

Přehledný referát

STUDIUM STRUKTURY SKEL METO DOU RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

LADISLAV KOUDELKA, MIOSLAV PISÁRČIK*

Katedra obecné a anorganické chemie, VŠCHT, 532 10 Pardubice *) Ústav anorganickej chémie,
CCHV SAV, 842 36 Bratislava

1. ÚVOD

Ramanův jev, objevený C. V. Ramanem v roce 1928, spočívá na nepružném rozptylu světelného záření při interakci s vibrujícími molekulami. Frekvence záření vzniklého Ramanovým rozptylem jsou posunuty vůči frekvenci dopadajícího záření o hodnotu odpovídající frekvenci normálních vibrací molekul. Z tohoto důvodu poskytuje Ramanova spektroskopie informace o vibračních vlastnostech molekulových celků, které jsou doplňkem informací poskytovaných infračervenou spektroskopí [1, 2]. Ramanův jev je ovšem relativně slabý a poměr intenzity určitého Ramanova pásu vůči intenzitě dopadajícího záření je obecně menší než 10^{-6} . Problémy s detekcí slabého signálu Ramanova záření omezovaly aplikaci tohoto jevu do let 1960—1970.

Rozvoj experimentální techniky před dvaceti lety umožnil zlepšit citlivost Ramanových spektrometrů. Byla to jednak aplikace laserů pro excitaci Ramanových spekter, protože lasery představují intenzívní zdroj monochromatického záření. Dále to byl vývoj nových fotonásobičových detektorů charakterizovaných vysokou citlivostí a nízkým šumem a v neposlední řadě kombinace nových vlnově disperzních spektrometrů s holografickými mřížkami, které mají větší schopnost oddělit slabé Ramanovy pásy od intenzivního Rayleighova záření.

Důsledkem tohoto vývoje byl růst prací věnovaných aplikaci Ramanovy spektroskopie na různé druhy látek. Cílem tohoto článku je podat přehled o aplikaci Ramanovy spektroskopie ke studiu skel a seznámit s interpretací Ramanových spekter u některých druhů oxidických a chalkogenidových skel.

2. APLIKACE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE KE STUDIU SKEL

Převážná většina aplikací Ramanovy spektroskopie ke studiu skel je zaměřena na výzkum jejich struktury. Prvé práce o Ramanových spektrech jednoduchých křemičitanových skel se objevily již koncem dvacátých let po objevu Ramanova jevu [3] a pokračovaly až do současnosti.

Těžiště prací věnovaných studiu Ramanových spekter skel se zabývá aplikací této metody ke studiu struktury skel, ale v posledních letech se objevily též práce využívající Ramanovu spektroskopie ke studiu procesů probíhajících při tavení, popř. čeréní skla [4, 5]. Jinou zajímavou oblastí využití Ramanovy spektroskopie ke studiu skelných materiálů je aplikace této metody ke studiu rozdělení příměsí v preformách používaných pro tažení světloodvodných vláken [6] i ve vláknech samotných při použití Ramanovy mikrosondy, která má stopu světelného paprsku o průměru

2 μm [7]. Výsledky získané touto metodou na vláknech dotovaných germaniem a fosforem se dobře shodovaly s výsledky získanými elektronovou mikrosondou a navíc Ramanova spektroskopie umožnila sledovat koncentrační profil fluoru ve slabých vláknech, který není možno elektronovou mikrosondou určit.

Ramanova spektroskopie spolu s infračervenou spektroskopíí jsou významnými metodami k určování struktury molekul a krystalů, ale jejich aplikace ke studiu struktury skel nedosáhla takového významu. Příčinou této skutečnosti je jednak stále neúplná znalost detailní struktury většiny skelných a amorfních látek [8] a dále neexistence jednoduché teorie, popisující vztah mezi strukturou skel a výběrovými pravidly [9].

