

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛИТИЙ-ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Ольшин П.К., Киреев А.А., Поволоцкий А.В., Маньшина А.А., Соколов И.А.

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия (198504, ул. Ульяновская, 5, Петродворец, г. Санкт-Петербург), pavel\_olshin@bk.ru*

Литий-фосфатные стекла  $(\text{Li}_2\text{O})_x\text{-(P}_2\text{O}_5)_{1-x}$  ( $x=0,40; 0,43; 0,49; 0,52; 0,55$ ) были синтезированы из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , квалификация ЧДА. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы структурные особенности полученных стекол и их зависимость от состава. Обнаружено, что при увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  в стекле происходит постепенное появление пирофосфатных структурных единиц, в результате чего увеличивается интенсивность пиков, соответствующих колебаниям пирофосфатов. Также наблюдается уменьшение количества метафосфатных структурных единиц, что отражается уменьшением относительной интенсивности полос, соответствующих колебаниям этих структурных фрагментов. Наблюдается смещение положения максимума полосы, которая соответствует симметричным внецепным растяжением связи  $\text{PO}_2$ , в низкочастотную область. Были изучены оптические свойства стекол – положение края фундаментального положения и показатель преломления. В графиках зависимости показателя преломления и положения края фундаментального поглощения от состава существует несколько областей, в которых наблюдается различное поведение в зависимости от состава стекла.

Ключевые слова: фосфатные стекла, спектроскопия КРС.

## INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF LITHIUM-PHOSPHATE GLASSES

Olshin P.K., Kireev A.A., Povolotskiy A.V., Manshina A.A., Sokolov I.A.

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia (198504, Ulianovskaya 5, Petrodvorets, St. Petersburg)*

Lithium-phosphate glasses  $(\text{Li}_2\text{O})_x\text{-(P}_2\text{O}_5)_{1-x}$  ( $x=0,40; 0,43; 0,49; 0,52; 0,55$ ) were synthesized by using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . Structural properties of the glasses and its dependence from the glass composition were investigated by Raman spectroscopy. It was found that increasing of  $\text{Li}_2\text{O}$  content leads to appearance of bands induced by pyrophosphate group oscillation. Decreasing of metaphosphate oscillation bands is observed. A maximum of symmetric out-of-circle stretching of  $\text{PO}_2$  band is displaced in low-frequency region too. Optical properties of glasses – refractive index and a position of the edge of the fundamental absorbance were determined for each sample. Composition dependences of the optical properties has two regions which demonstrate different behavior.

Keywords: phosphate glasses, Raman spectroscopy.

### Оксидфосфора

важный компонент при производстве стекол и стеклокристаллических материалов различного назначения. Фосфатные стекла находят широкое применение в различных отраслях, производятся попытки лазерно-индуцированной модификации фосфатных стекол различного состава [2, 7].

В настоящее время существует несколько моделей, описывающих структуру аморфных и кристаллических фосфатов. В одной из них основными элементами структуры считаются тетраэдры, которые являются результатом образования  $sp^3$  гибридных орбиталей внешними электронами атомов фосфора ( $3s^2 3p^3$ ). Пятый электрон перемещается на свободную  $3d$  орбиталь и образует сильную  $\pi$ -связь с  $2p$  электроном кислорода. Однако кристаллохимические данные свидетельствуют об эквивалентности всех связей в тетраэдре,

так что о двойной связи можно говорить только условно. Связь между различными тетраэдрами осуществляется через мостиковые атомы кислорода, принадлежащие нескольким тетраэдрам.

