

Ю.В. МАРЧЕНКО, Л.Н. ИГНАТЬЕВА,
И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК

Формирование стекол и стеклокерамик в системе $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$

Синтезированы новые стеклокристаллические трехкомпонентные системы $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$. Методами ИК-, КР-спектроскопии и рентгенофазового анализа изучено влияние соотношения компонентов в системе на фазовый состав и строение полученных стеклокерамик.

Ключевые слова: фторидные стекла, оксидные стекла, ИК-пропускание, структура стекла, КР-спектр.

Formation of glasses and glass ceramics in the $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$ system. Yu.V. MARCHENKO, L.N. IGNATIEVA, I.G. MASLENNIKOVA, V.K. GONCHARUK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The new glass-crystalline three-component systems of $\text{TeO}_2\text{--BaZrF}_6\text{--NaPO}_3$ have been synthesized. The influence of the ratio of the components in the system on the phase composition and structure of the glass-ceramics obtained has been studied by IR and Raman spectroscopy and X-ray phase analysis.

Key words: fluoride glasses, oxide glasses, IR-transmission, glass structure, Raman spectra.

Введение

Идея проводимого цикла исследований, результаты которого представлены в настоящей работе, – отработка методик получения и изучение стекол, в состав которых входит несколько стеклообразователей различной природы, а именно фторидных и оксидных. Принципы формирования фторидных и оксидных стекол из-за различий природы связи Me–F и Me–O также неодинаковы [1]. Соответственно, смешанные стекла должны иметь специфичное строение и сочетать свойства как фторидной, так и оксидных матриц, например сохранять высокую прозрачность в ИК-области спектра, характерную для фторидных стекол, в то же время обладать пониженной кристаллизационной способностью, что обусловлено наличием в системе оксидов. Наиболее сильным стеклообразователем среди фторидных стекол считается ZrF_4 , стекла на его основе хорошо изучены и наиболее близки к практическому воплощению для фотоники [4, 8, 10]. Среди большого числа оксидных стекол в последнее время вызывают интерес фосфатные и теллуридные. Фторофосфатные стекла технологически важны как потенциальные оптические материалы с низким линейным индексом рефракции, высоким пропусканием в инфракрасной и ультрафиолетовой областях [2, 11]. Стекла на основе диоксида теллура представляют интерес в связи с возможностью применения их в качестве компонентов оптических устройств

*МАРЧЕНКО Юрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, МАСЛЕННИКОВА Ирина Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: gor_dvo@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00092).

хранения данных, телекоммуникационных систем, а также использования их при производстве лазеров благодаря высокой растворимости редкоземельных ионов и относительно низкой энергии фононов среди оксидных стеклообразователей [3, 14, 15]. Удачный опыт получения стекол в смешанной фтороцирконат-фосфатной системе ZrF_4 - BaF_2 - $NaPO_3$ [5, 6], а также успешное получение теллурид-фосфатных стекол [7, 9] показали целесообразность проведения системных работ в плане как синтеза новых расширенных систем, так и их изучения. Учитывая свойства фторцирконатных, фосфатных, теллуридных систем, есть основания предположить, что формирование смешанных стекольных систем на их основе может открыть возможность создания не просто уникальных материалов с улучшенными свойствами, но принципиально новых материалов, а установление закономерностей формирования структур в таких системах даст ключ не только к получению стекол с новыми свойствами, но расширит понимание процессов построения аморфных тел в целом.

Настоящая статья посвящена изучению возможности получения стекол и стеклокерамик на основе системы, формируемой из трех компонентов: TeO_2 , $BaZrF_6$ и $NaPO_3$.

Методика

Диоксид теллура TeO_2 сушили при 650 °С в течение 3 ч, затем дополнительно выдерживали при 300 °С 2 ч.

Базовый образец $BaZrF_6$ готовили плавлением шихты трех разных составов: 1) $50ZrF_4$ - $50BaF_2$, либо 2) $55ZrF_4$ - $45BaF_2$, либо 3) $60ZrF_4$ - $40BaF_2$ – в платиновом закрытом тигле при температуре 900–950 °С в течение 30 мин и быстро охлаждали на никелевой пластине.

Натрий фосфорнокислый мета использовали в виде реактива без дополнительной подготовки или в виде стекла (образцы № 1, 10) $NaPO_3$, реактив $NaPO_3$ плавил в платиновом закрытом тигле при температуре 940–970 °С в течение 20–30 мин и быстро охлаждали.

Образцы составов, представленных ниже в таблице, готовили плавлением смеси трех компонентов: 1) TeO_2 , 2) $BaZrF_6$, 3) $NaPO_3$ – или, в некоторых случаях (образец № 7), переходили на 2-компонентную систему: 1) TeO_2 и 2) [$30BaZrF_6$ + $70NaPO_3$]; спекали отдельно.

В целом образцы готовили плавлением шихты в платиновом закрытом тигле, помещенном в платиновый закрытый стакан (по принципу «тигель в тигле») в терморегулируемой печи. Обычно использовали две стадии нагрева для уменьшения потери летучих компонентов. Вначале шихту (9 г) выдерживали 30–60 мин при температуре 550–670 °С. На второй стадии – 30–60 мин при 900–1000 °С. Расплав быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Варку образцов проводили в обычной воздушной атмосфере.

В ходе анализа методов синтеза образцов выявлено следующее:

замена реактива (порошка) $NaPO_3$ на стекло $NaPO_3$ (№ 1, 9 и 10) на конечный результат влияет мало;

замена состава $50ZrF_4$ - $50BaF_2$ на $55ZrF_4$ - $45BaF_2$ либо $60ZrF_4$ - $40BaF_2$ (№ 1, 9 и 10) – практически не влияет;

переход от 3-компонентной к 2-компонентной системе (№ 6–8) – влияет мало.

Отсутствие в полученных стеклах кристаллических фаз контролировалось методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE в CuK_{α} - λ излучении.

Термические свойства стекла изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-204-F1, NETZSCH) в алюминиевых тиглях при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона. Для этого использовали тонкие пластинки стекла массой 10–15 мг. Экспериментальная ошибка измерения температуры 0,2 °С.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрометре IFS VERTEX 70 (область 4000–350 cm^{-1} , точность регистрации волнового числа 0,5 cm^{-1}). Исследуемые образцы перетирали до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложки из KBr (область 4000–350 cm^{-1}).

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили с использованием конфокального Раман-микроскопа WiTec alpha500 (длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 1 с, усреднение по 100 спектрам).

Результаты и обсуждение

Состав изучаемых в работе систем представлен в таблице.

Системы, полученные в ходе синтеза,
и данные рентгенофазового анализа образцов

№ образца	Состав шихты, мол. %			РФА*
	TeO ₂	BaZrF ₆	NaPO ₃	
1	90	3	7	TeO ₂ о-ромб
2	90	3	7	TeO ₂ тетрагонал.
3	80	6	14	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, Ba(PO ₃) ₂ монокл.
4	60	12	28	-«-
5	50	15	35	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
6	40	18	42	BaZrF ₆ монокл., NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
7	35		65**	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
8	30	21	49	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, BaZrF ₆ монокл.
9	20	24	56	BaZrF ₆ монокл., NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб
10	20	24	56	-«-
11	15	25,5	59,5	-«-
12	10	27	63	NaZr ₂ (PO ₄) ₃ ромб, Zr ₂ O(PO ₄) ₂ ромб, BaZrF ₆ монокл.

*Помимо рентгеноаморфной фазы.

