

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{NaPO}_3\text{-Al(PO}_3)_3$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ РЕЛЕЕВСКОГО И МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Фосфатные стекла являются перспективными материалами для создания телекоммуникационных систем, работающих в средней инфракрасной области излучения. Например, для создания формирующих и передающих оптических систем, а также систем обработки информации, которые не теряют работоспособности при большой плотности энергии излучения. Использование фосфатных стекол вместо традиционных силикатных стекол в оптических линиях связи позволит увеличить как скорость передачи данных, так и максимально допустимую длину оптоволокон.

Одним из главных вопросов при исследованиях стекол является вопрос об их микронеоднородном строении. Микронеоднородность стекол приводит к различию показателя преломления соседних микрообъемов (флуктуациям показателя преломления) и, как следствие, – к рассеянию света при условии, что размеры данных микрообъемов сравнимы с длиной волны света. Флуктуации показателя преломления можно разделить на флуктуации анизотропии, вносящие поляризующий эффект в рассеяние, флуктуации концентрации и плотности. Кинетика возникновения и рассасывания флуктуаций плотности в стекле определяется тремя процессами: распространением фононов, теплопроводностью и структурной релаксацией [1]. Оценка потерь, связанных с рассеянием света, проводится из спектров Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния с помощью отношения Ландау-Плачека:  $R=I_0/(2I_{MB})$ , где  $I_0$  и  $I_{MB}$  – интенсивности центральной и мандельштам-бриллюэновской компонент спектра. Вклад в центральную составляющую вносят флуктуации всех видов. Исключение составляют флуктуации плотности, вызванные существованием фононов, которые проявляются в спектре рассеяния в виде двух пар

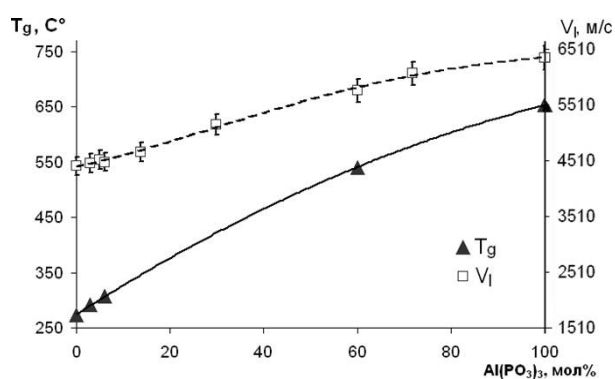
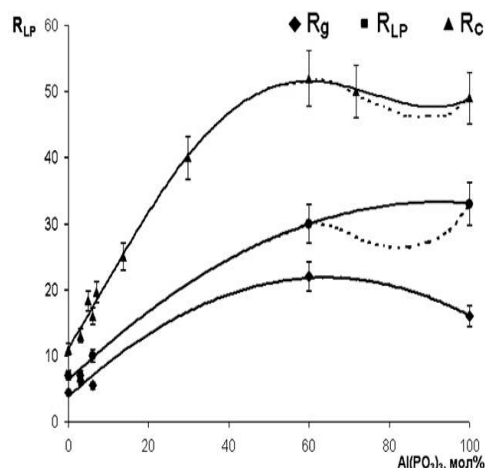


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования и продольной скорости ультразвуковых волн от состава для систем  $\text{NaPO}_3\text{-Al(PO}_3)_3$

ры стеклования при увеличении концентрации  $\text{Al(PO}_3)_3$  (рис. 1). С увеличением содержания ионов Al возрастает специфическая роль направленных сеткообразующих ковалентных связей Al-O и, соответственно, средняя сила связи между частицами. Упругие свойства стекол, в

сателлитов (мандельштам-бриллюэновские компоненты) с частотами, симметрично расположенными по обе стороны от частоты падающего излучения [1].

Структура метафосфата натрия и метафосфата алюминия существенно отличаются. Ионы натрия разрывают мостиковые связи между фосфоркислородными тетраэдрами, образуя ионные связи с кислородом, и «разрыхляют» структуру. Алюминий, напротив, обладая большой силой поля, увеличивает связанность структуры, поскольку образует прочные донорно-акцепторные связи с кислородом, что подтверждается ростом температу



том числе скорость ультразвука, в основном определяется средней силой связи между частицами.

Следствием этого является рост продольной скорости ультразвука при увеличении концентрации  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 1).

При увеличении концентрации  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  отношение Ландау-Плачека  $R_{LP}$ , а также вклады флуктуаций плотности  $R_p$  и концентрации  $R_C$  растут (рис. 2), а значит, микронеоднородность стекла увеличивается. По всей видимости, при увеличении температуры синтеза вероятность процессов диспропорционирования увеличивается. В расплаве образуются ультра-, пиро- и ортофосфатные группировки, что не может не приводить к росту микронеоднородности образующегося при охлаждении стекла и, как следствие, к увеличению значения отношения Ландау-

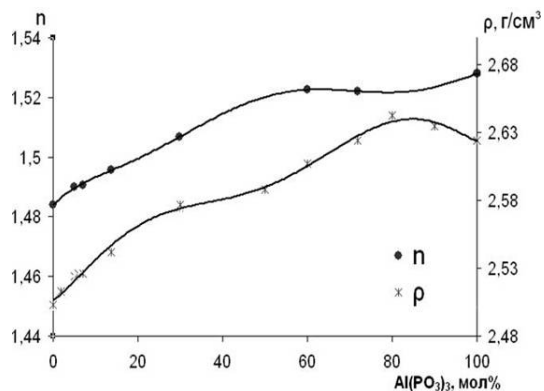


Рис.3. Зависимость показателя преломления и плотности от состава для стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ .

Плачека. Показатель преломления в диапазоне от 60 до 85 мол.%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  меняется незначительно (рис.3), поэтому вклад флуктуаций концентрации в рассеяние должен быть мал, поскольку близость среднего показателя преломления флуктуаций и матрицы стекла “маскирует” микронеоднородности. Пунктиром на рис. 2 качественно показан предполагаемый ход зависимости  $R_{LP}$  и  $R_C$ . Возрастание плотности при увеличении концентрации  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  закономерно, поскольку ион Al имеет большую массу (26,99 а.е.м.) и меньший радиус (1,18 Å) по сравнению с ионом Na (22,99 а.е.м. и 1,54 Å). Кроме того, как было отмечено выше, изменение структуры сопровождается увеличением плотности упаковки. Именно увеличение плотности упаковки и числа электронов у ионов модификатора приводит к росту показателя преломления в ряду  $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 3). Уменьшение плотности в диапазоне от 80 до 100 мол.%  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  сопровождается ростом показателя преломления. Судя по всему, вследствие активизации процессов диспропорционирования в данной области составов, возникают отличные от метафосфатов структурные образования, что приводит к уменьшению связанности структуры и плотности упаковки. Показатель преломления в матрицах фосфатных стекол в основном определяется поляризуемостью кислорода координационной сферы фосфора (немостикового атома кислорода) [2]. Поскольку структура становится менее связанной, число немостиковых атомов кислорода увеличивается, и, как следствие, показатель преломления возрастает.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Г.О.Карапетян, Л.В.Максимов. Физ. и хим. стекла, 1989, т.15, №3, с.345-365.
2. M.Goldstein, T.H.Davies. Journal of the American Ceramic Society, vol.38, No.7, 1955.

Рис.2. Зависимость отношения Ландау-Плачека от состава для стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ .