

СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2019 г. О. Н. Королева^{a, b, *}, Н. М. Коробатова^a, М. В. Штенберг^a,
Т. Н. Иванова^a

^aИнститут минералогии УрО РАН
Россия, 456317 Миасс, Челябинская обл., территория Ильменский заповедник

^bФилиал Южно-Уральского государственного университета в г. Миассе

Россия, 456304 Миасс, Челябинская обл., ул. Калинина, 37

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.2018 г.

После доработки 30.06.2018 г.

Принята к печати 31.07.2018 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучены стекла трехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Выполнено разложение спектров на составляющие линии и определены основные структурные единицы, образующиеся в системе. Определены условия возникновения высококоординированных атомов германия, а также обнаружено нестатистическое распределение катионов-модификаторов в изучаемых стеклах. Показано, что при замещении катионов лития катионами калия первоначально происходит изменение координационного числа атомов германия, после чего возможен разрыв связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ с образованием немостиковых атомов кислорода.

Ключевые слова: германатные стекла, спектроскопия комбинационного рассеяния, структура стекол

DOI: 10.31857/S0016-7525643320-330

ВВЕДЕНИЕ

Изучение природных расплавов, как правило, осложнено техническими трудностями, а порой, и невозможностью непосредственного исследования. Задачу позволяет упростить изучение строения стекол, которые рассматриваются как закаленные расплавы. Поскольку в природных магмах кремний под давлением находится не только в тетраэдрической, но и более высокой пятерной и шестерной координации по кислороду, то безусловный интерес представляет изучение германатных стекол, которые могут рассматриваться как структурные аналоги высокобарических силикатных систем, так как переходы $\text{Ge}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ge}(\text{V}) \rightarrow \text{Ge}(\text{VI})$ в них возможны при нормальных температуре и давлении (Роусон, 1970). Наличие высококоординированных атомов германия в щелочногерманатных стеклах было подтверждено методами колебательной спектроскопии, рентгеновской дифракции, EXAFS и др. (Cox, McMillan, 1981; Kamiya et al., 1987; Harbrecht et al., 1990; Kamitsos et al., 1996; Hoppe et al., 1999; Hoppe et al., 2000; Ashton-Patton, 2008; Henderson et al., 2010; Alvarado-Rivera et al., 2014; Arima et al., 2015; Rada et al., 2016; Al-

derman et al., 2017; Zhang et al., 2017). Кроме того, атомы $\text{Ge}(\text{V})$ и $\text{Ge}(\text{VI})$ в стеклах были обнаружены методом молекулярной динамики (Кунина, Кольцова, 2012).

Изучение многокомпонентных оксидных расплавов и стекол представляет еще больший интерес. Среди них можно выделить системы с двумя катионами-стеклообразователями, каждый из которых может формировать свои собственные анионные группировки (Вуков et al., 2011). Особенности строения этих группировок определяются “конкуренцией” катионов-стеклообразователей, которые стремятся создать вокруг себя энергетически наиболее выгодное окружение из атомов кислорода (Mysen, Frantz, 1994). Однако, не менее важную роль в формировании структуры как силикатных, так и германатных стекол играют катионы-модификаторы. Так, основная роль в формировании силикатных структур принадлежит именно катионам-модификаторам, к которым лишь приспосабливаются кремнекислородные анионные группировки (Белов, 1976). Поскольку их концентрация контролирует количество немостиковых атомов кислорода, то степень полимеризации и плот-

ность силикатных и германатных стекол и расплавов также зависят от их количества (Mysen, Frantz, 1994; Soltay, Henderson, 2005a; Soltay, Henderson, 2005b; Анфилогов и др., 2005; Ashton-Patton, 2008; Rossano, Mysen, 2012), Кроме того, от типа и содержания катиона-модификатора зависит и координационное число атомов Ge в германатных системах (Henderson and Wang, 2002; Yiannopoulos et al., 2002; Amos, Henderson, 2003; Иванова, 2013).

Наиболее интересной областью для исследования структуры германатных систем является область составов до 30 мол.% оксида модификатора M_2O (где М – щелочной металл), особенностью которой является так называемая «германатная аномалия» (Иванов, Евстропьев, 1962; Xue et al., 1991; Di Martino et al., 2001; Henderson, Wang, 2002; Ashton-Patton, 2008; Иванова, 2013; Arima et al., 2015; Rada et al., 2016; Alderman et al., 2017). В щелочногерманатных стеклах координационное число атомов германия изменяется с 4 до 6 вплоть до тех составов, при которых наблюдаются экстремумы на кривых зависимости физических свойств от состава бинарных щелочногерманатных стекол (Зюбин и др., 1997). При повышении содержания M_2O значения показателя преломления и плотности сначала возрастают по плавной кривой, достигая максимума, а затем снижаются, т.е. на кривых зависимости плотности стекол и показателя преломления от состава имеется максимум, в то время как на кривых зависимости молярного объема от состава – минимум. Такого рода явление в аналогичных силикатных системах не наблюдается, поэтому изучение феномена представляет определенный интерес. В связи с этим для изучения нами были выбраны составы, содержащие щелочные катионы (литий и калий) в различных соотношениях, дающих в сумме 20 и 30 мол.%.

МЕТОДИКА

Образцы составов $x\text{K}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 80\text{GeO}_2$, где $x = 5, 10, 15$ мол.% (5K15Li, 10K10Li, 15K5Li соответственно), и $x\text{K}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot 70\text{GeO}_2$, где $x = 5, 10, 20$ мол.% (5K25Li, 10K20Li, 20K10Li соответственно), были синтезированы путем смешения карбонатов лития и калия квалификации ХЧ и GeO_2 квалификации ОСЧ. Шихту тщательно перемешивали в ступке со спиртом, высушивали и плавляли в платиновом тигле в силитовой печи при температуре до 1373 К до полной гомогенизации расплава. Расплав отливали на стальную подложку и закачивали на воздухе. Для регистрации спектров комбинационного рассе-

