

高铁硅酸盐玻璃体系的穆斯堡尔研究

夏元复 刘荣川 王述新¹⁾

(南京大学物理系)

许超 潘素瑛 程一兵

(武汉建材学院)

1983年3月14日

提 要

通过穆斯堡尔谱学研究 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系, 由穆斯堡尔参数分析其中铁离子的状态, 得到铁在这些玻璃中基本状态的大致模型。

一、引 言

虽然用X射线衍射技术可以很好地确定晶体中离子的配位状态, 但这种技术不能用于玻璃态。也正因为如此, 玻璃中铁的状态至今尚是不够清楚的。但是, 在实用上, 玻璃中铁的结构特点又十分重要, 关于这方面, 通过穆斯堡尔谱学可以得到有用的信息。

用穆斯堡尔效应研究玻璃态物质是1961年由Pollack等人开始的^[1], 当时他们研究的是熔融石英和派勒克司玻璃。此后, Kurkjian等人对含铁玻璃作了广泛的研究^[2]。在硅酸盐化合物中, 铁离子有两种配位状态: 四面体配位和八面体配位^[3]。玻璃是一种近程有序、远程无序的无定形态物质。对一般玻璃来说, 同一种配位态的阳离子与氧离子之间, 不象晶体中那样具有确定的空间构形和键长, 即使具有相同配位数的铁离子, 其周围环境也可能不尽一样。因此, 玻璃中同一配位状态铁离子的穆斯堡尔参数, 不可能象晶体中那样具有确定值, 而应该呈一定的涨落分布。

近年来发现, 高铁玻璃具有某些特殊功用, 例如能有效地吸收太阳能并蓄热, 产生电开关特性, 制造磁头部件, 用于处理核废料等, 因此日益受到重视。

二、实 验

玻璃样品通过将化学试剂 Na_2CO_3 , NaNO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 等混合 (比例见表1), 在中性气氛的电炉中熔融 (熔化温度为1350—1450℃), 在熔化温度中保温两个小时, 然后将玻璃液倒在钢板上, 于空气中淬冷, 并随之送入540℃马弗炉中, 断电, 自然冷却至室温。

1) 现在南京邮电学院工作。

表 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃体系化学组分和穆斯堡尔参数

样品编号	化学组份 (mol%)				同质异能移 (mm/s)			四极分裂 (mm/s)			谱线宽度 (mm/s)			状态百分数(%)		
	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2	B_2O_3	Fe^{2+}	Fe_t^{3+}	Fe_o^{3+}	Fe^{2+}	Fe_t^{3+}	Fe_o^{3+}	Fe^{2+}	Fe_t^{3+}	Fe_o^{3+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}_t^{3+}$	Fe_t^{3+}	Fe_o^{3+}
202	20	2	78	0	1.05	0.29	0.23	1.89	1.25	0.68	0.56	0.93	0.53	16.6	65.2	34.8
203	20	4	76	0	1.05	0.28	0.26	1.89	1.06	0.69	0.70	0.64	0.53	16.1	56.0	44.0
204	20	6	74	0	1.08	0.28	0.26	1.86	1.10	0.67	0.55	0.50	0.45	12.4	51.5	48.5
206	20	10	77	0	1.07	0.26	0.25	1.90	1.10	0.68	0.58	0.42	0.39	15.1	49.7	50.3
208	20	14	66	0	1.04	0.24	0.23	1.88	1.11	0.68	0.67	0.42	0.37	16.9	53.0	47.0
J12 (203)	20	4	76	0	1.05	0.28	0.26	1.89	1.06	0.69	0.70	0.64	0.53	16.3	56.0	44.0
J14	20	4	72	4	1.04	0.28	0.25	1.88	1.10	0.72	0.70	0.63	0.52	15.0	55.2	44.8
J17	20	4	66	10	1.04	0.27	0.24	1.92	1.14	0.71	0.67	0.57	0.51	20.3	53.3	46.7
J20	20	4	60	16	0.99	0.26	0.24	1.95	1.15	0.73	0.74	0.57	0.52	16.9	53.2	46.8
J22	20	4	56	20	0.98	0.25	0.23	1.95	1.15	0.73	0.76	0.60	0.50	18.5	54.8	45.2
K23 (203)	20	10	70	0	1.07	0.26	0.25	1.90	1.10	0.68	0.58	0.42	0.39	15.1	49.7	50.3
K25	20	10	66	4	1.07	0.25	0.24	1.89	1.12	0.69	0.56	0.43	0.39	7.7	51.3	48.7
K28	20	10	60	10	1.04	0.25	0.24	1.88	1.15	0.70	0.66	0.45	0.39	13.6	52.7	47.3
K31	20	10	54	16	1.05	0.25	0.24	1.93	1.16	0.71	0.70	0.44	0.40	14.8	52.0	48.0
K33	20	10	50	20	1.04	0.25	0.24	1.94	1.17	0.72	0.70	0.45	0.41	15.6	52.0	48.0