Из-за большой гигроскопичности оксида фосфора, его чаще всего используют в качестве стеклообразователя с другими материалами. Области стеклообразования начинаются от чистого  $P_2O_5$  и заканчиваются при содержании оксида металла около 60 мол%. Наиболее важными считаются конгруэнтно плавящиеся соединения, содержащие оксиды фосфора и металла в соотношении 1:1 – метафосфаты. Так как граница области стеклообразования близка им по составу, именно они и должны определять структуру полученных соединений [1]. В структуре метафосфатов щелочных металлов существуют цепочки, в которых ион щелочного металла находится около немостикового атома кислорода, то есть такого, который не принимает участие в образовании полимерной сетки. В преобладающем большинстве структурных единиц имеется по две мостиковые связи, поэтому они соединяются в кольца или цепи. Но в стекле также существуют и другие структурные фрагменты, которые связаны либо с одним (терминальные), либо с тремя (тройные) соседними тетраэдрами. Их количество меняется в зависимости от состава стекла [8].

Моделные стеклообразные бинарные системы, содержащие оксид фосфора и оксид щелочного металла являются привлекательными с точки зрения изучения влияния содержания щелочного металла на структуру и, следовательно, физико-химические, в том числе и оптические свойства стекол. Данная работа направлена на изучение зависимости структурных особенностей литий-фосфатных стекол системы  $Li_2O-P_2O_5$  при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света и зависимости их оптических свойств от структуры.

#### **Объекты и методы исследования**

В качестве объекта исследования использовалась серия литий-фосфатных стекол переменного состава  $(Li_2O)_x-(P_2O_5)_{1-x}$  ( $x=0,40; 0,43; 0,49; 0,52; 0,55$ ). Исходными реактивами для синтеза стекол являлись  $Li_2CO_3$  и  $(NH_4)H_2PO_4$ , квалификация ЧДА. Смесь реагентов постепенно добавляли в тигли и выдерживали при температуре  $600^\circ C$  для удаления продуктов реакции – воды, углекислого газа и аммиака. После этого температуру подняли до  $1100^\circ C$ , которую выдерживали на протяжении 2 часов с последующей закалкой и отжигом при  $150^\circ C$  в течение 6 часов. В дальнейшем стекла шлифовали и полировали для проведения спектральных исследований.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали при помощи спектрометра Bruker SENTERRA. В качестве источника возбуждения использовался

твердотельный лазер Nd:YAG с длиной волны 532 нм в спектральном диапазоне 100–1500  $\text{см}^{-1}$ , где находятся основные линии комбинационного рассеяния света литий-фосфатных стекол; разрешение составляло 3–5  $\text{см}^{-1}$ . Измерение спектров пропускания стекол производилось при помощи двухлучевого спектрофотометра с двойным монохроматором Lambda 1050 в спектральном диапазоне 250–650 нм. Измерение показателя преломления происходило при помощи оптического микроскопа.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