яния стекол использовался спектрометр iHR 320 Horiba Jobin Yvon с микроскопом Olympus BX41. Для регистрации спектров расплавов тигель с образцом стекла помещали в силитовую печь, встроенную в спектрометр КР ДФС-24. Неполаризованные спектры КР были получены при помощи неодимового лазера ЛТИ-701 ($\lambda = 532$ нм, $P = 1$ Вт) с частотой импульса 8,7 кГц, с использованием стробируемой системы счета фотонов, открывающейся только на время действия лазерного импульса (Быков и др., 1997; Вуков et al., 2001; Быков и др., 2001). Для сравнения спектров, полученных при различных температурах, они были откорректированы по тепловой заселенности колебательных уровней (Mysen et al., 1982; Быков и др., 1997). Для детального описания структуры стекол и расплавов в работе было использовано разложение спектров КР как суперпозиции линий, имеющих гауссовскую форму, по методике, разработанной для двухкомпонентных щелочногерманатных систем (Иванова, 2013). Основные принципы выполненного разложения следующие:

– соответствие между характеристическими полосами в спектрах германатов в кристаллическом и стеклообразном (расплавленном) состоянии;

– минимальное количество линий, используемых при разложении спектра, при котором коэффициент корреляции между экспериментальным и модельным спектрами должен быть не менее 0,98;

– закономерное изменение положения и ширины линий в спектре при изменении состава.

Процедуры коррекции базовой линии и разложения были выполнены с помощью программных пакетов OMNIC Thermo Nicolet и PeakFit.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зарегистрированные спектры КР тройных щелочногерманатных стекол состава 15K5Li, 10K10Li, 5K15Li представлены на рис. 1. Здесь же проведено их сопоставление с ранее полученными спектрами КР бинарных щелочногерманатных стекол, содержащих катионы-модификаторы в том же количестве, 20K и 20Li (Иванова, 2013; Koroleva, Ivanova, 2014).

Для получения детальной структурной информации об изменении координационного числа атомов германия и перераспределении структурных единиц в стеклах в зависимости от состава было проведено разложение средне-

частотной области спектров тройных щелочногерманатных стекол на составляющие. Для этого была использована методика разложения спектров КР бинарных германатов на отдельные линии гауссовской формы (Иванова, 2013). Обычно, сопоставление спектров КР аморфных фаз со спектрами их кристаллов упрощает процесс разложения общего контура спектра (Kamitsos et al., 1996; Richet et al., 1996; Henderson, Wang, 2002). На рис. 2 мы провели сопоставление полученных нами спектров КР стекла и кристалла состава 20К со спектрами тех германатов, в которых было установлено существование высококоординированных атомов Ge. Так, $K_2Ge_8O_{17}$ – единственное соединение, где доказано существование пятикоординированного германия (Harbrecht et al., 1990), тогда как спектр кристалла $K_4Ge_9O_{20}$ содержит пики, соответствующие 4 и 6-координированному германию (Kamitsos et al., 1996). Также на рис. 2 приведено сопоставление спектров калиевогерманатной системы, содержащей 20 мол.% оксида калия, со спектрами КР GeO_2 -кварц (Ge(IV)) и GeO_2 -рутил (Ge(VI)) – модификациями оксида германия. Из рис. 2 видно, что спектру оксида германия типа кварц, состоящего полностью из тетраэдров $[GeO_4]$, соответствует полоса в области 440 см^{-1} . При добавлении оксида мо-

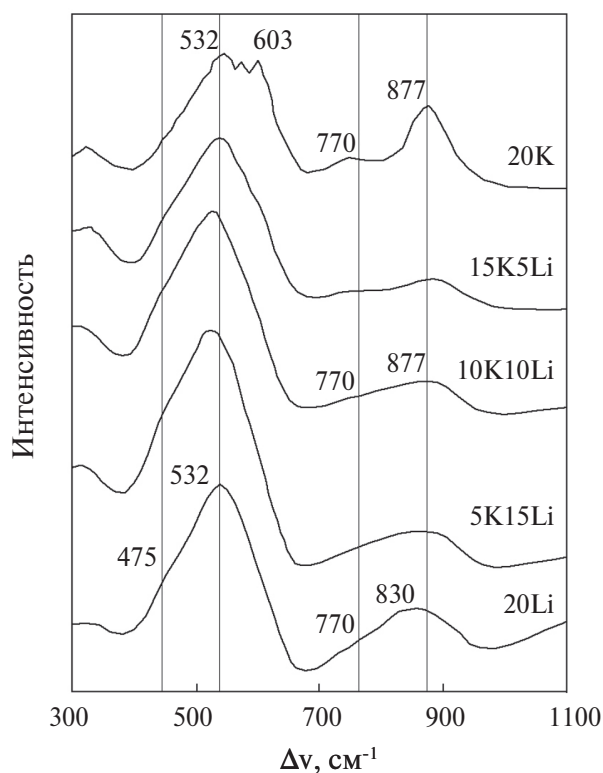


Рис. 1. Спектры КР стекол составов 20К, 15К5Li, 10К10Li, 5К15Li и 20Li.

