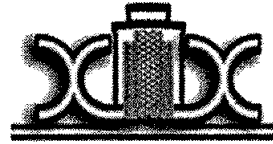


**ΧΙΧ ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ  
ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
& ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**



---

Θεσσαλονίκη 21 – 24 Σεπτεμβρίου 2003

**ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ**

Επιμέλεια Έκδοσης  
Χρ. Β. Λιούτας, Επίκ. Καθηγητής

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2004**



## ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΑΛΩΝ $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΚΑΙ RAMAN

Ι.Δ. Γιαννόπουλος, Χ.Π.Ε. Βαρσάμης, Ε.Ι. Καμίτσος

Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασιλέως  
Κωνσταντίνου 48, 11635 Αθήνα

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται δομική μελέτη μολυβδο-πυριτικών υάλων του τύπου  $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$  με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και υπερύθρου. Η παρασκευή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ταχείας ψύξης του τήγματος σε ευρεία περιοχή συστάσεων,  $0.33 \leq x \leq 0.78$ . Τα πολωμένα φάσματα Raman μετρήθηκαν με ακτινοβολία διέγερσης στα 514.5 nm, ενώ τα φάσματα υπερύθρου μετρήθηκαν με την τεχνική της κατοπτρικής ανακλαστικότητας στην συνεχή περιοχή  $30-5000 \text{ cm}^{-1}$ . Η ποιοτική ανάλυση των δονητικών φασμάτων κατέδειξε την παρουσία τετραεδρικών πυριτικών μονάδων των οποίων η φύση και ο σχετικός πληθυσμός αλλάζει ανάλογα με το περιεχόμενο της ύαλου σε PbO: δηλαδή από πλήρως ουδέτερες,  $\text{SiO}_4$  ( $Q^4$ ), έως πλήρως φορτισμένες,  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $Q^0$ ) ( $\emptyset$  δηλώνει άτομο O που γεφυρώνει δύο άτομα Si), όπως επίσης και τη δημιουργία πολυέδρων Pb-O μεταξύ των πυριτικών μονάδων. Η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων επέτρεψε τη λεπτομερή χαρτογράφηση της υαλώδους δομής, μέσω υπολογισμού των γραμμομοριακών κλασμάτων των πυριτικών τετραέδρων  $Q^i$  (όπου  $i$  είναι ο αριθμός γεφυρωμένων ατόμων οξυγόνου ανά πυριτικό τετράεδρο Si,  $0 \leq i \leq 4$ ), σε συνάρτηση με το περιεχόμενο της ύαλου σε οξείδιο του μολύβδου.

### Λέξεις Κλειδιά:

Μολυβδοπυριτικές ύαλοι, Πλεγματική δομή υάλων, Δονητική φασματοσκοπία

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

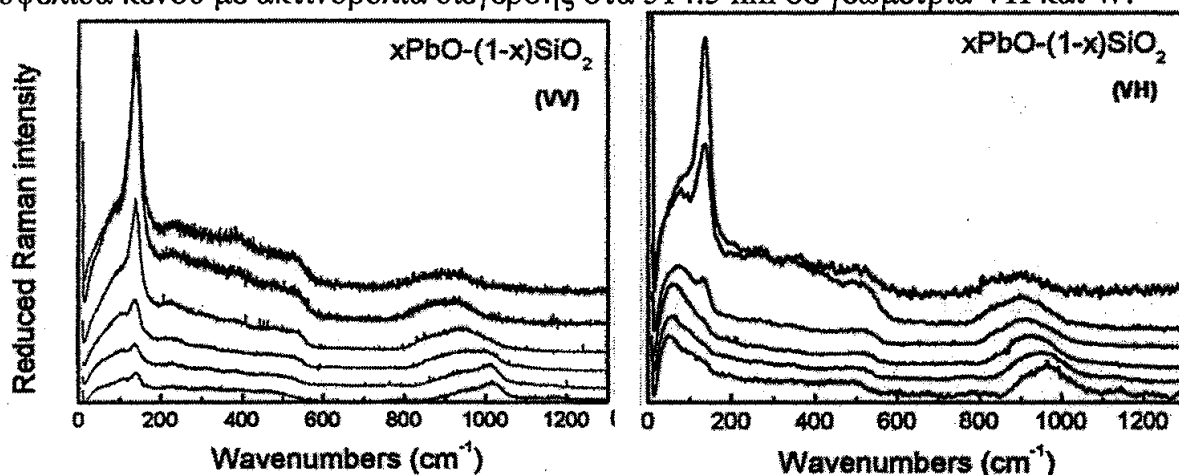
Οι πυριτικές ύαλοι με βάση το PbO χαρακτηρίζονται από ευρεία περιοχή υάλωσης και έχουν σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές λόγω του μεγάλου δείκτη διάθλασης και των χαμηλών θερμοκρασιών τήξης. Στα πλαίσια αυτά, είναι επιθυμητή η κατανόηση και πρόβλεψη των φυσικών τους ιδιοτήτων σε συνάρτηση με το περιεχόμενο τους σε PbO. Για το σκοπό αυτό, είναι απαραίτητη η διερεύνηση της πλεγματικής τους δομής. Προηγούμενες πειραματικές μελέτες με τεχνικές XAFS<sup>1</sup>, NMR<sup>1</sup>, XPS<sup>2</sup>, Raman<sup>3,4</sup> και IR<sup>4</sup> έδειξαν σε ορισμένες συστάσεις ότι το υαλώδες πλέγμα αποτελείται κυρίως από  $\text{SiO}_4$  τετράεδρα και πυραμίδες  $\text{PbO}_n$  ( $n=3, 4$ ) σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Η φύση των πυριτικών τετραέδρων αλλάζει με το περιεχόμενο της ύαλου σε PbO: από πλήρως ουδέτερα,  $\text{SiO}_4$  ( $Q^4$ ), έως πλήρως φορτισμένα,  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $Q^0$ ) ( $\emptyset$  δηλώνει άτομο O που γεφυρώνει δύο άτομα Si). Ενδιαφέρον παρουσιάζει