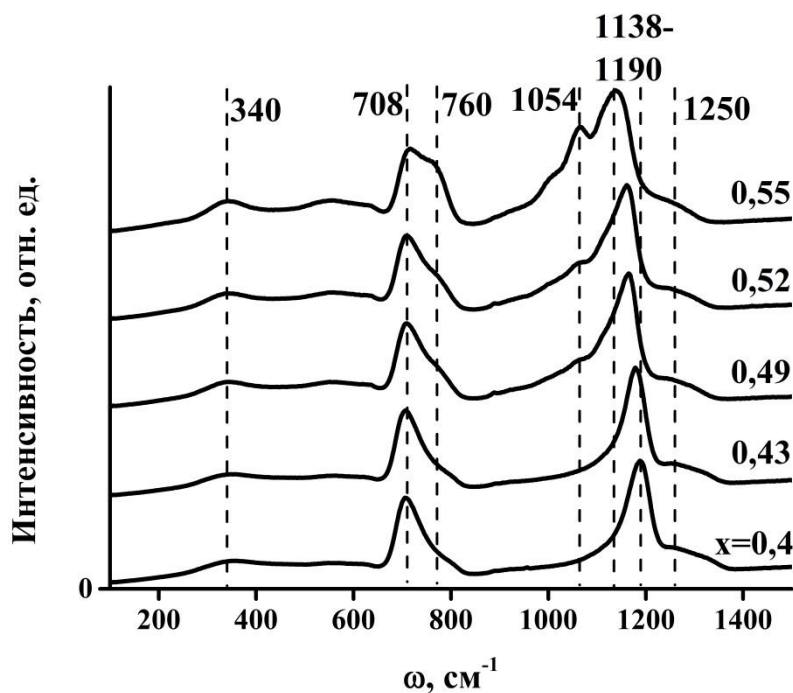


Рис. 1. Спектры КРС литий-фосфатных стекол системы  $(\text{Li}_2\text{O})_x\text{-(P}_2\text{O}_5)_{1-x}$

Спектры комбинационного рассеяния синтезированных стекол представлены на рисунке 1. Спектры характеризуются двумя интенсивными пиками на частотах 708 и 1138–1190  $\text{см}^{-1}$ . При увеличении содержания оксида лития в стеклах происходит искажение полос. Несмотря на то, что появляющиеся линии не разрешены до конца, их примерные максимумы находятся в окрестности 760  $\text{см}^{-1}$  для первого и 1054  $\text{см}^{-1}$  для второго пиков. Также следует отметить уменьшение искажения самого интенсивного пика на частоте около 1150  $\text{см}^{-1}$  полосой, находящейся на частоте 1254  $\text{см}^{-1}$ .

Структура системы  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  хорошо изучена и описаны колебательные спектры соответствующих веществ. Согласно литературным данным, полосы на частотах 708 и 1138–1190  $\text{см}^{-1}$  соответствуют симметричным колебаниям мостиковой связи P–O–P и симметричным внецепным растяжением связи  $\text{PO}_2$  в метафосфатах соответственно [3, 6, 9, 10]. Вносящие в них искажения пики на частотах около 760 и 1054  $\text{см}^{-1}$  соответствуют таким же колебаниям, но в пиррофосфатах [4, 5]. Изменение состава стекол в сторону повышения

содержания оксида лития ожидаемо приводит к тому, что у их структурных единиц увеличивается тенденция к образованию пироосфатов.

В спектрах КРС также наблюдается уменьшение относительной интенсивности колебаний на частоте 708 и 1254  $\text{см}^{-1}$ , последнее из которых соответствует колебанию связи  $\text{P}=\text{O}$ . Описанное явление свидетельствует об уменьшении количества метафосфатных группировок вследствие образования пирофосфатных структурных фрагментов. На этом основании можно сделать вывод, что введение дополнительного оксида лития сопровождается разрывом полифосфатных цепей [4]:

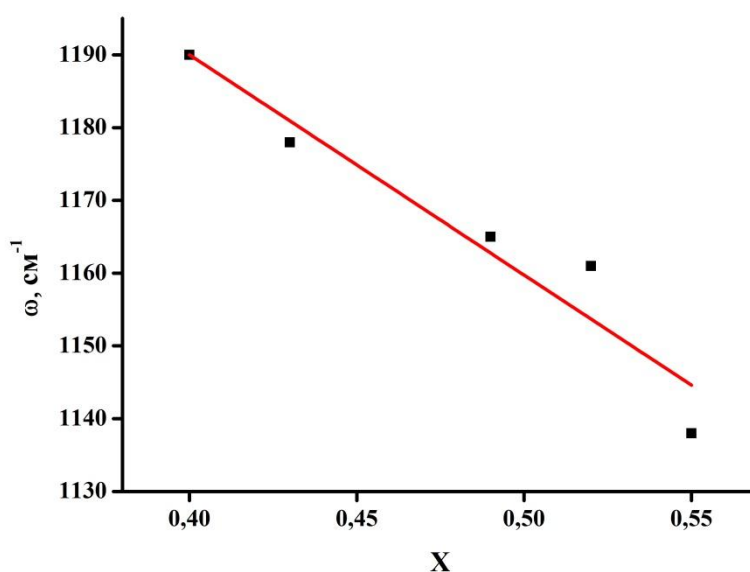
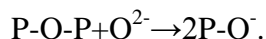