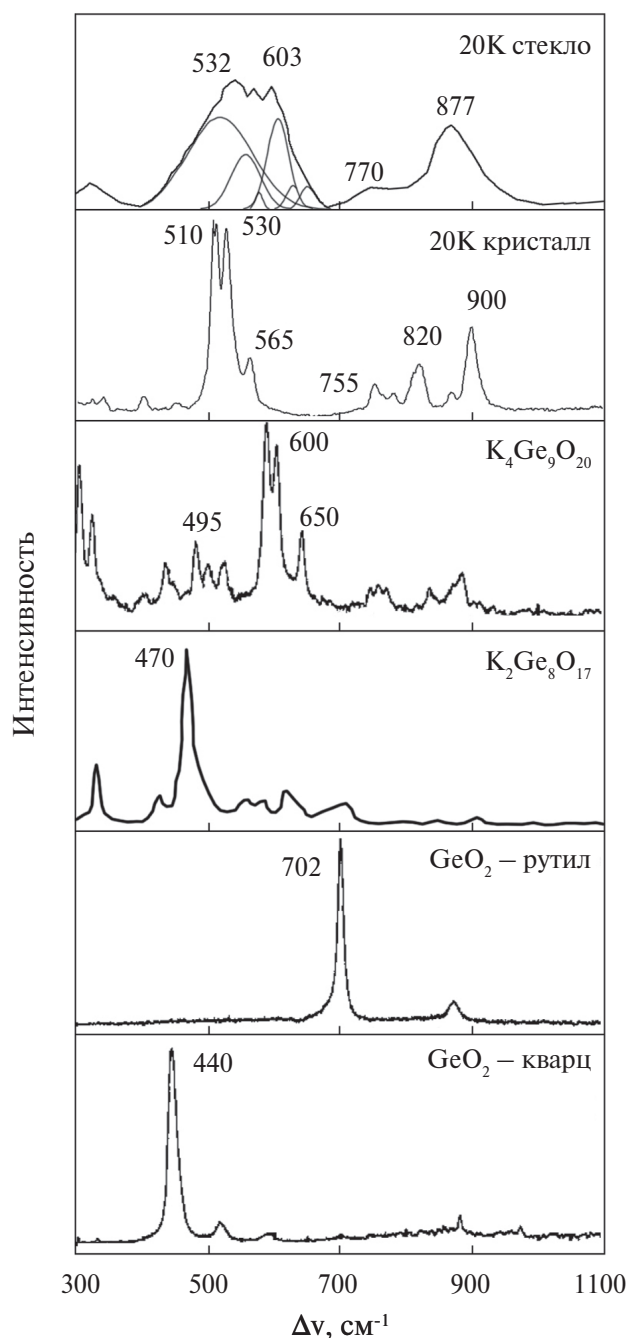


Рис. 2. Сопоставление спектров КР стекла состава 20К со спектрами кристаллов составов 20К, $K_4Ge_9O_{20}$, $K_2Ge_8O_{17}$, GeO_2 (рутил) и GeO_2 (кварц) (Kamitsos et al., 1996; Henderson, Wang, 2002; Иванова, 2013).

дификатора данная полоса смещается в сторону высоких частот, и в спектрах КР бинарных щелочногерманатных стекол ей соответствует полоса в области 520 см^{-1} . В спектре рутилоподобного оксида германия отчетливо наблюдается полоса в области 702 см^{-1} , соответствующая колебаниям Ge(VI), которая при добавлении

оксида модификатора смещается в сторону средних частот, достигая в бинарных щелочно-германатных стеклах положения около 600 см^{-1} . В спектре КР кристалла состава $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ интенсивная полоса около 470 см^{-1} соответствует колебаниям пятикоординированного атома германия (Harbrecht et al., 1990). При сопоставлении спектров КР полученных нами щелочногерманатных стекол и кристаллов $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ и $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ со спектрами КР двух модификаций оксида германия (кварц и рутил) видно, что широкая полоса $400\text{--}650 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемая в спектре стекла 20К, является суперпозицией полос, которые соответствуют колебаниям четырех- (полосы 520 и 553 см^{-1}) и шестикоординированного (полосы 570 , 603 , 624 и 650 см^{-1}) германия. Из рис. 2 видно, что между положениями основных полос в спектре стекла и основных полос в спектрах кристалла состава 20К наблюдается явное соответствие, и наиболее интенсивным линиям в спектре стекла соответствуют наиболее интенсивные полосы в спектре кристалла. Очевидно, что при переходе кристаллического германата калия 20К в стеклообразное состояние происходит разупорядочение структуры кристалла за счет нарушения ближнего порядка кристаллической решетки и изменение координационного числа атома германия.

Путем сопоставления полученных нами спектров щелочногерманатных стекол со спектрами кристаллов $\text{K}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ и $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ (Harbrecht et al., 1990; Иванова, 2013) была проведена интерпретация КР спектров стекла и кристалла 20Li. Результаты разложения спектров КР двух- и трехкомпонентных германатных стекол, содержащих 20 мол.% оксида щелочного металла, приведены на рис. 3. Полученные данные объединены с результатами разложения спектров КР стеклообразного GeO_2 , стекло 20К и 20Li (Иванова, 2013) для удобства сопоставления и представлены в табл. 1.

Согласно современным представлениям, стеклообразный оксид германия имеет структуру, сходную со структурой стеклообразного оксида кремния: тетраэдры $[\text{GeO}_4]$ связаны друг с другом в непрерывную неупорядоченную сетку посредством мостиковых атомов кислорода. Основным проявлением неупорядоченности структуры сетки стекла является произвольное расположение тетраэдров друг относительно друга (Пржевуский, 2008). В среднечастотной области спектра КР стеклообразного GeO_2 наблюдается сложная несимметричная полоса, максимум которой находится в области 420 см^{-1} (Henderson et al., 1985; Henderson et al., 2010; Иванова, 2013). Разложение это-

