

# $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系统玻璃的结构与性质<sup>\*</sup>

马青 王中才 王世焯

**摘要:** 本工作用大功率转靶X射线衍射仪研究铌硼酸盐玻璃结构, 根据 B·E·Warren 方程, 建立了一种计算玻璃原子径向分布函数(RDF)的解析方法。因其涉及因素少, 计算简便, 适用于多元系统玻璃结构分析。应用本方法, 已获得了 Nb-B-K 系统玻璃的比较完整的三维结构模型。

模型表明, 这种玻璃结构松散, 克分子体积比较大, 并具有较高的自激发极化率。于是铌硼酸盐玻璃的低密度、低折射率和相对高的色散, 以及较高的电导率等特殊性质的结构因素得到了证实。

## 一、前言

近年来, 关于含铌玻璃的研究, 已经引起了玻璃研究工作者的广泛注意<sup>[1-11]</sup>。我们在铌硼酸盐玻璃生成规律等研究中, 发现了 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 在很大程度上增加了此类玻璃生成能力; 同时玻璃还具有低折射率、高色散和相对低的密度等优越性质<sup>[12-16]</sup>。

为开发这类新型光学玻璃, 提供一些科学依据, 我们开展了 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 系统玻璃结构特征与其有关性质等研究。

## 二、实验

玻璃制备, 选用了分析纯化学试剂( $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )为原料, 按各种氧化物比例配制炉料。用铂坩埚(100 $\text{cm}^3$ ), 在电炉中熔制, 熔化温度1150 $^{\circ}\text{C}$ 。玻璃搅拌均匀后, 浇注到铁模内(60 $\times$ 40 $\times$ 15) $\text{mm}^3$ 成型, 送入420 $^{\circ}\text{C}$ 的退火炉内, 退火14至16小时。

衍射强度测定的样品玻璃组成为20 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ·45 $\text{B}_2\text{O}_3$ ·35 $\text{K}_2\text{O}$ 将样品玻璃研成粉末, 在平板玻璃模框内压制成(20 $\times$ 15 $\times$ 0.5) $\text{mm}^3$ 的薄片。选用的X射线衍射仪是Rigaku生产的 Rotaflex Ru-200, 输出功率为55 $\text{kV}\times$ 180 $\text{mA}$ 。

由于样品 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 含量较高, 当采用钼靶( $\text{MoK}_\alpha$ )测量时, 将产生大量的荧光, 降低了峰背比, 直接影响分析结果的可靠性。因此, 我们选用了 $\text{CuK}_\alpha$ 、Ni滤片和单色仪, 基本消除了X射线荧光对测量记录强度的影响。

## 三、数据校正

测试中用步进扫描方式记录数据, 每步时间为100秒。测定数据稳定, 不必进行平滑处理。

\* 本文已被XⅪ届国际玻璃会议录用(1986.3)。

其统计误差小于1%。

测试强度数据经如下校正：

1. 空气散射校正<sup>(2)</sup>
2. 吸收校正；
3. 偏振校正；
4. 多重散射校正。

计算结果表明， $I(2)/I(1) < 0.4\%$ 。即两级散射比小于0.4%。所以，工作中略去了多重散射校正项。

经过校正后的X射线衍射强度数据已示于图1。

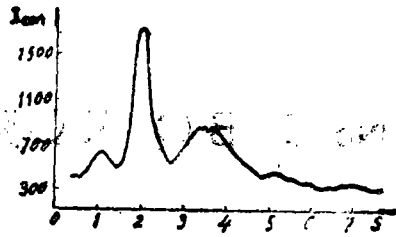


图1 强度曲线

## 四、傅里叶积分

1) 归一化处理，按文献<sup>(3)</sup>进行了衍射强度数据的归一化处理。

2) 径向分布函数分析(RDF)。

众所周知，RDF被定义为：

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2\gamma}{\pi} \int_0^{S_m} S \cdot i(S) \cdot \sin(\gamma \cdot S) \exp(-\alpha^2 \cdot S^2) dS \quad (1)$$

这种分析，对于多原子系统不能分辨出不同粒子。所以(1)式中的平均原子密度( $\rho_0$ )应以平均电子密度( $\rho_e$ )代之。并且，可以推导出：

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_e \cdot \sum Z_i + \frac{2\gamma}{\pi} \int_0^{S_m} S \cdot i(S) \cdot \sin(\gamma \cdot S) \cdot \exp(-\alpha^2 \cdot S^2) dS \quad (2)$$

式中： $\rho_e = \rho_0' \cdot \sum Z_i$ ； $\rho_0'$ 等于单位体积中的基元数（根据样品的组成式约简到某组成单

元）， $\rho_0' = d \cdot N_0 / \sum m_i \cdot 10^{24}$ ， $d$ 是被测样品密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )， $N_0$ 是阿佛伽德罗常数， $m_i$ 是原子量。