注 1) 同质异能移为相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 而言。

2) Fe_t^{3+} 指四面体位置 Fe^{3+} , Fe_o^{3+} 指八面体位置 Fe^{3+} 。

3) 同质异能移、四极分裂及谱线宽度误差为 $\pm 0.02 \text{ mm/s}$ 。

由于在样品组成中配有 NaNO_3 , 能保证一定氧化气氛, 不致使 Fe^{3+} 过多地还原为 Fe^{2+} 。采用片状玻璃作为样品, 以防止氧化的影响。

用一台 PH-801 型等加速穆斯堡尔谱仪在室温下测量样品的穆斯堡尔谱。穆斯堡尔源约为 25 mCi 的 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$, 探测器用 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 闪烁计数器。采用工作于多定标方式的 256 道脉冲分析器。用 $25 \mu\text{m}$ 厚高纯度 $\alpha\text{-Fe}$ 箔来校正谱仪速度。

所得典型穆斯堡尔谱示于图 1。参数见表 1, 其中第一组为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, Fe_2O_3 含量递增并相应 SiO_2 含量递减; 第二组为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, Fe_2O_3 保持 4 mol%, 而 B_2O_3 含量递增并相应 SiO_2 含量递减; 第三组与第二组不同的仅是 Fe_2O_3 保持 10 mol% 不变。谱的每道计数约为 5×10^5 。所有谱线都可以分解为三组各自等高等宽的洛伦兹双线。其中两组来自 Fe^{3+} , 分别为四面体位置上的 Fe_t^{3+} 及八面体位置上的 Fe_o^{3+} , 而另一组来自 Fe^{2+} 。各组分的穆斯堡尔参数

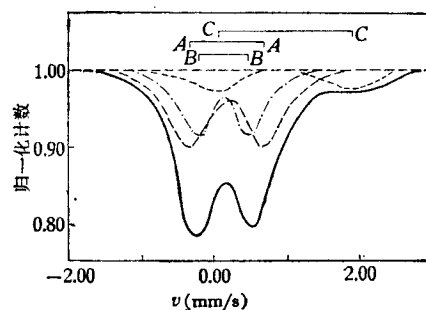


图 1 表 1 所列玻璃体系的典型穆斯堡尔谱及其拟合结果

A— Fe_t^{3+} ; B— Fe_o^{3+} ; C— Fe^{2+}

由计算机通过最小二乘法拟合得到.

三、讨 论

同质异能移主要取决于铁的氧化态,但与配位负离子的性质及其共价程度也有关系.

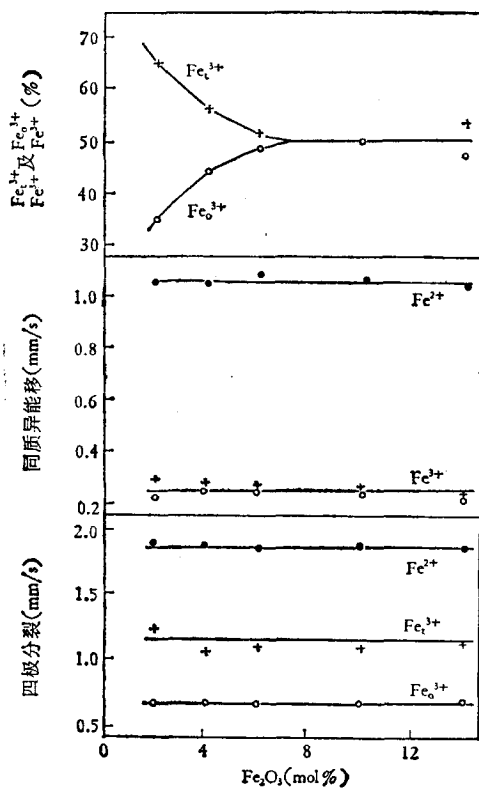


图2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系的 $\text{Fe}_t^{3+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}_o^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ 百分数, Fe^{2+} , Fe^{3+} 的同质异能移, 以及 Fe^{2+} , Fe^{3+} 的四极分裂与 Fe_2O_3 含量的关系