3. INTERPRETACE RAMANOVÝCH SPEKTER SKEL

V krystalických látkách, kde existuje uspořádání dalekého dosahu, je aktivita mřížkových vibrací v infračerveném a Ramanově spektru určována výběrovými pravidly. Při přechodu od krystalické k amorfní fázi se stávají všechny charakteristické vibrace aktivními, protože v důsledku neuspořádanosti těchto systémů jsou porušena výběrová pravidla [10]. Lze proto očekávat, že vibrační spektra budou odrážet charakteristické rysy jak struktury jednofonové hustoty stavů (pocházejících od uspořádání na dlouhu vzdálenost), tak vlivy maticových prvků (určované lokálním uspořádáním).

Vibrační mody přispívající k celkové hustotě vibračních stavů mohou být kvalitativně rozděleny do tří skupin: (1) nízkofrekvenční akustické mody, (2) středněfrekvenční deformační mody a (3) vysokofrekvenční valenční mody. Posledně jmenované mody poskytují u skel nejvíce informací. Frekvence těchto modů jsou určovány v prvé řadě interakcí s nejbližšími sousedy a jejich aktivita je dána lokální symetrií molekulárního typu.

Pro interpretaci Ramanových spekter amorfních látek byla v uplynulém období navržena celá řada různých teoretických přístupů, které lze rozdělit do čtyř kategorií [8]:

- modely založené na porovnání vibračních spekter krystalických a amorfních látek téhož složení;
- výpočty spekter založené na analýze vibračních vlastností velmi velkých klastů obsahujících stovky atomů;
- výpočty spekter založené na menších klastech atomů, ale vhodně rozvětvené, jako je např. metoda Betheovy mřížky;
- modely založené na lokálních molekulárních strukturních jednotkách, u nichž se předpokládá, že jejich vibrační mody jsou jen málo ovlivňovány vibracemi dalších molekulárních celků v amorfní látce.

Z výše uvedených teoretických přístupů má první typ určitá omezení, vzhledem k tomu, že jej nelze použít u všech materiálů, protože struktura amorfní a krystalické fáze se někdy může značně lišit a u některých skelných materiálů nejsou známy homogenní krystalické fáze stejného složení.

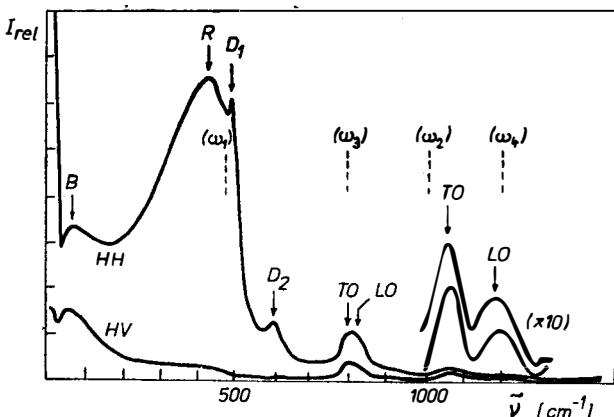
Metody výpočtů jsou v současné době aplikovány jednak pro elementární amorfní materiály (a-Si, a-Ge), nebo pro binární sloučeniny (SiO_2 , As_2S_3 , GeS_2 apod.). Pro složitější vícekomponentní skelné systémy se nejvíce aplikuje poslední metoda, při které se jednotlivým strukturním celkům přiřazují určité charakteristické vibrační pásy, které svědčí o přítomnosti daných strukturních celků ve skelných materiálech.

V dalších kapitolách budou pro některé druhy skelných materiálů uvedeny výsledky studia jejich Ramanových spekter a strukturní interpretace těchto výsledků.

4. OXID KŘEMIČITÝ SiO_2

Oxid křemičitý tvoří sám křemenné sklo a je základem vícesložkových křemíčitanových skel. Základem jeho struktury je tetraedr SiO_4 vytvářející ve skle trojrozměrnou neuspořádanou síť tím, že jednotlivé čtyřstény jsou navzájem propojeny přes dvojvazné můstkové atomy kyslíku [11].