Рис. 2. Зависимость положения максимума пика, соответствующему симметричным внецепным растяжением связи  $\text{PO}_2$  в метафосфатах, от состава стекла

Наблюдается смещение положения максимума полосы в окрестности 1150  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотную область, изображенное на рисунке 2. Явление может быть связано с изменением степени ионности связи  $\text{P} - \text{O}$  при увеличении количества связей  $\equiv\text{P} - \text{O}^- \dots \text{Li}^+$ . Полученную зависимость положения максимума пика можно использовать для точного локального анализа состава дефектных структур внутри литий-фосфатных стекол.

Таким образом, при изменении составов стекол происходит значительная перестройка их структуры. При добавлении оксида лития увеличивается количество пирофосфатных структурных фрагментов за счет уменьшения метафосфатных групп.

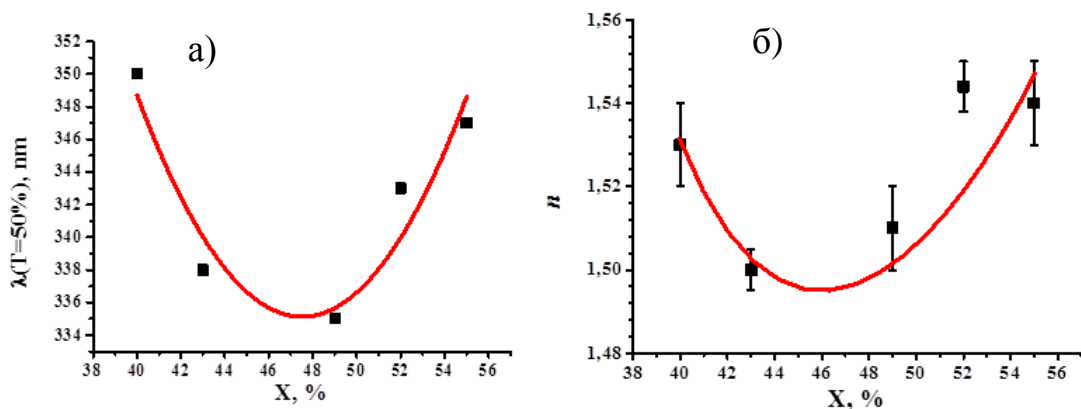


Рис.3.Зависимость оптических параметров литий-фосфатных стекол системы  $(\text{Li}_2\text{O})_x$ - $(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$  от их состава: а) положение края фундаментального оптического положения, б) показателя преломления

На основе измеренных спектров поглощения синтезированных стекол была построена зависимость положения края фундаментального оптического положения литий-фосфатных стекол от их состава, представленная на рисунке 3а. Как видно из построенного графика, наблюдается минимум при содержании около 50%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Подобная картина наблюдается и в зависимости показателя преломления от состава стекол, что согласуется с соотношением Крамерса – Кронинга. В графике существует несколько областей, в которых наблюдается различное поведение зависимости показателя преломления от состава. В одной из областей показатель преломления растет при увеличении концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$ . Но в другой наблюдается существенное увеличение показателя преломления при незначительном изменении состава стекла в сторону уменьшения содержания оксида лития.

Наименьшее значение величин показателя преломления и положения края оптического поглощения находится при составе стекла, наиболее близкому к стехиометрическому –  $0,5(\text{Li}_2\text{O})-0,5(\text{P}_2\text{O}_5)$ , при которой структура стекол максимально приближена к структуре метафосфата лития. При изменении состава стекол в большую или меньшую сторону, увеличивается тенденция к образованию терминальных групп в первом случае, или тройных во втором. При этом и те и другие структурные единицы играют роль примеси, увеличение содержания которой приводит к изменению оптических свойств среды.