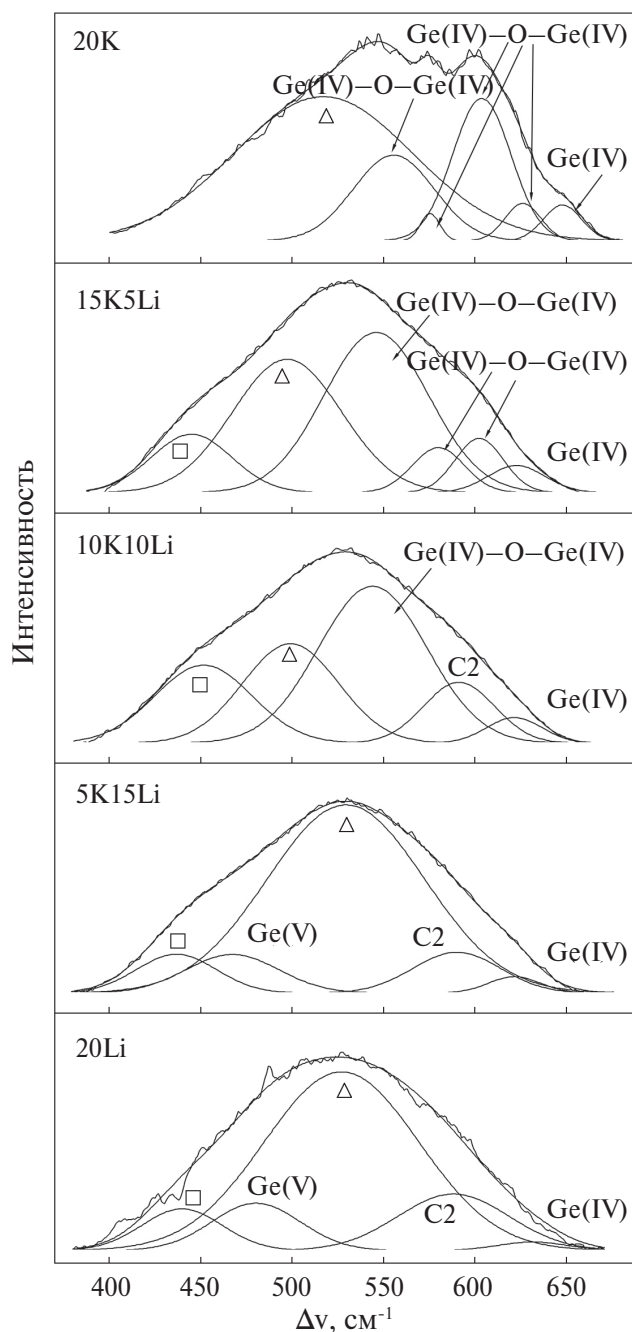




Рис. 3. Разложение спектров КР стекол составов 20К, 15K5Li, 10K10Li, 5K15Li и 20Li.

го диапазона спектра можно представить в виде суперпозиции 6 линий гауссовской формы, положения которых приведены в табл. 1. Подробно процедура разложения описана в (Иванова, 2013), поэтому здесь приведем лишь результаты. Разложение среднечастотного контура спектра КР стеклообразного GeO_2 позволяет выделить отдельные линии (345 , 411 , 445 , 488 , 545 , 599 см^{-1}), связанные с колебаниями различного типа кольцевых группировок, состоящих из тетраэдров

Таблица 1. Интерпретация полос среднечастотной области спектров КР щелочногерманатной системы 20 мол.% M_2O

GeO ₂ *	Состав стекла и положение линии (см ⁻¹)						Отнесение полос	Обозначение полосы на рисунках
	20Li*	5K15Li	10K10Li	15K5Li	20K*			
345	-	-	-	-	-	-	Деформационные колебания, включающие главным образом движение атомов германия.	-
411	-	-	-	-	-	-	Симметричные валентные колебания мостиков Ge(IV)–O–Ge(IV) в шестичленных кольцах, состоящих из шести тетраэдров [GeO ₄].	-
445	439	440	445	454	-	-	Симметричные валентные колебания мостиков Ge(IV)–O–Ge(IV) в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров [GeO ₄].	
488 545	532	534	501	508	520	-	Колебания мостиков Ge(IV)–O–Ge(IV) в трехчленных кольцах, сформированных из тетраэдров [GeO ₄].	
599	-	-	-	-	-	-	Напряжение колец за счет деформационных колебаний мостиков Ge–O–Ge.	-
-	-	-	540	546	553	-	Симметричные колебания связей Ge(IV)–O–Ge(IV)	Ge(IV)–O–Ge(IV)
-	-	-	-	575	570	-	Колебания связей Ge(IV)–O–Ge(VI)	Ge(IV)–O–Ge(VI)
-	589	590	590	-	-	-	Симметричные валентные колебания циклов C ₂ , состоящих из тетраэдров [GeO ₄].	C ₂
-	475	470	-	-	-	-	Колебания 5-координированного атома германия.	Ge(V)
-	-	-	-	599	603 624	-	Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров [GeO ₄] и октаэдров [GeO ₆].	Ge(IV)–O–Ge(VI)
-	632	624	624	623	650	-	Колебания структурных единиц [GeO ₆].	Ge(VI)

* – По данным работы (Иванова, 2013).

$[\text{GeO}_4]$, соединенных между собой мостиковым атомом кислорода.

При введении щелочных металлов М в структуру стеклообразного оксида германия между атомами германия в сетке стекла и атомами кислорода образуются связи по донорно-акцепторному механизму между неподеленными парами электронов атома кислорода и свободными p и d орбиталями атома Ge. По такому же механизму в структуре щелочногерманатных систем образуются связи между атомами кислорода в сетке стекла GeO_2 и атомами щелочных металлов, что приводит к изменению координационного числа атома Ge от 4 до 6. Так, из рис. 3 видно, что структура расплава 20Li представлена преимущественно трехчленными кольцами, состоящими из германиево-кислородных тетраэдров GeO_4 (полоса 532 см^{-1}) (Verweij, Buster, 1979; Henderson, Fleet, 1991), а полоса около 589 см^{-1} характерна для двучленных циклов C2, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$. Кроме того, слабое плечо в области 475 см^{-1} отвечает за наличие небольшого количества Ge(V) (Verweij, Buster, 1979; Воронько, Кудрявцев, 1984). Структура стекла 20K также представлена преимущественно трехчленными кольцами, однако полоса в среднечастотной области (около 650 см^{-1}) говорит о наличии шестикоординированного Ge(VI) (Kamitsos et al., 1996). Высокочастотная область спектров КР, как видно из рис. 1, характеризуется полосами 770 см^{-1} , 830 см^{-1} и 877 см^{-1} . Первая относится к TO/LO-расщеплению, тогда как две последние соответствуют колебаниям немостиковых атомов кислорода в германиевокислородных тетраэдрах Q^n (где n – число мостиковых атомов кислорода) (Henderson, Wang, 2002). Полоса около 830 см^{-1} характерна для колебания структурных единиц с тремя мостиковыми атомами кислорода, связанных с катионами лития $Q^3(\text{Li}^+)$, тогда как полоса около 877 см^{-1} – с катионами калия $Q^3(\text{K}^+)$ в германатных стеклах, содержащих 20 мол.% M_2O (Henderson, Wang, 2002).