Ramanova spektra skelného SiO_2 jsou uvedena na obr. 1. Horní křivka (HH) byla získána měřením ve světle rovnoběžném polarizovaném a dolní křivka ve světle kolmo polarizovaném (HV) [12]. Interpretace těchto spekter není dosud jednoznačně vyřešena. Podle Galeenera [13] jsou Ramanova spektra skelného SiO_2 ovlivněna



Obr. 1. Ramanova spektra amorfniho SiO_2 měřená v rovnoběžném (HH) a kolmo (HV) polarizovaném světle [13].

zejměna maticovými prvky a hlavní nalezené pásy přiřazuje podle modelu centrálních sil [14] spektrálním mezím (ω_i) dvou vysokofrekvenčních vibračních pásů v hustotě vibračních stavů skelného SiO_2 (tab. I). Tato teorie byla vypracována pro nekoněčnou neuspořádanou mřížku sloučenin typu AX_2 (A — čtyřvazný atom, X — dvojvazný atom) při uvažování pouze centrálních sil (α) mezi atomy A a X a při zanedbání necentrálních silových konstant ($\beta = 0$). Hlavní pás R v Ramanově spektru skelného SiO_2 leží blízko vypočtené teoretické hodnoty ω_1 . Vysokofrekvenční pásy (ω_3 , ω_4) je podle Galeenera a Lucovského [15] možno připsat existenci Coulombických interakcí dalekého dosahu, které vedou ke vzniku vibračních transversálních (příčných) kmitů (TO) a longitudinálních (podélných) kmitů (LO).

První pás B (60 cm^{-1}) — Bose — Einsteinův — není vyvolán maximem ve spektru hustoty vibračních stavů, ale je vyvolán konkurenční mezi klesající hustotou stavů a rostoucím tepelným obsazením hladin směrem k nulové hodnotě Ramanova posunu.

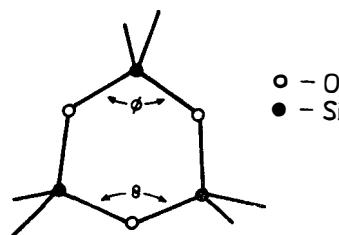
Významným příspěvkem k interpretaci Ramanových spekter skel jsou experimentální studie na materiálech izotopicky obohacených. U oxidu křemičitého

byla studována Ramanova spektra jak na sklech s izotopickou substitucí kyslíku Si^{16}O_2 a Si^{18}O_2 [16], tak s izotopickou substitucí křemíku $^{28}\text{SiO}_2$ a $^{30}\text{SiO}_2$ [17]. Tyto experimenty ukázaly na dominantní vliv kyslíku ve vibračních modech SiO_2 a menší, nicméně nezanedbatelný podíl křemíku na vibracích skelného SiO_2 (tab. I), o čemž svědčí velké posuny v maximech vibračních pásů při izotopické

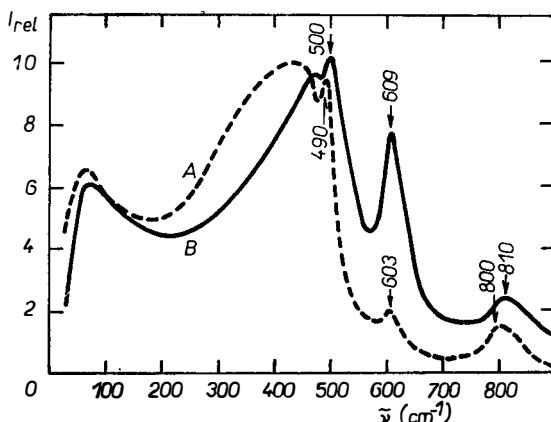
Tabulka I

Polohy pásů Ramanových spekter izotopicky substituovaných vzorků skelného oxidu křemičitého SiO_2

| Označení | Si^{18}O_2 [16] | Si^{16}O_2 [16] | $^{28}\text{SiO}_2$ [17] | $^{30}\text{SiO}_2$ [17] |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| R | 420 | 450 | 440 | 432 |
| ω_3 | 788 | 800 | 804 | 785 |
| $\omega_4(TO)$ | 1025 | 1065 | 1065 | 1058 |
| $\omega_4(LO)$ | 1155 | 1200 | 1202 | 1192 |
| D_1 | 465 | 495 | 491 | 488 |
| D_2 | 575 | 606 | 665 | 605 |