επίσης, ο ρόλος του μολύβδου σαν υαλοποιητή ή/και τροποποιητή, ανάλογα με τη σύσταση.

Η παρούσα εργασία ασχολείται με τη δομική μελέτη υάλων  $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$  μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και υπερύθρου σε ευρεία περιοχή συστάσεων,  $0.33 \leq x \leq 0.78$ . με στόχο τη λεπτομερή χαρτογράφηση της πλεγματικής δομής σε σχέση με το είδος και τον πληθυσμό των πυριτικών τετραέδρων.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

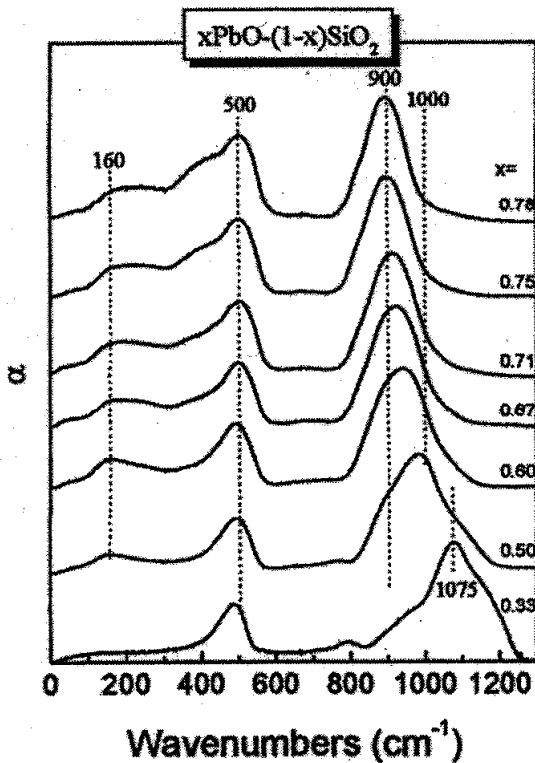
Τα πολωμένα φάσματα Raman που απεικονίζονται στο Σχήμα 1, μετρήθηκαν σε κυψελίδα κενού με ακτινοβολία διέγερσης στα 514.5 nm σε γεωμετρία VH και W.



Σχ. 1: Ανηγμένα φάσματα Raman των υάλων  $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$  σε πόλωση W. Από κάτω προς τα πάνω  $x=0.33, 0.40, 0.50, 0.60, 0.71$  και  $0.75$ .

Σχ. 2: Όπως στο Σχ. 1 για πόλωση VH.