При постепенном замещении катионов лития на катионы калия в спектрах КР стекла состава тетрагерманата наблюдаются закономерные изменения (рис. 1). В спектре стекла состава 5K15Li исчезает полоса 830 см^{-1} , характерная для колебания немостиковых атомов кислорода в структурных единицах $Q^3(\text{Li}^+)$, одновременно увеличивается полоса 475 см^{-1} , указывающая на наличие в образце Ge(V). Судя по возникновению в спектре КР стекла 10K10Li полосы 650 см^{-1} , Ge(VI) начинает появляться в структуре стекла при равных содержаниях лития и калия.

Полоса 877 см^{-1} наблюдается только в спектре стекла 20K, что означает появление тетраэдров $Q^3(\text{K}^+)$ в бинарном калиевогерманатном стекле этого состава.

Таким образом, при замещении Li^+ на K^+ в стекле, содержащем 20 мол.% M_2O , происходит перераспределение числа атомов Ge(V) на фоне исчезновения немостиковых атомов кислорода, связанных с катионами лития. Дальнейшее замещение приводит к формированию Ge(VI) с последующим появлением немостиковых атомов кислорода, координирующих катионы калия. Наблюдается в некоторой степени упорядоченное распределение катионов-модификаторов в тетрагерманатном стекле: катионы лития занимают позиции рядом с Ge(V), тогда как катионы калия предпочитают быть связанными с Ge(VI). Подобное поведение катионов Li^+ и K^+ наблюдается в полищелочных силикатных стеклах (Бобылев и др., 1987; Вукон, Koroleva, 2010) и объясняется принципом полярности химической связи и представлениями о кислотно-основном взаимодействии в силикатных расплавах (Анфилогов, Бобылев, 1980; Когарко, 1980).

На рис. 4 приведены спектры КР германатных стекол, содержащих 30 мол.% щелочного

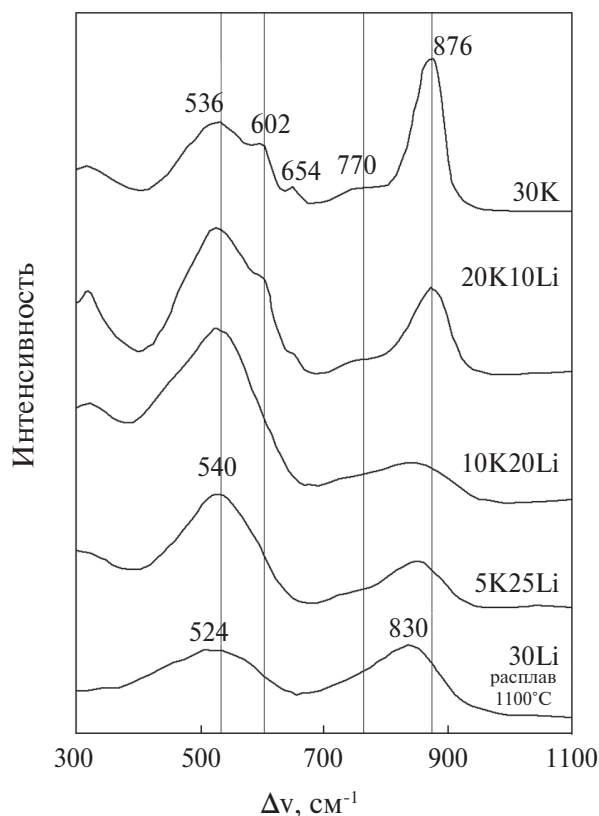


Рис. 4. Спектры КР стекол составов 30K, 20K10Li, 10K20Li, 5K25Li и расплава 30Li.

оксида, которые по форме полос близки к КР спектрам стекол, содержащих 20 мол.% M_2O . Отличительной чертой спектров стекол составов 20K10Li и 30K является наличие отчетливых пиков в области 602 и 654 cm^{-1} , соответствующих колебаниям $Ge(VI)-O-Ge(IV)$ (Kamitsos et al., 1996). Для детальной интерпретации структуры стекол было проведено сопоставление спектров КР стекла и кристалла 30K. Как видно из рис. 5, широкая полоса в области $400-700$ cm^{-1} может быть представлена в виде суперпозиции 5 линий гауссовской формы. Полоса 492 cm^{-1} характерна для деформационных колебаний $Ge(IV)-O-Ge(IV)$ (Verweij, 1979), а 539 cm^{-1} – возможно, связана с симметричными колебаниями связей $Ge(IV)-O-Ge(IV)$ (Mochida et al., 1984). Полоса 571 cm^{-1} , соответствующая пику 565 cm^{-1} в кристаллическом образце 30K, отвечает за колебания связей $Ge(IV)-O-Ge(VI)$ (Kamitsos, 1996; Wang, 2007). Оставшиеся две полосы 602 и 654 cm^{-1} вызваны присутствием в стекле октаэдрических групп GeO_6 (Verweij, 1979, Kamitsos, 1996). Тот факт, что последние полосы отсутствуют в спектре КР кристалла 30K, свидетельствует о том, что при его плавлении происходит перестройка структуры с образованием высококоординированных атомов германия.

Результаты разложения широкой полосы в области $400-700$ cm^{-1} спектров КР стекол, содержащих 30 мол.% M_2O , на отдельные линии гауссовской формы представлены на рис. 6. Полученные данные объединены с результатами разложения спектров КР стекол GeO_2 , 30K и 30Li

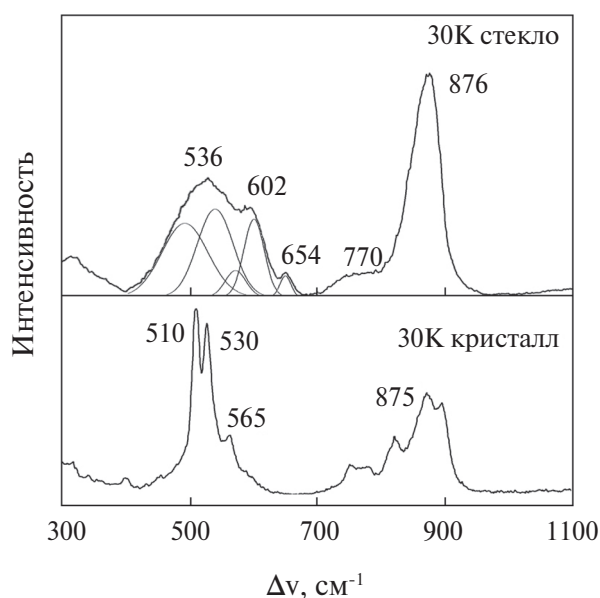


Рис. 5. Сопоставление спектров КР кристалла и стекла состава 30K.