Obr. 2. Planární kruh ve struktuře sklovititého SiO_2 [19].
 $\Theta = 130,5^\circ$; $\varphi = 109,5^\circ$.



Obr. 3. Ramanova spektra křemene před (A) a po (B) bombardování neutrony ($10^2 \cdot \text{cm}^{-2}$, $\varepsilon > 10 \text{ keV}$) [18].

záměně kyslíku a značně menší posuny při izotopické záměně křemíku. Pokud se týče interpretace menších pásů D_1 a D_2 , v posledních letech bylo navrženo několik různých modelů vysvětlujících původ těchto pásů.

Podle některých autorů [18] lze tyto pásy připisat přítomnosti defektů (prasklých vazeb nebo chybných vazeb) ve strukturní síti tvořené propojením tetraedru SiO_4 . Naproti tomu Galeener [19] připisuje tyto pásy přítomnosti kruhu vytvářených několika molekulami SiO_2 , přičemž pás 606 cm^{-1} je připisován trojčlennému kruhu boroxolového typu (obr. 2).

Jiné vysvětlení těchto dvou pásů podává Philips [20] na základě použití mikroskopického modelu skla. Tento autor předpokládá, že skelný SiO_2 je tvořen nikoliv nepřetržitou strukturní sítí, ale mikrokryrstaly o rozměrech řádově $6\text{--}7 \text{ nm}$, takže ve struktuře skla jsou přítomny nejen prasklé vazby s kyslíkem vázaným jednoduchou vazbou O—Si uvnitř mikrokrystalitů, ale také s dvojnou vazbou O=Si u atomů na povrchu mikrokrystalitů. Koncentrace prasklých vazeb O—Si (pás 603 cm^{-1}) je značně ovlivňována např. bombardováním neutrony (obr. 3), zatímco tento vliv u vazeb O=Si (pás 490 cm^{-1}) na povrchu mikrokrystalitů je minimální [18].

5. ALKALICKO-KŘEMIČITÁ SKLA

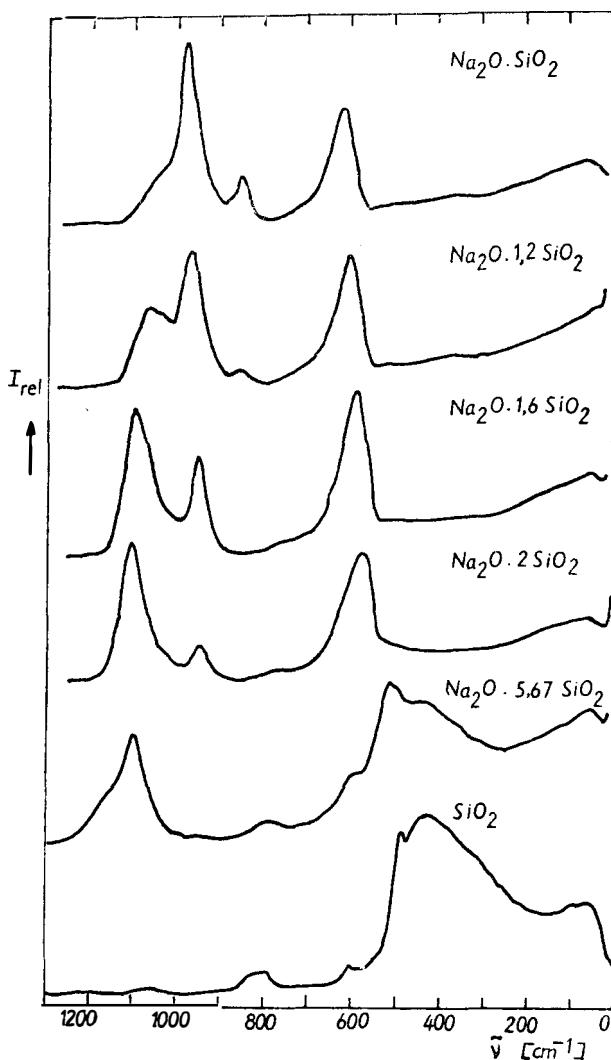
Struktura alkalicko-křemičitých skel byla studována v průběhu let řadou metod na různých systémech. Podle současných představ je všeobecně uznáván názor, že amorfní křemen je trojrozměrnou strukturní sítí vytvářenou tetraedry $[\text{SiO}_4]$ a že přídavkem alkalických oxidů k SiO_2 dochází k přerušení můstkových vazeb Si—O—Si a ke vzniku nemůstkových atomů kyslíku vázaných pouze na jeden atom křemíku [21]. Počet nemůstkových atomů kyslíku roste s rostoucím obsahem alkalického oxida a při složení odpovídajícím dikřemičitanu (např. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) připadá v průměru na každý tetraedr $[\text{SiO}_4]$ jeden nemůstkový kyslík. Při dalším přídavku alkalického oxida se tvoří tetraedry SiO_4 se dvěma nemůstkovými kyslíky, takže při složení odpovídajícím metakřemičitanu (Na_2SiO_3) připadají na každý tetraedr $[\text{SiO}_4]$ v průměru dva nemůstkové kyslíky.

Studium Ramanových spekter alkalicko-křemičitých skel v podstatě potvrdilo tyto strukturní představy [22–25]. Jak ukazuje obr. 4, Ramanova spektra alkalicko-křemičitých skel jsou charakterizována u dikřemičitanu velmi intenzívním pásem při $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ a u metakřemičitanu intenzívním pásem $\sim 950\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$. U skel majících složení mezi dikřemičitanem a metakřemičitanem se relativní intenzity těchto pásů mění v závislosti na obsahu alkalického oxida.

Detailní analýzu Ramanových spekter skel systému $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ provedli Furukawa aj. [24, 25]. Na obr. 5 jsou uvedeny závislosti výšky pásů ~ 1100 a 950 cm^{-1} ve sklech $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ v závislosti na středním počtu nemůstkových atomů kyslíku připadajících na jeden tetraedr SiO_4 . Tato závislost vykazuje u pásu 1100 cm^{-1} zřetelné maximum při složení dikřemičitanu $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. U pásu 950 cm^{-1} jeho intenzita prudce vzrůstá při přechodu od dikřemičitanu k metakřemičitanu.

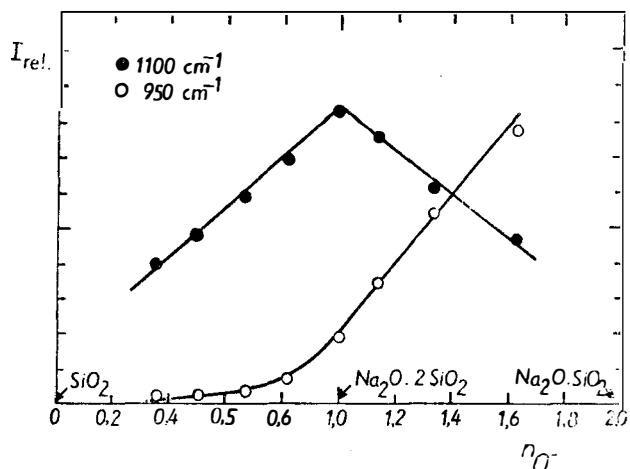
Výpočty normálních modů a intenzity Ramanových spekter pro různé strukturní celky křemičitanových skel [24] potvrdily přiřazení polarizovaného pásu 1100 cm^{-1} symetrické valenční vibraci tetraedru SiO_4 obsahujících jeden nemůstkový kyslík a pásu 950 cm^{-1} symetrické valenční vibraci tetraedru SiO_4 se dvěma nemůstkovými kyslíky.