对于四面体配位和八面体配位的 Fe^{3+} , 如果是晶体材料, 前者同质异能移约为 0.20—0.42 mm/s, 后者约为 0.39—0.52 mm/s (均相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 而言)^[5]. 但是, 在我们的玻璃样品中, 在实验误差范围 (± 0.02 mm/s) 内, 两个 Fe^{3+} 组分的同质异能移相等. 所观察到的 Fe^{3+} 谱线宽度为 0.37—0.93 mm/s 范围内, 为非晶材料的典型宽度. 宽度越大表示铁离子周围近邻涨落分布越宽.

Fe^{2+} 的四极分裂较大, 如 Kurkjian 所指出的^[4], 由于半满壳层电子外多一个电子, 引起轴对称和斜方对称畸变. 对于晶体材料, Fe^{3+} 四面体位置的四极分裂为 0.4—0.8 mm/s, 八面体位置为 0.1—0.4 mm/s, 因为四面体位置对称性小于八面体位置. 而非晶玻璃的四极分裂都要相应增大, 前者为 0.6—1.5 mm/s, 后者为 0.3—0.9 mm/s. 可以认为这是由于配位多面体的对称性受到较大畸变而引起的. 因此, 可以通过四极分裂来作为 Fe^{3+} 这两个位置的区分标准. 作者认为, 对于区分不同价态的铁离子, 同质异能移的差别更为明显; 而对于区分不同配位态铁离子,

四极分裂的差别更为明显. 因此, 在同质异能移差别很小时, 我们可以根据四极分裂来区分 Fe^{3+} 的这两个位置^[5]. 由图 2 可见, 在 Fe_2O_3 含量低时, 随着含量增加, 八面体 Fe_o^{3+} 位置相对比例增加, 而四面体 Fe_t^{3+} 位置相对比例减小.

对于硅玻璃中的 Fe^{2+} 配位, 有些人认为是六配位^[5], 而也有些人认为是四配位^[6], 还有一些人认为二者兼有^[7]. 但是, 上述论文中所涉及的体系组分不同. 因此, 很可能铁的配位数随组分关系很大^[8].

在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中, B_2O_3 含量的变化基本上对 Fe^{3+} 的配位状态没有影响(表 1). 但是, 当 B_2O_3 含量增加时, 四极分裂增大(见图 3), 表明随着 B_2O_3 的加入增加了配位多面体的不对称性. 可以理解为, B^{3+} 由 $[\text{BO}_4]$ 四面体变成 $[\text{BO}_3]$ 三角体后, 由于阳离子引起的电场强度和极化能力不一样, 所以铁核周围的不对称性增加.