**BaZrF₆-NaPO₃.

Анализируя колебательные спектры обсуждаемой трехкомпонентной системы, можно ожидать наличие полос, характеризующих колебания атомов в формирующихся фторцирконатных, теллуридных и фосфатных полиэдрах. ИК- и КР-спектры обсуждаемых образцов см. на рис. 1 и 2. КР-спектры образцов, получаемых из смеси с содержанием

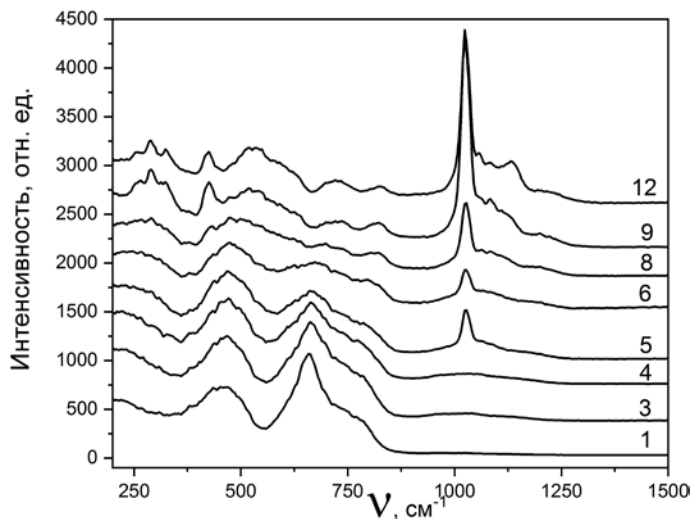


Рис. 1. КР-спектры полученных образцов (см. таблицу) в системе TeO₂-Ba-ZrF₆-NaPO₃

компонента TeO_2 90 и 80 моль% (рис. 1), представлены двумя широкими полосами при 462 и 662 см^{-1} с плечом при 744 см^{-1} . Исходя из составов образцов № 1 и 3, наблюдаемые полосы следует отнести к колебаниям теллуритных группировок; судя по форме полос, эти группировки формируют стекла. Стеклообразование в системе данного состава подтверждается возможностью выявления температуры стеклования $T_g = 290$ °С. Как известно [7, 12], диапазон 650–850 см^{-1} как в КР-, так и в ИК-спектрах теллуритных стекол характеризует колебания полиэдров, образованных TeO_2 . Согласно [7, 12], TeO_2 образует в стеклах преимущественно полиэдры TeO_4 . Эти многогранники в значительной степени поляризованы. В результате в спектрах КР теллуритных стекол присутствуют две интенсивные широкие полосы в диапазонах 400–500 и 600–800 см^{-1} , свидетельствующие о наличии мостиков $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$, построенных сетчатым каркасом из звеньев TeO_4 , согласно [13], с симметричными концевыми связями $\text{Te}-\text{O}$ (TeO_3).

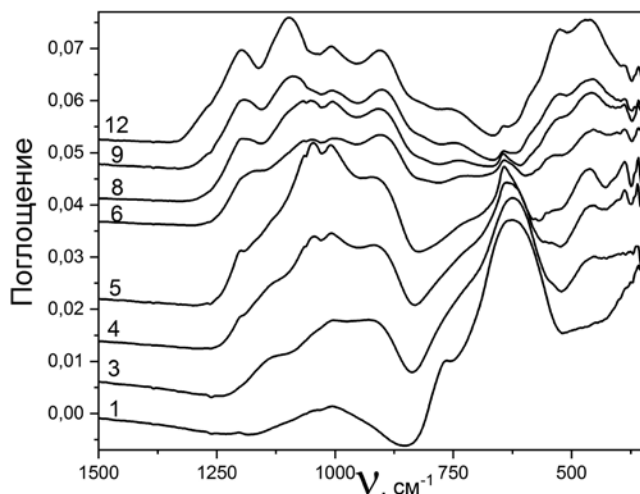


Рис. 2. ИК-спектры полученных образцов (см. таблицу) в системе $\text{TeO}_2-\text{BaZrF}_6-\text{NaPO}_3$

Анализ ИК-спектров образцов № 1 и 3 показывает наличие менее интенсивных широких полос в области 1000 см^{-1} , которые указывают на присутствие фосфатных группировок в стеклах (рис. 2). Полосы, характеризующие колебания $\text{P}-\text{O}$ фосфатных полиэдров, проявляются в области 1050–1069 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах [6]. С увеличением содержания в смеси компонента NaPO_3 (21 моль%) интенсивность полосы возрастает, появляются максимумы 1127, 1003, 930 см^{-1} , демонстрируя наличие немостиковых $\text{P}=\text{O}$ и мостиковых $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ связей в полиэдре PO_4 [7, 13].