依据收敛因子 $\alpha$ 的取值，反复调整归一化因子 $\beta_0$ 的初值，最后确定的收敛因子 $\alpha = 0.00891$ ，归一化常数 $\beta = 0.15389$ 。其值在付氏积分中，所能引起的误差已降至到最小。图2和图3分别是实验获得的总干涉函数 $S \cdot i(S) \exp(-\alpha^2 \cdot S^2)$ 及其径向分布函数(RDF)。

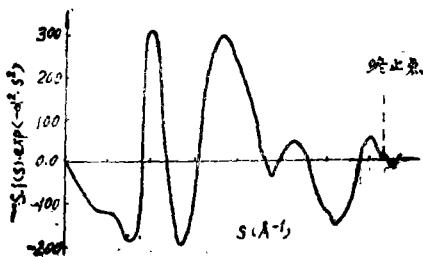


图2 干涉函数曲线

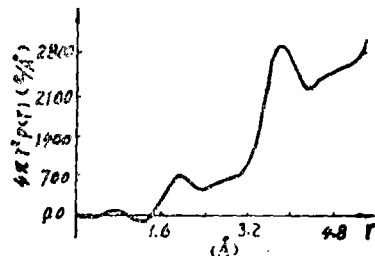


图3 获得的RDF曲线

## 五、结构计算

### 1. 数学模式

事实上，方程式(2)的左端等于：

$$4\pi r^2 \rho(\gamma) = \frac{2}{\pi} \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \gamma \cdot P_{ij}(\gamma) \quad (3)$$

式中： $j$ 标记中心原子的种类； $i$ 标记以 $j$ 为中心的球壳内各级近邻原子； $N_{ij}$ 标记以 $j$ 原子为中心，相距 $r_{ij}$ 处的 $i$ 原子的数目，即 $j$ 原子的配位数，而 $P_{ij}(\gamma)$ 称为原子配对函数：

$$P_{ij}(\gamma) = \frac{1}{2} \int_0^{S_m} \frac{f_i f_j}{g^2(s)} \cdot \exp(-a^2 \cdot S^2) \cos(S \cdot X) dX \quad (4)$$

其中： $X = \gamma - r_{ij}$ ，配对函数是以 $r_{ij}$ 为对称的函数； $f_i$ 和 $f_j$ 分别为 $i$ 类和 $j$ 类原子的散射因子； $g^2(s)$ 称为锐度因子。

### 2. 赝晶体

就我们所知，获得玻璃的某些结构信息，一般是借助（对照）晶体结构，尤其是多元组成的玻璃。这里给出了一个原始结构模型，称其为赝晶体结构。

A. Reinen & F. Hotzberg<sup>[9]</sup>曾指出 $Nb_2O_6$ 晶体结构是由铌氧八面体构成的。其晶胞参数为： $a = 0.39nm$ ， $C = 2.543nm$ ， $a = b$ 。 $a$ 和 $b$ 是NB—NB和O—O对等之间的最近间距。

S. Anderson<sup>[10]</sup>研究 $B_2O_3$ 玻璃红外光谱时，根据B·E·Warren的结构研究结果<sup>[11]</sup>，从光谱中已分离出 $(BO_3)$ 和 $(BO_4)$ 的吸收带。他指出峰值位于 $1400$ 、 $1200$ 和 $780cm^{-1}$ 的吸收带及其峰值位于 $1115$ 、 $1030$ 、 $930cm^{-1}$ 和 $740cm^{-1}$ 等弱吸收带，分别与 $(BO_3)$ 和 $(BO_4)$ 本征振动相关。而位于 $1370cm^{-1}$ 的吸收带为其B—O—B键的振动吸收峰。

图4给出的是 $20Nb_2O_5 \cdot 45B_2O_3 \cdot 35K_2O$ 玻璃的红外光谱，在其吸收峰系列中，可以分别找出与 $(BO_3)$ 和 $(BO_4)$ 相关的每种化学键的吸收带。于是，可以认为 $(BO_3)$ 和 $(BO_4)$ 两种多面体在玻璃结构中是共存的。然而，在获得RDF曲线中位于 $0.2nm$ 和 $0.385nm$ 处，呈现出的两个尖锐峰，则分别相当于 $Nb_2O_6$ 晶胞的Nb—O键键长和参数 $a$ （Nb—Nb原子对间距或两个等价氧的最近距离）。这就充分证实了 $(NbO_6)$ 八面体也是玻璃结构基本单元之一。即网络生成体基元。

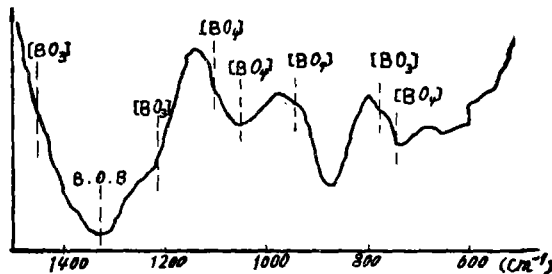


图4 玻璃红外光谱

计算结果表明, 初始结构(晶体构造)的选择, 对RDF的计算结果影响很大。计算中, 如果不考虑钛铁矿型结构( $4[\text{NbO}_6]$ )的存在, 则计算结果与实验得出的径向分布函数(RDF)相差甚大。反之, 则两者在它们的峰值处的符合程度将大大的增加。最后, 确定了以变形的钛铁矿结构与 $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 相连接的,  $\text{K}^+$ 离子填充其空间的赝晶体初始结构模型。

### 3. 边界影响的修正

这里采用了G·Nason给出的修正方法<sup>[12]</sup>, 对半径为0.679nm的球空间进行了修正。

### 4. 计算过程

因为, 从实验获得的RDF中提取的结构信息与其固定的原子含量及其对X射线散射能力有关。所以, 按方程(3)式的右端和赝晶体模型, 一般可获得详尽的计算过程。下面仅是(3)式的基本计算过程, 更多的细节已略去。

(1)以模型中任一个原子为中心, 得出全部有关于这些中心原子的各级近邻原子数及其相应间距。

(2)将(3)式右端对*i, j*分别展开, 则必有 $P_{ij}(\gamma)$ 和 $P_{ji}(\gamma)$ 项。由(4)式可知, 配对函数与标记方式无关, 所以 $P_{ij}(\gamma) = P_{ji}(\gamma)$ 。故展开式中必然有 $(N_{ij} + N_{ji}) \cdot P_{ij}(\gamma) / r_{ij}$ 项。其中,  $N_{ij}$ 和 $N_{ji}$ 一般不相等。该项应为:

$$(x_i \cdot N_{ij} + x_j \cdot N_{ji}) \cdot P_{ij}(\gamma) / r_{ij} = \dots \quad (5)$$

式中,  $x_i, x_j$ 是权重因子(不一定等于原子分数), 它们分别等于某原子的原子分数与一个比例因子( $P$ )的乘积:

$$P = \frac{\text{计算模型中具有 } r_{ij} \text{ 间距的该种原子之个数}}{\text{计算模型中所有的该种原子之个数}} \quad (6)$$

此时的 $N_{ij}, N_{ji}$ 分别是经过边界修正的近邻原子数。

(3)对(5)式加和, 即得到计算的RDF。其 $r_{ij}$ 允许有一个很小的伸缩。我们取  $\pm 0.005 \text{ nm}$ 。

(4)重复以上过程, 直至与实验的RDF曲线相符。但是两者完全重合, 也仅是真实结

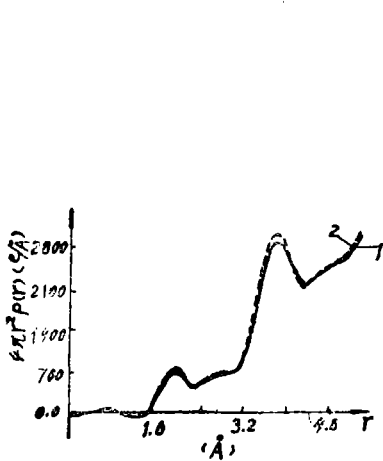


图5 两种RDF曲线的差异  
1—实验 2—计算

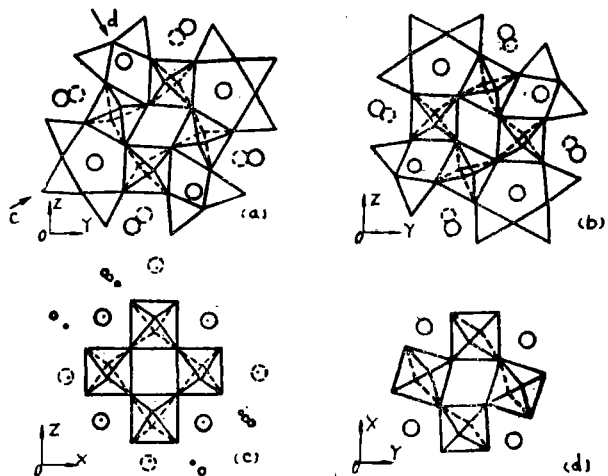


图6 玻璃结构的侧面模型图

构的平均效果。

### 5. 结果与模型

结构计算与实验获得的两种RDF曲线间的差异已示于图5。很理想，它们的均方误差小于0.05。

图6给出的四个示意图是确定的玻璃结构模型。按座标方向衔接四部分，则可呈现出其玻璃的三维空间结构模型。

从模型可知 $Nb^{5+}$ 为六个氧原子所配位 $[NbO_6]$ ， $Nb-O$ 键键长等于 $0.197 \pm 0.005nm$ ， $Nb-Nb$ 原子对间距等于 $0.388 \pm 0.005nm$ ， $Nb-O-Nb$ 键的平均键角为 $160^\circ$ 。依此模型，我们可以清楚了解到玻璃总体结构的构造特征。铌硼酸盐玻璃结构存在着大量的空洞，在几个埃范围内存在着不均匀性，某些区域还有层状构造。因此，玻璃的克分子体积大、极化率高，是属于松散结构。