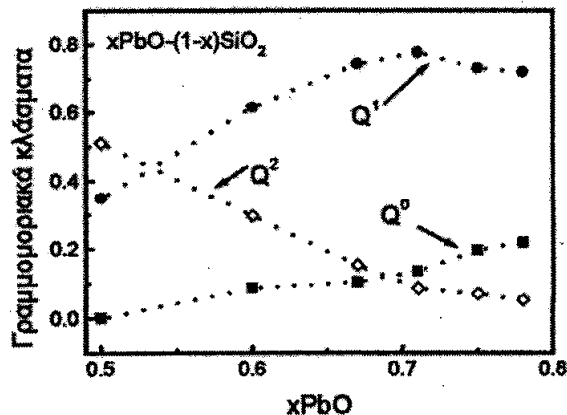
Όπως φαίνεται στα Σχήματα 1 και 2, η προσθήκη PbO στο πυριτικό πλέγμα προκαλεί σταδιακή μετατόπιση της ταινίας στους  $1000 \text{ cm}^{-1}$  σε χαμηλότερες τιμές συχνότητας, μέχρι τα  $900 \text{ cm}^{-1}$  για  $x=0.75$ . Η ταινία αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση έκτασης,  $\nu_s$ , των πυριτικών πολυέδρων  $Q^i$ , και η πτώση της συχνότητας της σχετίζεται με την αύξηση του αριθμού των τερματικών ατόμων οξυγόνου (NBO) ανά πυριτικό τετράεδρο, δηλαδή με τον σταδιακό αποπολυμερισμό του πυριτικού πλέγματος. Παρατηρούμε όμως ότι, στην περίπτωση που το PbO δρα ως τροποποιητής, στη σύσταση  $x=0.66$  θα είχαμε μόνο την παρουσία απομονωμένων τετραέδρων  $Q^0$ . Το γεγονός ότι η περιοχή υάλωσης εκτείνεται μέχρι το  $x=0.75$  δείχνει ότι μέρος του PbO δεν ενσωματώνεται στο υαλώδες πλέγμα. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από την ιδιαίτερα ισχυρή ταινία στους  $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται σε δονήσεις  $\nu_s(\text{Pb-O})$  σε τετραγωνικές ή τριγωνικές πυραμίδες. Μέρος του PbO δρα σαν τροποποιητής αφού η σκέδαση στην περιοχή  $80-110 \text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 2) αποδίδεται σε δονήσεις ατόμων Pb με μεγάλο αριθμό σύνταξης που δρουν σαν τροποποιητές.



Σχ. 3: Φάσματα συντελεστή απορρόφησης στο υπέρυθρο των υάλων

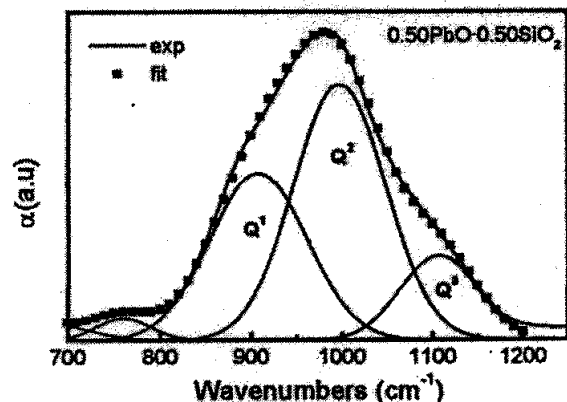
των NBO ατόμων οξυγόνου ανά πυριτικό τετράεδρο. Η ταινία περί τα 500 cm<sup>-1</sup> αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των πυριτικών μονάδων. Σημειώνεται ότι στα φάσματα για συστάσεις μεγαλύτερες του x=0.67

(ορθοπυριτική στοιχειομετρία) η κύρια ταινία παραμένει περίπου στα 900 cm<sup>-1</sup> ενώ οι ορθοπυριτικές μονάδες, Q<sup>0</sup>, παρουσιάζουν την κύρια ταινία τους περί τους 850cm<sup>-1</sup>. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την προηγούμενη παρατήρηση ότι μέρος του PbO δεν ενσωματώνεται στο υαλώδες πλέγμα. Σε αυτό συνηγορεί και η παρουσία στα φάσματα υπέρυθρου της ταινίας στα ~160 cm<sup>-1</sup> που οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις Pb-O σε τετραγωνικές ή τριγωνικές πυραμίδες.



Σχ. 5: Ανάλυση φάσματος υπέρυθρου σε συνιστώσες ταινίες τύπου Gauss.