Возрастание в системе фосфатной и фторцирконатной компонент и, соответственно, уменьшение содержания в системе TeO_2 существенно изменяют как КР-, так и ИК-спектры, причем не только в связи с появлением ожидаемых полос, которые можно отнести к колебаниям фосфатных и фторцирконатных группировок. Характерно, что на фоне широких бесструктурных полос наблюдаются узкие интенсивные пики, что указывает на появление кристаллических фаз. Так, образцы 8, 9, 12 представляют собой хрупкие полупрозрачные пластинки. Для всех КР-спектров этих образцов характерно присутствие узких интенсивных полос при 1026 см^{-1} , а в КР-спектре образца 12 появляется также полоса при 1133 см^{-1} , все это указывает на появление кристаллических фаз, связанных с фосфатной компонентой. К этому же выводу подталкивает и вид ИК-спектра в данной области (рис. 2). В ИК-спектрах обсуждаемых образцов хорошо видны интенсивные полосы при 525 и 465 см^{-1} . Эта область ИК-спектров характеризует колебания $\text{Zr}-\text{F}$ концевых и мостиковых фторов во фторцирконатных полиэдрах фторцирконатных стекол [1]. В спектрах

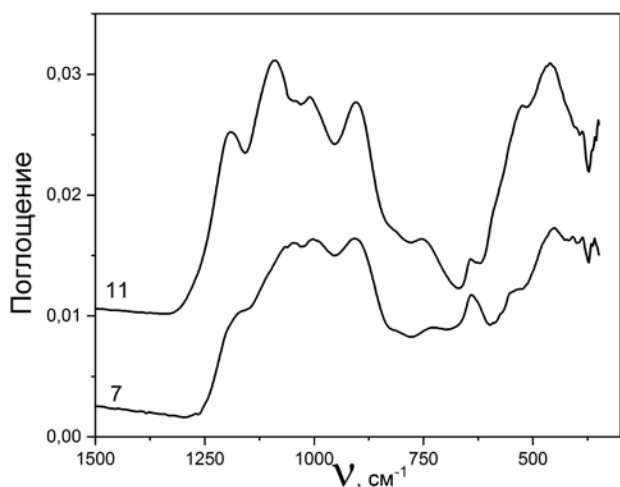


Рис. 3. ИК-спектры образцов № 7 – $35\text{TeO}_2\text{--}65(\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3)$ и № 11 – $15\text{TeO}_2\text{--}25,5\text{BaZrF}_6\text{--}59,5\text{NaPO}_3$

при 422 см^{-1} , возрастающая по интенсивности с увеличением содержания в составе смеси фторцирконатной компоненты (образцы № 8, 9, 12). Ранее такие полосы наблюдались в КР-спектрах цирконатфосфатных стекол, прогретых до температуры 380 °C [6]. Можно предположить, что при формировании обсуждаемых систем (8, 9, 12), помимо фосфатной, происходит кристаллизация фторцирконатной компоненты. Действительно, данные РФА показывают присутствие в образцах как аморфной, так и кристаллических фаз, а именно соединений $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, BaZrF_6 и даже TeO_2 (в образце 8).

В заключение рассмотрим колебательные спектры образца 7, который был синтезирован из 35 моль% TeO_2 и 65 моль% $(\text{BaZrF}_6 + \text{NaPO}_3)$. Для состава № 7 и соответствующего способа синтеза получено стекло хорошего качества. В ИК-спектре (рис. 3) наблюдаются полосы при 433 , 642 и 729 см^{-1} и широкая полоса, на которой можно выделить максимумы при 1171 , 1050 , 1004 , 907 см^{-1} .