## 六、玻璃性质

### 1、 $20Nb_2O_5-45B_2O_3-35K_2O$ 玻璃

玻璃光学性质为6843/3083，密度等于 $2.964 g/cm^3$ 。线膨胀系数 $\alpha_{0-500} = 137 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。实验结果证明，这种玻璃与其他光学性质相同或接近的玻璃相比，密度低、 $\alpha$ 值大、平均色散也高。这些性质均与玻璃结构构造松散特征相关。

### 2、 $Nb_2O_5-B_2O_3-K_2O$ 系统玻璃

测定用样品玻璃的组成，已列在表1中。实验指出，该系玻璃随 $Nb_2O_5$ 含量增加，玻璃生成能力和稳定性，开始逐渐增强而后又有所减弱。其转折区在 $Nb_2O_5 = 20mol\%$ 左右，该系玻璃随 $Nb_2O_5$ 含量增加，其玻璃密度和折射率呈递增关系，而阿贝数呈递减关系。它们的实测数值变化规律已分别示于图7、图8和图9中。

表1 样品组成

(mol)	$Nb_2O_5$	$B_2O_3$	$K_2O$
I 0	10	55	35
II 0	15	50	35
III 0	20	45	35
IV 0	25	40	35



图7 密度

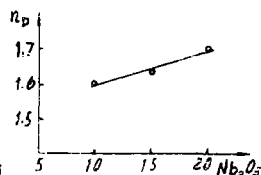


图8 折射率

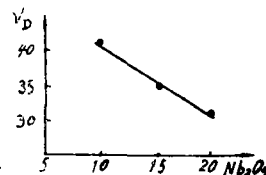


图9 阿贝数

此外，实验中还发现有些组成玻璃具有良好的导电性质。

## 七、结 论

1. 建立了用赝晶结构模型解析RDF的一种方法。并且成功地证明这种方法涉及因素少，对于多元组成玻璃系统的RDF分析比较适用；

2. 该系玻璃结构松散, 克分子体积比较大, 因而决定了其密度和折射率均具有比较低的数值;
3. 该系玻璃具有较高的电导率。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] I. Yasui, E. Ohta, H. Hasegawa et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 52, 283—293.
- [ 2 ] M. N. Bobkova, E. G. Rachkovskaya, X III ICG, Hamburg, 1983, 128.
- [ 3 ] G. T. Petrovskii, Z. N. Shcheglova and I. V. Evlusheko, *The Soviet J. Glass Phys. and Chem. Engl.*, 1979, 5(5), 536—543.
- [ 4 ] 王中才, 隋秉凯, 尹英吉等, *硅酸盐通报* 1984, 3(2), 1.
- [ 5 ] 王中才, 金阳, 王世焯等, *«光学机械»* 1985, 5, 25.
- [ 6 ] 王中才, 隋秉凯, 王世焯等, *硅酸盐学报*, 1985, 13, 2, 168.
- [ 7 ] H. R. Klug, "X-ray diffraction procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd Edition, New-York, London, 1974.
- [ 8 ] Birmingham, England, "Internal tal for X-ray Crystal", 1974, IV.
- [ 9 ] A. Reisman, F. Holtzberg, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Structure and Physical Properties", *High Temperature Oxides*, Academic, part II, 217.
- [ 10 ] S. Anderson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1950, 33, 370.
- [ 11 ] B. E. Warren, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1936, 2(8), 287.
- [ 12 ] G. Nason, *Nature, Lond.*, 1968, 217, 733.

## The Structure and Properties of Glasses in the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O System

Ma Qing      Wang Zhongcai      Wang Shizhuo

#### Abstract

The structure of nioboborate glass was studied with a high power rotating anode type CuK $\alpha$  X-ray diffractometer. Based on the warren equation, a new way resolving the redical distribution function was established. It was comparatively simple, especially for the analysis of RDF of polycomponent glass system because it was concerned with fewer factors.

Using this way the structure model of nioboborate glass was obtained. A loose construction is the feature of these glasses. That is to say the valume of structure unit in the glass is sufficiently large, there exist a great number of wider hollows in the structure. This is the reason why the nioboborate glass has high dispersion and comparatively low density. Besides this, some glasses in the system also have high conductance.