Ramanova spektra skel CaO—SiO_2 studovali Iguchi aj. [26] a Tsunawaki aj.

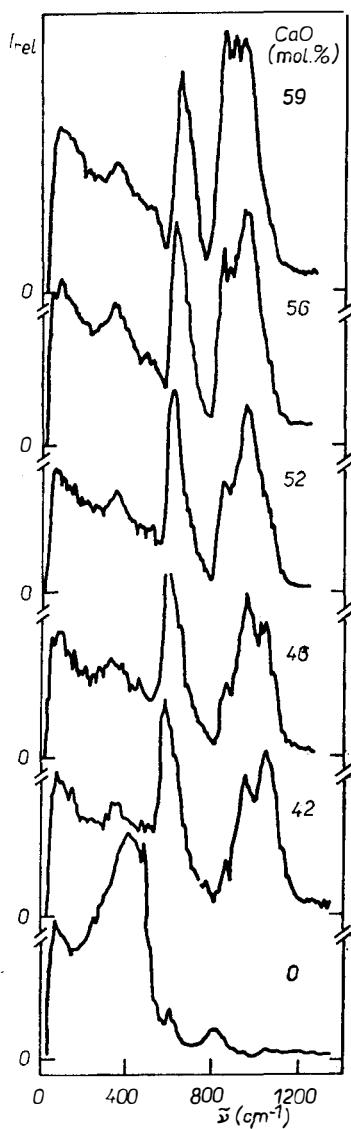


Obr. 4. Ramanova spektra skel systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ mězena při paralelní polarizaci světla (HH) [25].

[27] (obr. 6). Na těchto spektrech při vyšším obsahu SiO_2 se objevují pásy 920 a 870 cm^{-1} připisované celkům SiO_4 se třemi a čtyřmi nemůstkovými atomy kyslíku. Iguchi aj. [26] studovali rovněž závislost frekvenčního posunu intenzívního polarizovaného pásu ležícího v oblasti $500-650 \text{ cm}^{-1}$. Jak ukazuje obr. 7, u všech skel typu $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$) a typu $\text{MO}-\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) s růstem obsahu alkálí v těchto sklech se maximum pásu posunuje směrem k vyšším hodnotám vlnočtu, přičemž tento posun nezávisí na druhu iontů, ale pouze na koncentraci kationtu. Existence tohoto pásu je připisována smíšenému valenčně-deformačnímu modu můstkové skupiny $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [24]. Výše uvedený



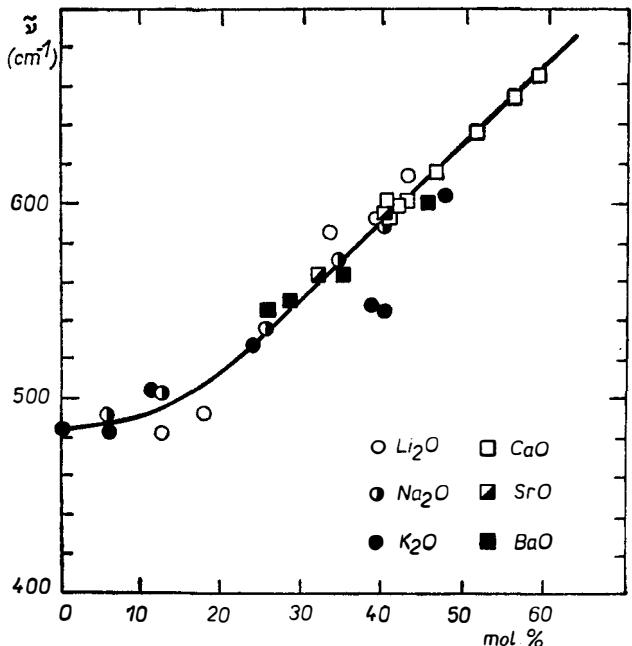
Obr. 5. Závislost výšky pásů 1100 a 950 cm^{-1} na středním počtu neměstkových atomů kyslíku (n_{O}^-) připadajících na jeden tetraedr $[\text{SiO}_4]$ [24].