Наличие и расположение полос указывает на то, что структура полученного стекла составлена из фторцирконатных, теллуритных и фосфатных полиэдров. Причем фосфатная компонента формирует полиэдры PO_4 . К такому же выводу приводит и анализ спектра

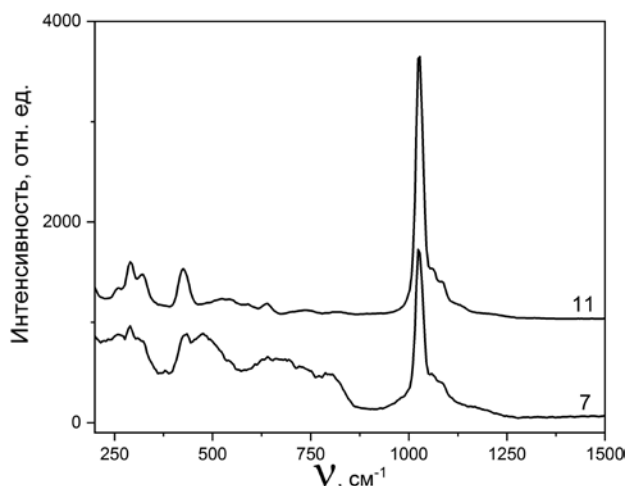


Рис. 4. КР-спектры образцов № 7 – $35\text{TeO}_2\text{--}65(\text{BaZrF}_6\text{--NaPO}_3)$ и № 11 – $15\text{TeO}_2\text{--}25,5\text{BaZrF}_6\text{--}59,5\text{NaPO}_3$

КР фторцирконатных стекол, как правило, наблюдается интенсивная полоса в области $540\text{--}580\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям $\nu_1(\text{Zr--F})$ концевой фтора в полиэдре ZrF_8 [1, 3]. Полосы, характеризующие колебания мостиковых связей, которые связывают фторцирконатные полиэдры, обычно малоинтенсивны в спектрах комбинационного рассеяния [5]. Заметим, однако, что даже в спектре КР образца с наиболее высоким содержанием фторцирконатной компоненты мы не наблюдаем сходства с классическим спектром КР фторцирконатного стекла, зато появляется узкая полоса

при 422 см^{-1} , возрастающая по интенсивности с увеличением содержания в составе смеси фторцирконатной компоненты (образцы № 8, 9, 12). Ранее такие полосы наблюдались в КР-спектрах цирконатфосфатных стекол, прогретых до температуры 380 °C [6]. Можно предположить, что при формировании обсуждаемых систем (8, 9, 12), помимо фосфатной, происходит кристаллизация фторцирконатной компоненты. Действительно, данные РФА показывают присутствие в образцах как аморфной, так и кристаллических фаз, а именно соединений $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, BaZrF_6 и даже TeO_2 (в образце 8).

В заключение рассмотрим колебательные спектры образца 7, который был синтезирован из 35 моль% TeO_2 и 65 моль% $(\text{BaZrF}_6 + \text{NaPO}_3)$. Для состава № 7 и соответствующего способа синтеза получено стекло хорошего качества. В ИК-спектре (рис. 3) наблюдаются полосы при 433 , 642 и 729 см^{-1} и широкая полоса, на которой можно выделить максимумы при 1171 , 1050 , 1004 , 907 см^{-1} .

Наличие и расположение полос указывает на то, что структура полученного стекла составлена из фторцирконатных, теллуритных и фосфатных полиэдров. Причем фосфатная компонента формирует полиэдры PO_4 . К такому же выводу приводит и анализ спектра

КР (рис. 4). Полосы, характеризующие колебания теллуритных компонентов, в спектре КР наблюдаются при 479 и 431 см^{-1} , а также при 638 , 683 и 794 см^{-1} , из чего можно заключить, что теллуритная составляющая формирует сетку из полиэдров TeO_4 и TeO_3 .

