4)-O-Si(4)$ и колебания связей $Ge-O-Ge$	G6S1	[15, 16, 19–22]
595	585	583	578	574	Колебания мостиков $Si(4)-O-Si(4)$ и колебания связей $Ge-O-Ge$	G7S2	[15, 16, 19–22]
—	—	—	—	603	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$	G4	[12, 15, 22]
629	626	623	605	628	Колебания шестикоординированного атома Ge и колебания мостиков $Si(4)-O-Si(4)$	G5S3	[12, 15, 19–22]
—	656	654	634	647	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[GeO_4]$ и октаэдров $[GeO_6]$	G8	[12, 15, 22]
—	—	—	—	757	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $Ge(4)-O-Ge(4)$ в пределах сетки стекла	HG1	[1, 18, 19]
773	777	781	777	—	Si^*	HS1	—
—	862	864	872	874	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в $Q^3(Ge)$ - единицах	HG2	[1]
941	940	941	—	—	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в $Q^2(Si)$ - единицах	HS2	[19–21]
—	982	972	—	—	ТО расщепление антисимметричных валентных колебаний связей $Ge(4)-O-Ge(4)$ в пределах сетки стекла	HG3	[1, 4, 18]
1050	1028	1032	—	—	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в $Q^2(Si)$ - единицах	HS3	[19–21]
1107	1105	1104	1106	—	Валентные колебания немостиковых атомов кислорода в $Q^3(Si)$ - единицах	HS4	[19–21]

шается, а при содержании GeO_2 30 мол. % остаются только тетраэдры Q^3 и Q^4 . Следовательно, с ростом соотношения Ge/Si происходит увеличение степени полимеризации силикатной сетки. Проведенные исследования позволили определить, что германиево-кислородные тетраэдры представлены только тетраэдрами с 4- и 3-мостиковыми атомами кислорода. Стоит отметить, что при содержании оксида германия 10 мол. % в системе присутствуют высококоординированные атомы германия, количество которых растет при добавлении GeO_2 в систему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным спектроскопии КР и ИК стекол составов $90(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)10\text{GeO}_2$, $80(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)20\text{GeO}_2$ и $70(33\text{K}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2)30\text{GeO}_2$ была определена прямая зависимость между содержанием GeO_2 и количеством высококоординированных атомов германия Ge(V) и Ge(VI) . После разложения спектров КР на составляющие полосы было определено, что германатная сетка в исследуемых стеклах содержит тетраэдры с четырьмя и тремя мостиковыми атомами кислорода. В силикатной сетке при содержании оксида германия 10 мол. % присутствуют тетраэдры как с двумя, так и с тремя и четырьмя мостиковыми атомами кислорода. При добавлении оксида германия в систему происходит увеличение степени полимеризации силикатной сетки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-05-00079), экспериментальная часть работы выполнена при поддержке программы № АААА-А19-119042590024-1, участие Н.К. поддержано средствами программы № АААА-А19-119072390050-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. Т. 34. № 1. P. 81–99.
2. *Potter B.G., Jr., Ochoa R., Chen D.G., Simmons J.H.* Raman scattering investigation of $x\text{GeO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ planar waveguides // *Optics Letters*. 1992. Т. 17. № 19. P. 1349–1351.
3. *Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N.* Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts // *Russ. Metall.* 2011. Т. 8. P. 719–722.
4. *Furukawa T., White W.B.* Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. IV. Alkali-silico-germanate glasses // *J. Chem. Phys.* 1991. Т. 95. № 2. P. 776–784.
5. *Jiao K., Zhang Z., Xu X., Lv Z., Song J., Lin C., Sun J., He M., Gies H.* Synthesis and characterization of germanosilicate molecular sieves: $\text{GeO}_2/\text{SiO}_2$ ratio, $\text{H}_2\text{O}/\text{TO}_2$ ratio and temperature // *Dalton transactions*. 2017. Т. 46. № 7. P. 2270–2280.
6. *Smets B.M.J., Lommen T.P.A.* The structure of germanosilicate glasses, studied by X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 1981. Т. 46. № 1. P. 21–32.
7. *Du L.-S., Peng L., Stebbins J.F.* Germanosilicate and alkali germanosilicate glass structure: New insights from high-resolution oxygen-17 NMR // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Т. 353. № 30–31. P. 2910–2918.
8. *Osaka A., Ariyoshi K., Takahashi K.* Network structure of alkali germanosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1986. Т. 83. № 3. P. 335–343.
9. *Shtenberg M., Bychinsky V., Koroleva O., Korobatova N., Mosunova T., Dmitriyeva A.* Calculating Thermodynamic Properties of Alkali Borogermanates and Germanosilicates // *Chem Bulletin of the South Ural State University series "Chemistry"*. 2018. Т. 10. № 4. P. 34–43.
10. *Ventura M., Monteiro G., Almeida R. M., Schwarz R., Santos L.F.* Germanosilicate glass-ceramics for non-linear optics // *Journal of Mat. Science: Full Set – Includes 'J. Materials Science Letters'*. 2015. Т. 50. № 9. P. 3477–3484.
11. *Cao W., Huang F., Ye, Renguang C., Muzhi L., Ruoshan Zh., Junjie X., Shiqing Zh., Xiang H.* Structural and fluorescence properties of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped germanosilicate glasses tailored by Lu_2O_3 // *J. Alloys and Compounds*. 2018. Т. 746. P. 540–548.
12. *Di Martino D., Santos L.F., Marques A.C., Almeida R.M.* Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. Т. 293. № 1. P. 394–401.

13. *Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N., Koroleva O.N.* Raman and IR Spectroscopy of $Na_2O-SiO_2-GeO_2$ System // Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. 2020. P. 95–100.
14. *Fuss T., Mogus-Milankovic A., Ray C.S., Lesher C.E., Youngman R., Day D.E.* Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // J. Non-Cryst. Solids. 2006. T. 352. № 38. P. 4101–4111.
15. *Wang H.M., Henderson G.S.* The germanate anomaly: Is the presence of five- or six-fold Ge important // Phys. Chem. Glasses. 2005. T. 46. № 4. P. 377–380.
16. *Hoppe U., Kranold R., Weber H.J., Hannon A.C.* The change of the Ge–O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real-space resolution // J. Non-Cryst. Solids. 1999. T. 248. № 1. P. 1–10.
17. *Yiannopoulos D., Kamitsos E.I.* Raman and infrared structural investigation of $xRb_2O \cdot (1-x)GeO_2$ glasses // J. Phys. Chem. 1996. T. 100. № 28. P. 11755–11765.
18. *Henderson G.S., Wang H.M.* Germanium coordination and the germanate anomaly // Eur. J. Mineral. 2002. T. 14. P. 733–744.
19. *Bykov V.N., Koroleva O.N., Osipov A.A.* Structure of silicate melts: Raman spectroscopic data and thermodynamic simulation results // Geochem. Int. 2009. T. 47. № 11. P. 1067–1074.
20. *Matson D.W., Sharma S.K., Philpotts J.A.* The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation // J. Non-Cryst. Solid. 1983. T. 58. № 2. P. 323–352.
21. *Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А.* Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. 357 с.
22. *Koroleva O.N.* The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy // Spectrosc. Lett. Spectroscopy Letters. 2017. T. 50. № 5. P. 257–264.
23. *Furukawa T., Fox K.E., White W.B.* Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses // J. Chem. Phys. 1981. T. 75. № 7. P. 3226–3237.
24. *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. T. 121. № 17. P. 9462–9479.
25. *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 Spectroscopy Data // Geochem. Int. 2019. T. 57. № 3. P. 331–340.