Τα φάσματα κατοπτρικής ανακλαστικότητας υπέρυθρου αναλύθηκαν με το μετασχηματισμό Kramers-Kronig για τον υπολογισμό του συντελεστή απορρόφησης α(ν). Τα φάσματα α(ν) απεικονίζονται στο Σχήμα 3 και χαρακτηρίζονται από την παρουσία ισχυρής ταινίας στις υψηλές συχνότητες που μετατοπίζεται με την προσθήκη PbO στο πυριτικό πλέγμα από τους 1075 cm<sup>-1</sup> (x=0.33) σε χαμηλότερες τιμές συχνοτήτων, μέχρι τα 900 cm<sup>-1</sup> για x=0.78. Η ταινία αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης, ν<sub>as</sub>, των πυριτικών πολυέδρων Q<sup>1</sup>. Ειδικότερα, προηγούμενες μελέτες<sup>5</sup> έδειξαν ότι η ταινία στους 1075 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί σε μονάδες Q<sup>3</sup>, η ταινία στους 1000 cm<sup>-1</sup> σε μονάδες Q<sup>2</sup> ενώ η ταινία στους 900 cm<sup>-1</sup> σε μονάδες Q<sup>1</sup>. Επομένως, η εξέλιξη της ταινίας υψηλής συχνότητας με την αύξηση του περιεχομένου σε PbO δείχνει την προοδευτική αύξηση του αριθμού



Σχ. 4: Γραμμομοριακά κλάσματα πυριτικών τετραέδρων Q<sup>1</sup> στις υάλους xPbO-(1-x)SiO<sub>2</sub>.

Για την ποσοτικοποίηση της πλεγματικής δομής των υάλων σε γραμμομοριακά κλάσματα των δομικών μονάδων απαιτείται η ανάλυση των φασμάτων σε συνιστώσες ταινίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ανάλυσης της ταινίας υψηλών συχνοτήτων για τη σύσταση  $0.50\text{PbO}-0.50\text{SiO}_2$  φαίνεται στο Σχήμα 4. Θεωρώντας ότι ο συντελεστής απορρόφησης των πυριτικών τετραέδρων δεν παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από τη φύση τους, οι κανονικοποιημένες ολοκληρωμένες εντάσεις των ταινιών αντιπροσωπεύουν τα γραμμομοριακά κλάσματα των μονάδων στις οποίες αποδίδονται.

Με βάση αυτή την υπόθεση, τα υπολογισμένα γραμμομοριακά κλάσματα των τετραέδρων  $Q^1$  απεικονίζονται στο Σχήμα 5. Είναι φανερό ότι για  $x > 0.50$ , η προσθήκη  $\text{PbO}$  προκαλεί την προοδευτική μείωση των μονάδων  $Q^2$  προς όφελος κυρίως των μονάδων  $Q^1$ , ενώ για τις συστάσεις με  $x > 0.67$  αναπτύσσονται σταδιακά και οι πλήρως αποπολυμερισμένες μονάδες  $Q^0$ , που παραμένουν πάντως σε ποσοστά μικρότερα του 20%. Η συνδυασμένη ανάλυση των φασμάτων Raman και υπερύθρου για την πληρέστερη χαρτογράφηση της υαλώδους δομής βρίσκεται σε εξέλιξη.

#### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η δομική μελέτη μολυβδο-πυριτικών υάλων  $x\text{PbO}-(1-x)\text{SiO}_2$  έγινε με χρήση δονητικής φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου, στην περιοχή  $0.33 \leq x \leq 0.78$ . Η ανάλυση των φασμάτων έδειξε ότι με την αύξηση του περιεχομένου σε  $\text{PbO}$  αυξάνεται προοδευτικά ο αριθμός των αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου ανά πυριτικό τετράεδρο. Εντούτοις, μέρος του  $\text{PbO}$  δεν ενσωματώνεται στο υαλώδες πλέγμα αλλά δημιουργεί διακριτές δομές  $\text{Pb-O}$  σε τετραγωνικές ή τριγωνικές πυραμίδες. Το γεγονός αυτό εξηγεί άμεσα την ύπαρξη υάλων σε συστάσεις μεγαλύτερες της ορθοπυριτικής,  $x=0.66$ .

*Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε εν μέρει από το πρόγραμμα INCO της ΕΕ (project ICA3-CT-2002-10018).*

#### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. F. Fayon, C. Landron, K. Sakurai, C. Bessada and D. Massiot, J. Non-Cryst Solids 243, 39 (1999).
2. P.W. Wang and L. Zhang, J. Non-Cryst. Solids 194, 129 (1996).
3. A.M. Zahra, C.Y. Zahra and B. Piriou, J. Non-Cryst. Solids 155, 45 (1993).
4. T. Furukawa, S.A. Brawer and W.B. White, J. Mat. Sci. 13, 268 (1978).
5. B.O. Mysen, D. Virgo and C.M. Scarfe, Amer. Mineral. 65, 690 (1980).