Однако присутствие в спектре КР узкой интенсивной полосы при 1026 см^{-1} дает основание предполагать наличие фосфатной кристаллической фазы и в этом стекле. В спектре КР образца № 11 (рис. 4), в котором содержание фторцирконатной и фосфатной компоненты

существенно выше, чем TeO_2 , наблюдаются узкие интенсивные полосы, указывающие на то, что образец данного состава состоит преимущественно из кристаллических фаз.

Заключение

Опробованы методы синтеза и получены новые трехкомпонентные системы, содержащие TeO_2 , BaZrF_6 и NaPO_3 . Показано, что, несмотря на высокие стеклообразующие свойства каждого из компонентов, системы в основном (в области изученных составов) формируются как стеклокристаллические образцы. Близкими к стеклам можно отнести образцы с наиболее высоким содержанием TeO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н. Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
2. Chen H., Chen F., Wei T., Liu Q., Shen R., Tian Y. Ho^{3+} doped fluorophosphate glasses sensitized by Yb^{3+} for efficient 2 μm laser applications // *Opt. Commun.* 2014. Vol. 321. P. 183–188.
3. Dianov E.M. *New Raman Fibers // Raman Amplifiers for Telecommunications*. 1 / ed. by M.N. Islam. N.Y.: Springer Verl., 2002. Vol. 1. P. 191–211. (Springer Series in Optical Sciences; Vol. 90/1, ch. 7).
4. Edgar A., Williams G.V.M., Sagar P.K.D., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M., Hu X., Newman P.J., MacFarlane D.R. A new fluorozirconate glassceramic X-ray storage phosphor // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 326/327. P. 489–493.
5. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate–phosphate systems $\text{ZrF}_4\text{–BaF}_2(\text{SnF}_2)\text{–NaPO}_3$ // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 431. P. 118–125.
6. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Maslennikova I.G., Goncharuk V.K., Adishchev S.V., Sarin S.A. Formation of glass ceramic composite in $(\text{ZrF}_4\text{–BaF}_2)\text{–NaPO}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. Vol. 548. – <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120329>.
7. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Maslennikova I.G., Zverev G.A., Goncharuk V.K. Glasses in the system $\text{TeO}_2\text{–PbO–P}_2\text{O}_5\text{–PbF}_2\text{:EuF}_3$: Peculiarities of structure, crystallization and luminescence // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 450. P. 103–108.
8. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Plotnichenko V.G., Koltachev V.V., Merkulov E.B., Polyshchuk S.A., Bouznic V.M. The peculiarities of fluoride glass structure. Spectroscopic study // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 1238–1242.
9. Ignatieva L.N., Maslennikova I.G., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Zverev G.A., Sarin S.A. The role of the REE ions in the glass systems $\text{TeO}_2\text{–PbO–P}_2\text{O}_5\text{–PbF}_2\text{:MF}_3$ (M–Er, Nd) // *Appl. Phys. A*. 2018. Vol. 124. – <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2067-6>.
10. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. *Fluoride glass fiber optics*. N.Y.: Acad. Press, 1991. 416 p.
11. Kumar K.K., Jayasankar C.K. Visible luminescence of Sm^{3+} :K–Ca–Li fluorophosphate glasses // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1074. P. 496–502.
12. Noguera O., Merle-Méjean T., Mirgorodsky A.P., Smirnov M.B., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. Vol. 330. P. 50–60.
13. Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A., Tonokawa M. Raman spectra of $\text{MO}_{1/2}\text{–TeO}_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. Vol. 144. P. 128–144.
14. Silva M.A.P., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Poulain M., Villain F., Brioso V. Structural studies on $\text{TeO}_2\text{–PbO}$ glasses // *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. Vol. 62. P. 1055–1060.
15. Xudong Z., Tiefeng X., Qiuhua N., Shixun D., Xiang S., Xianghua Z. Influence of B_2O_3 on spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tungsten-tellurite glasses // *J. Rare Earths*. 2006. Vol. 24. P. 771–776.