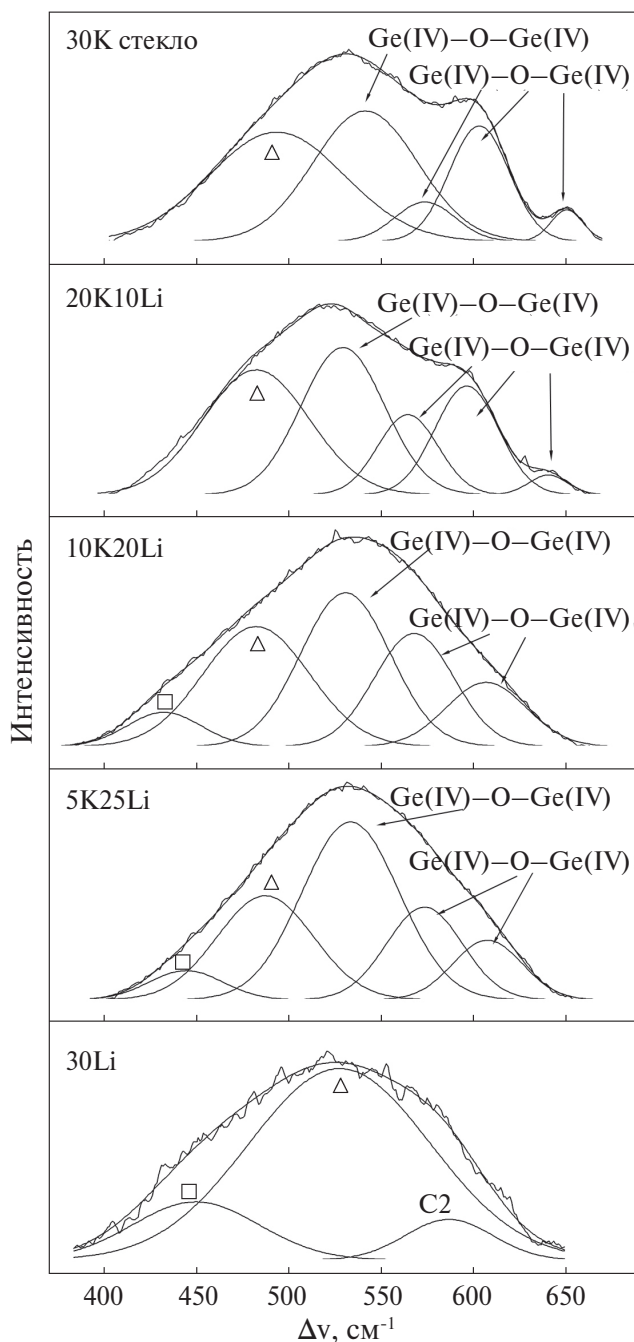




Рис. 6. Разложение спектров КР стекол составов 30K, 20K10Li, 10K20Li, 5K25Li и расплава 30Li.

(Иванова, 2013) для удобства сопоставления и представлены в табл. 2. В среднечастотной области спектра КР стекла 30Li наблюдаются полосы около 440 , 524 и 590 cm^{-1} , отвечающие за колебания тетраэдров GeO_4 в непрерывной неупорядоченной сетке стекла (Lucovsky, 1979; Verweij, Buster, 1979; Galeener, 1980; Henderson, Fleet, 1991). При увеличении содержания оксида калия в стекле состава 20K10Li наряду с дальнейшим увеличением интенсивности

Таблица 2. Интерпретация полос среднечастотной области спектров КР щелочногерманатной системы 30 мол.% M_2O

GeO_2^*	Состав стекла и положение линии (см^{-1})						Отнесение полос	Обозначение полосы на рисунках
	30Li*	5K25Li	10K20Li	20K10Li	30K*			
345	-	-	-	-	-	-	Деформационные колебания, включающие главным образом движение атомов германия.	-
411	-	-	-	-	-	-	Симметричные валентные колебания мостиков Ge(IV)-O-Ge(IV) в шестичленных кольцах, состоящих из шести тетраэдров $[\text{GeO}_4]$.	-
445	440	440	433	-	-	-	Симметричные валентные колебания мостиков Ge(IV)-O-Ge(IV) в четырехчленных кольцах, состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$.	
488 545	524	485	482	480	492		Колебания мостиков Ge(IV)-O-Ge(IV) в трехчленных кольцах, сформированных из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$.	
599	-	-	-	-	-	-	Напряжения колец за счет деформационных колебаний мостиков Ge-O-Ge .	-
-	-	540	531	520	539		Симметричные колебания связей Ge(IV)-O-Ge(IV)	Ge(IV)-O-Ge(IV)
-	-	575	572	563	571		Колебания связей Ge(IV)-O-Ge(VI)	Ge(IV)-O-Ge(VI)
-	590	-	-	-	-	-	Симметричные валентные колебания циклов C_2 , состоящих из тетраэдров $[\text{GeO}_4]$.	C_2
-	-	-	-	-	-	-	Колебания 5-координированного атома германия.	Ge(V)
-	-	613	613	598 641	602 654		Колебания структурных единиц, состоящих из связанных между собой тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ и октаэдров $[\text{GeO}_6]$.	Ge(IV)-O-Ge(VI)

* – По данным работы (Иванова, 2013).

среднечастотной полосы 540 см^{-1} , отвечающей за колебания тетраэдров GeO_4 , наблюдается появление двух плеч в области 602 и 654 см^{-1} , характеризующих колебания высококоординированного атома германия (Verweij, Buster, 1979; Kamitsos et al., 1996).