图 4 表示 Fe^{2+} 的洛伦兹线宽. 如果铁离子处于晶体中, 电场梯度 EFG 是确定量, 从

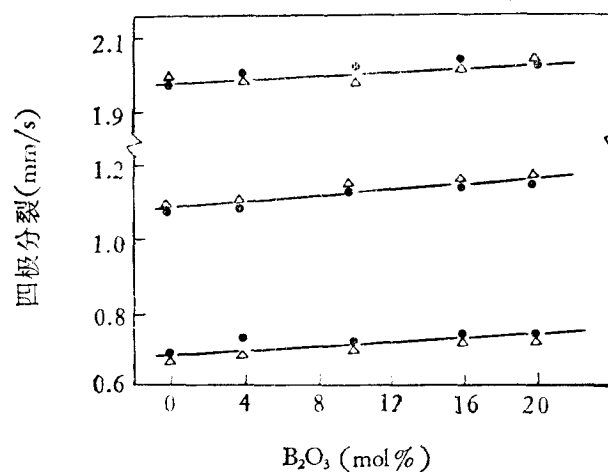


图3 “●”来自 4 mol% Fe_2O_3 体系, “△”来自 10 mol% Fe_2O_3 体系

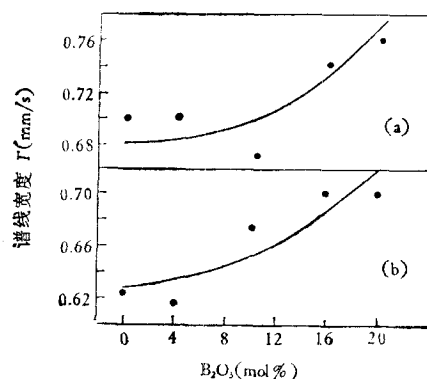


图4 在含硼高铁硅酸盐玻璃 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 体系中 Fe^{2+} 谱线宽度随 B_2O_3 含量的变化 (a) Fe_2O_3 为 4 mol%; (b) Fe_2O_3 为 10 mol%

而四极分裂也是定值,洛伦兹线就较为尖锐。而当铁离子处于非晶固体中,各个铁离子间没有完全相同的周围环境,因此造成四极分裂 ΔE_Q 也有一定的涨落分布,即谱线增宽。实际上,非晶材料的穆斯堡尔参数和拟合程序有很大的关系,而严格说来,它不应该用分立的洛伦兹线来拟合,而应该引入一个洛伦兹分布函数以更好地拟合,也就是说,穆斯堡尔参数有一个连续分布。对于 Fe^{2+} , 谱线增宽的影响要超过 Fe^{3+} , 其中还要加上它们在玻璃中有较大的扩散系数的影响^[9]。

四、结 论

穆斯堡尔谱学可用于确定玻璃中 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 的百分数,以及 Fe^{3+} 中的四面体位置和八面体位置。在上述研究中证明,铁在玻璃中能以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形式同时存在,而且 Fe^{3+} 离子与氧离子都可具有四配位和六配位两种形式。两种配位数所占相对比例随 Fe_2O_3 含量不同而有较大变化,而当 Fe_2O_3 一定时,加入 B_2O_3 的多少对 Fe^{3+} 离子配位状态的相对比例影响很小。

参 考 文 献

- [1] H. Pollack *et al.*, Proc. 2nd Int. Conf. on the Mössbauer Effect (Saclay, 1961), (Eds., D. M. Compton and A. H. Schoen), Wiley, N. Y., (1962), p. 298.
- [2] C. R. Kurkjian and D. N. E. Buchanan, *Phys. Chem. Glasses*, 5(1964), 63; C. R. Kurkjian and E. A. Sigety, 7th Intern. Congr. Glass, Brussels, (1964), p. 39—1; A. R. Beljusein *et al.*, *Soviet Phys. (Solid State)*, 7(1965), 1163.
- [3] C. R. Kurkjian and E. A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses*, 9(1968), 73.
- [4] C. R. Kurkjian, *J. Non-Crystalline Solids*, 3(1970), 157.
- [5] R. A. Levy, C. H. P. Lupis, P. A. Flinn, *Phys. Chem. Glasses*, 17(1976), 94.
- [6] S. K. Arif, Proc. Int Conf. on Mössbauer Spec., vol. 1(1977), p. 241.
- [7] N. Iwamoto *et al.*, *J. de Physique* 40(1979), C2-151.
- [8] E. de Grave *et al.*, *J. de Physique*, 41(1980), C1-269.
- [9] K. S. Singwi and A. Sjölander, *Phys. Rev.*, 120(1960), 1093.

A MÖSSBAUER INVESTIGATION OF THE IRON-SODIUM-SILICATE GLASS SYSTEMS

XIA YUAN-FU LIU RONG-CHUAN WANG SHU-XIN
(Department of Physics, Nanjing University)

XU CHAO PAN SHU-YING CHENG YI-BING
(Wuhan College of Building Materials)

ABSTRACT

Mössbauer absorption measurements have been made at room temperature on ^{57}Fe in $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ systems. The states of the ferrous and ferric ions have been studied on the basis of Mössbauer parameters. A basic model of the iron in these glass systems is then proposed.