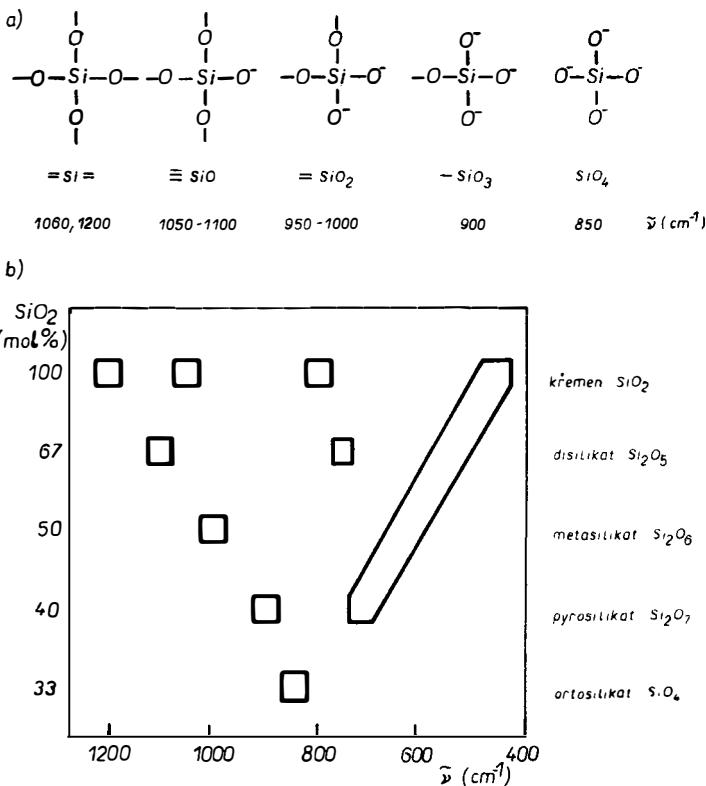
Obr. 6. Ramanova spektra skel systému $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [26].

frekvenční posun je vysvětlován změnami ve stupni polymerace strukturní sítě. Iguchi aj. [26] studovali též Ramanova spektra tavenin křemičitanů až do teploty 1353 K a zjistili, že spektra tavenin se podobají spektru skel, což ukazuje na strukturní podobnost obou fází.

Souhrnné pojednání Ramanových spekter křemičitanových skel a tavenin podal McMillan [28]. Na obr. 8 je dán přehled strukturních celků identifikovaných v křemičitanových sklech a jednotlivých pásoch v Ramanových spektrech příslušejících těmto strukturním jednotkám.



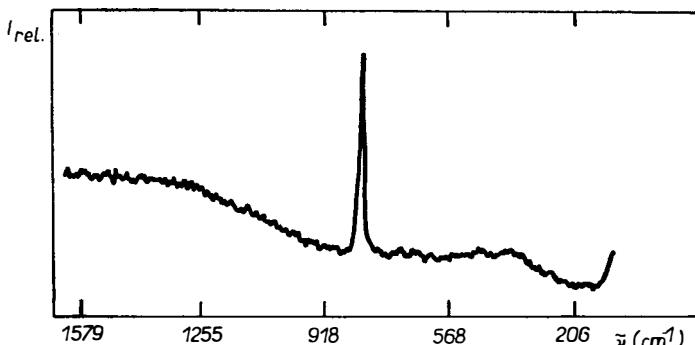
Obr. 7. Vztah mezi koncentrací alkalického oxidu a frekvenčním posunem pásu $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ v Ramanových spektrech skel $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ a $\text{MO}-\text{SiO}_2$ [26].