В высокочастотной области спектров КР стеклов также происходят изменения, которые хорошо заметны на рис. 4. В спектре КР стекла 30Li наблюдается одна полоса около 830 см^{-1} , характеризующая колебания немоستيковых атомов кислорода Q^3 (Li^+). При добавлении к литиевогерманатному стеклу оксида калия одновременно с увеличением интенсивности среднечастотной полосы 524 см^{-1} уменьшается интенсивность высокочастотной полосы 830 см^{-1} . Такое изменение в спектрах КР щелочногерманатных стекол говорит об уменьшении количества немоستيковых атомов кислорода и увеличении количества тетраэдров GeO_4 . Кроме того, это свидетельствует о переходе части атомов Ge из тетраэдрической координации в октаэдрическую с образованием мостиковых связей $\text{Ge(IV)}-\text{O}-\text{Ge(VI)}$ (Kamitsos et al., 1996). Дальнейшее увеличение содержания оксида калия приводит к появлению в спектре стекла состава $20\text{K}10\text{Li}$ ярко выраженного пика в области 876 см^{-1} , относящегося к колебаниям тетраэдров GeO_4 с одним немоستيковым атомом кислорода (K^+) в германатных стеклах состава $30\text{ мол.}\% \text{M}_2\text{O}$ (Di Martino et al., 2001; Henderson, Wang, 2002).

При замещении Li^+ на K^+ в стекле, содержащем $30\text{ мол.}\% \text{M}_2\text{O}$, также происходит образование атомов шестикоординированного германия и перераспределение катионов лития и калия между структурными единицами Q^3 . Причем полоса, соответствующая колебаниям Q^3 , доминирует на спектрах КР составов 30K и 30Li . Именно в этих составах, наблюдается максимальная компенсация катионами K^+ и Li^+ заряда немоستيковых связей, образованных за счет разрыва германатно-кислородной сетки. Таким образом, можно сделать вывод, что в изученных нами полищелочных германатных системах разрыв связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ возможен только после образования достаточного количества высококоординированных атомов германия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволили определить условия возникновения высококоординированных атомов Ge(V) и Ge(VI) в изученных полищелочных германатных системах. При

замещении катионов лития катионами калия в стеклах, содержащих 20 и $30\text{ мол.}\% \text{M}_2\text{O}$, первоначально происходит переход атомов германия — $\text{Ge(V)} \rightarrow \text{Ge(VI)}$ и $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Ge(VI)}$ соответственно, после чего возможен разрыв связей $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ и, следовательно, образование немоستيковых атомов кислорода. Кроме того, было обнаружено нестатистическое распределение катионов-модификаторов в изученных стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$: катионы лития при равных возможностях занимают энергетически выгодные позиции рядом с Ge(V) , тогда как катионы калия предпочитают окружение Ge(VI) .

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-35-60045 и № 18-05-00079), а также гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-5863.2016.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилов В.Н., Бобылев И.Б. (1980) Силикатные расплав-расплавленные электролиты. *Геохимия* (9), 1298–1307.
- Анфилов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. (2005) Силикатные расплавы. М.: Наука, 357 с.
- Белов Н.В. (1976) Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 344 с.
- Бобылев И.Б., Быков В.Н., Анфилов В.Н. (1987) Распределение катионов между силикатными полианионами различного строения по данным спектроскопии комбинационного строения. *Геохимия* (5), 732–736.
- Быков В.Н., Анфилов В.Н., Осипов А.А. (2001) Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол. Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 180 с.
- Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилов В.Н. (1997) Высокотемпературная установка для регистрации спектров КР расплавов. *Расплавы* (4), 28–31.
- Воронько Ю.К., Кудрявцев А.Б. (1984) Исследование структуры кристаллических и расплавленных германатов методом комбинационного рассеяния света. *Физика* 1333–1336.
- Зюбин А.С., Дембовский С.А., Кондакова О.А. (1997) Квантово-химический расчет колебательных спектров структурных фрагментов в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 . *Физика и химия стекла* 23 (1), 434–443.
- Иванов А.О., Евстропьев К.С. (1962) К вопросу о строении простых германатных стекол. *ДАН СССР* 145, 797–800.
- Иванова Т.Н. (2013) Структура германатных стекол и расплавов по данным колебательной спектроскопии. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 145 с.

- Когарко Л.Н. (1980) Принцип полярности химической связи и его значение в геохимии магматизма. *Геохимия* (9), 1286–1297.
- Кунина О.С., Кольцова Э.М. (2012) Моделирование структуры и расчет коэффициентов диффузии стекол состава $(x)\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{GeO}_2$ методом молекулярной динамики. *Фундаментальные исследования* (9), 157–161.
- Пржевуский А.К. (2008) Оптическое материаловедение. Моделирование оптических материалов и процессов. СПб.: СПбГУ ИТМО, 125 с.
- Роусон Г. (1970) Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 312 с.
- Alderman O.L.G., Hannon A.C., Feller S., Beanland R., Holland D. (2017) The germanate anomaly in alkaline earth germanate glasses. *J. Phys. Chem.* **121** (17), 9462–9479.
- Alvarado-Rivera J., Rodríguez-Carvajal D.A., Acosta-Enríquez M.del.C., Manzanares-Martínez M.B., Álvarez E., Lozada-Morales R., Díaz G.C., Leon A., Zayas M.E., Mauro J. (2014) Effect of CeO_2 on the glass structure of sodium germanate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **97** (11), 3494–3500.
- Amos R.T., Henderson G.S. (2003) The effects of alkali cation mass and radii on the density of alkali germanate and alkali germano-phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **331** (1–3), 108–121.
- Arima H., Kawamata T., Sugiyama K. (2015) Local structure around Ge in lithium germanate glasses analyzed by AXS and EXAFS techniques. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **110**, 60–64.
- Ashton-Patton M.M. (2008) Properties of mixed alkali germanate glasses. Thesis... doctor of philosophy. New York: Alfred university, 240 с.
- Bykov V.N., Ivanova T.N., Koroleva O.N. (2011) Raman spectroscopy of borosilicate and germanate-silicate glasses and melts. *Russ. Metall. (Metally)* **2011** (8), 719–722.
- Bykov V.N., Koroleva O.N. (2010) Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts. *Geochem. Int.* **48** (11), 1128–1130.
- Bykov V.N., Osipov A.A., Anfilogov V.N. (2001) Raman spectra and the structure of melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system. *Glass Phys. Chem.* **27** (3), 204–208.
- Cox A.D., McMillan P.W. (1981) An exafs study of the structure of lithium germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **44** (2), 257–264.
- Di Martino D., Santos L.F., Marques A.C., Almeida R.M. (2001) Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **293** (1), 394–401.
- Galeener F.L. (1980) The Raman spectra of defects in neutron bombarded and Ge-rich vitreous GeO_2 . *J. Non-Cryst. Solids* **40** (1–3), 527–533.
- Harbrecht B., Kushauer J., Weber H.J. (1990) $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$: Structure determination, optical properties, phase transition. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27**, 831–843.
- Henderson G.S., Bancroft G.M., Fleet M.E. (1985) Raman spectra of gallium and germanium substituted silicate glasses: variations in intermediate range order. *Am. Mineral.* **70**, 946–960.
- Henderson G.S., Fleet M.E. (1991) The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ join. *J. Non-Cryst. Solids* **134** (3), 259–269.
- Henderson G.S., Soltay L.G., Wang H.M. (2010) Q speciation in alkali germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2480–2485.
- Henderson G.S., Wang H.M. (2002) Germanium coordination and the germanate anomaly. *Eur. J. Mineral.* **14**, 733–744.
- Hoppe U., Kranold R., Weber H.J., Hannon A.C. (1999) 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* **248** (1), 1–10.
- Hoppe U., Kranold R., Weber H.J., Neufeind J., Hannon A.C. (2000) The structure of potassium germanate glasses – a combined X-ray and neutron scattering study. *J. Non-Cryst. Solids* **278** (1), 99–114.
- Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., Jain H. (1996) Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses. *J. Phys. Chem.* **100** (28), 11755–11765.
- Kamiya K., Yoko T., Miki Y., Itoh Y., Sakka S. (1987) Structure analysis of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ glass based on X-ray diffraction. *J. Non-Cryst. Solids* **91** (2), 279–292.
- Koroleva O.N., Ivanova T.N. (2014) Raman spectroscopy of the structures of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ melts. *Russ. Metall. (Metally) Russian Metallurgy (Metally)* **2014** (2), 140–146.
- Lucovsky G. (1979) Spectroscopic evidence for valence-alternation-pair defect states in vitreous SiO_2 . *Philos. Mag.* **B 39** (6), 513–530.
- Mochida N., Sakai K., Kikuchi K. (1984) Raman spectroscopic study of the structure of the binary alkali germanate glasses. *Journal of the Ceramic Association, Japan* **92** (1064), 164–172.
- Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert A. (1982) Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *Am. Mineral.* **67**, 686–695.
- Mysen B.O., Frantz J.D. (1994) Silicate melts at magmatic temperatures—in-situ structure determination to 1651°C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117** (1), 1–14.
- Rada M., Aldea N., Wu Z.H., Jing Z., Rada S., Culea E., Macavei S., Balan R., Suci R.C., Erhan R.V., Bodnarchuk V. (2016) Evolution of the germanium–oxygen coordination number in lithium–lead–germanate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **437**, 10–16.
- Richet P., Mysen B.O., Andrault D. (1996) Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 . *Phys. Chem. Miner.* **23** (3), 157–172.

- Rossano S., Mysen B.O. (2012) Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological systems. Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage (Eds. Dubessy J. C.M.-C., Rull F.). European mineralogical union Vol. 12, 321–366.
- Soltay L.G., Henderson G.S. (2005a) Structural differences between lithium silicate and lithium germanate glasses by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Glasses* **46** (4), 381–384.
- Soltay L.G., Henderson G.S. (2005b) The structure of lithium-containing silicate and germanate glasses. *Can. Mineral.* **43** (5), 1643–1651.
- Verweij H., Buster J.H.J.M. (1979) The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering. *J. Non-Cryst. Solids* **34** (1), 81–99.
- Wang N. (2007) Evidence for the intermediate phase in bulk $(K_2O)_x(GeO_2)_{1-x}$ glasses and its consequences on electrical and thermal properties. University of Cincinnati, 84 p.
- Xue X., Stebbins J.F., Kanzaki M., McMillan P.F., Poe B. (1991) Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* **76**, 8–26.
- Yiannopoulos Y.D., Varsamis C.P.E., Kamitsos E.I. (2002) Medium range order in glass and the 'germanate anomaly' effect. *Chem. Phys. Lett.* **359** (3), 246–252.
- Zhang W.J., Wang W.C., Zhang Q.Y., Jiang Z.H. (2017) New insights into the structure and physical properties of sodium and potassium germanate glass via the phase diagram approach. *J. Non-Cryst. Solids* **475**, 108–115.

THE STRUCTURE OF GLASSES OF THE Li_2O - K_2O - GeO_2 SYSTEM REVEALED BY RAMAN SPECTROSCOPY

O. N. Koroleva^{a, b, *}, N. M. Korobatova^a, M. V. Shtenberg^a, T. N. Ivanova^a

^a Institute of mineralogy UrB RAS, Ilmeny Reserve, Miass, Chelyabinsk region, 456317.

^b South Ural State University, branch in Miass, 456304, Chelyabinsk region, Miass, St. Kalinina, d. 37.

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Received: 02.06.2018

Received version received: 30.06.2018

Accepted: 31.07.2018

Glasses of the three-component system Li_2O - K_2O - GeO_2 were studied by Raman spectroscopy. Peak-fitting of spectra on constituent lines is performed and the basic structural units formed in the system are determined. The conditions for the appearance of highly coordinated germanium atoms are determined, and non-statistical distribution of modifier cations in the studied glasses is found. It is shown that substitution of the lithium cations by potassium cations, firstly, results in a change of the coordination number of Ge atoms, and then a rupture of the Ge–O–Ge bonds with the formation of non-bridging oxygen atoms.

Keywords: germanate glasses, Raman spectroscopy, structure of glasses

(For citation: Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N. The Structure of Glasses of the Li_2O - K_2O - GeO_2 System Revealed by Raman Spectroscopy. *Geokhimiya*. 2019;64(3):320–330. DOI: 10.31857/S0016-7525643320-330)