### Заключение

Анализ спектров комбинационного рассеяния литий-фосфатных стекол  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  показал, что при увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  в стекле происходит постепенное появление пирофосфатных структурных единиц за счет уменьшения метафосфатных структурных единиц, что отражается появлением пика на частоте  $760 \text{ см}^{-1}$ , и уменьшением относительной интенсивности пика на частоте  $1150 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, обнаружена зависимость положения максимума пика в окрестности  $1150 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих симметричным внецепным

растяжением связи  $\text{PO}_2$  метафосфатных структурных единиц, от состава стекла. Также построены зависимости оптических характеристик стекол – положения края фундаментального оптического поглощения и показателя преломления – от состава стекла и найдена их зависимость от структуры.

Измерения спектров комбинационного рассеяния, спектров поглощения были проведены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

### Список литературы

1. Немилов С.В. «Оптическое материаловедение: оптические стекла». Учебное пособие, курс лекций. – С-Пб.: СПбГУИТМО, 2011. – 175 с.
2. Esser D. Interference microscopy of femtosecond laser written waveguides in phosphate glass/ Esser D., Mahlmann D., Wortmann D., Gottmann J. // Appl. Phys. B. – 2009, № 96. – P. 453-457.
3. Koudelka L. Study of lithium–zinc borophosphate glasses/ Koudelka L., Jiráček J., Mošner P., Montagne L., Palavít G. // J. Mater. Sci. – 2006, № 41. – P. 4636–4642.
4. Kowada Y. Raman spectra of rapidly quenched glasses in the system  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$  and  $\text{Li}_5\text{B}_2\text{O}_5\text{-Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ /Kowada Y., Tatsumisago M., Minami T. // J. Phys. Chem. – 1998, № 93. – P. 2147-2151.
5. Marvin B.N., Asonov V.V., Fomichev V.V., Ivanov-Shits A.K., Kireev V.V. Raman Scattering and interaction and interference of optical vibrations in a  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  superionic crystal/Kowada Y., Tatsumisago M., Minami T. // J. Exp. Theor. Phys. – 2003, V. 96, № 1. – P. 53-58.
6. Nelson B. N. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses/Nelson B. N., Exarhos G. J. // J. Chem. Phys. – 1979, № 71. – P. 2739.
7. Payne S.A. Laser properties of a new average-power Nd-doped phosphate glass/Payne S.A., Marshal C.D., Bayramian A., Wilke G.D., Hayden J.S. // Appl. Phys. B. – 1995, № 61. – P. 257-266.
8. Sokolov. I.A. Structure and Electric Properties of Lithium Phosphate Glasses/ Sokolov. I.A.; Tarlakov Y. P.; Ustinov Y.N.; Pronkin A.A. // Rus. J. Appl. Chem.–2005, V. 78. – P. 755.
9. Sridarane R., Investigations of temperature dependent structural evolution of  $\text{NaPO}_3$  glass/Sridarane R., Raje G., Shanmukaraj D., Kalaselvi B.J., Santhi M., Subramanian S., Mohan S., Palanivel B., Murudan R. // J. Therm Anal. Cal.– 2004, V. 75. – P. 169-178.
10. Voronko Y. K., Structure of Vanadium–Oxygen and Phosphorus–Oxygen Groups in Molten Alkali and Alkaline-Earth Vanadates and Phosphates: A High-Temperature Raman Scattering

Study/Voron'ko Yu. K., Sobol' A. A., Shukshin V. E. // Inorg. Matt. – 2005, V. 41, № 10. –P. 1097-1106.

**Рецензенты:**

Демидов А.И., д.х.н., профессор кафедры «Физико-химии и микросистемной техники» Института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, г. Санкт-Петербург.

Михайлов М.Д., д.х.н., профессор, заместитель генерального директора по науке ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт Оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С.И. Вавилова» (ОАО «НИТИОМ ВНИЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»), г. Санкт-Петербург.