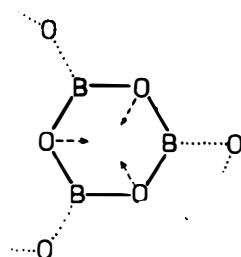
Obr. 8. Strukturní jednotky v silikátových sklech a polohy vibračních pásů v Ramanových spektrech [28];
a) schematické znázornění strukturních celků, b) kompoziční závislost jednotlivých pásů v Ramanových spektrech silikátových skel.

6. OXID BORITÝ

Ramanovo spektrum skelného oxidu boritého B_2O_3 je uvedeno na obr. 9 [29]. Toto spektrum se vyznačuje intenzívním úzkým pásem při vlnočtu 808 cm^{-1} , dále menším pásem 1260 cm^{-1} a méně výraznou strukturou spektra v oblasti pod 700 cm^{-1} . Kristiansen a Krogh-Moe [30], stejně tak jako Brill [31], interpretovali vibrační spektrum skelného B_2O_3 na základě modelu, který považuje boroxolový kruh B_3O_3 (obr. 10) za základ struktury tohoto skla.



Obr. 9. Ramanovo spektrum skelného B_2O_3 [29].



Obr. 10. Vibrace boroxolového kruhu B_3O_3 [29].

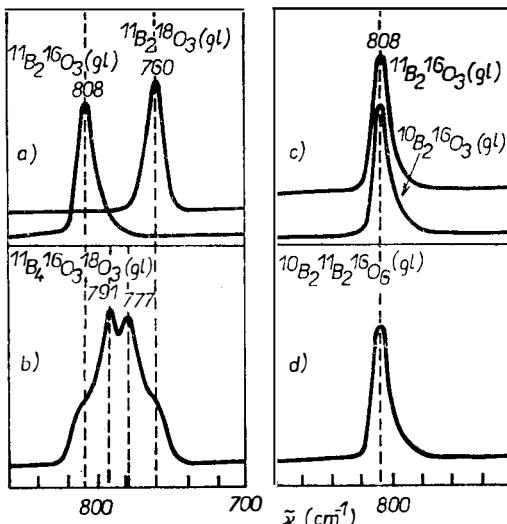
Pás 808 cm^{-1} podle Brilla [26] byl přiřazen symetrické „dýchací“ vibraci boroxolového kruhu.

Značným přínosem k objasnění vztahu mezi strukturou a vibračními vlastnostmi skelného B_2O_3 byly i v tomto případě experimenty s izotopicky substituovanými materiály, které provedli Windisch a Risen [29]. Tito autoři získali Ramanova spektra od skelných materiálů s izotopickou substitucí kyslíku $^{11}B_2^{16}O_3$ a $^{11}B_2^{18}O_3$ i s izotopickou substitucí bóru $^{10}B_2^{16}O_3$ a $^{11}B_2^{16}O_3$. Kromě toho též studovali skla obsahující 50% jednoho i druhého izotopu příslušného prvku $^{10}B_4^{16}O_3^{18}O_3$ a $^{10}B_2^{11}B_2^{16}O_6$.

Vliv izotopické substituce na polohu a tvar dominantního pásu 808 cm^{-1} je ukázán na obr. 11.

Jak je patrno z obrázku 11a, izotopická substituce kyslíku ^{16}O za kyslík ^{18}O vede k posunu pásu 808 cm^{-1} o 48 cm^{-1} na hodnotu 760 cm^{-1} bez změny šířky

pásu. Naproti tomu izotopická substituce bóru ^{11}B za bór ^{10}B polohu pásu 808 cm^{-1} nemění, což znamená, že vibrační mod odpovídající tomuto pásu obsahuje pouze pohyby kyslíkových atomů, zatímco poloha atomů bóru se v podstatě nemění; skutečnost, že vibrační pás 808 cm^{-1} je u skla $^{11}\text{B}_4^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}_3$ nahrazen čtyřmi pásy



Obr. 11. Ramanovo spektrum skelného B_2O_3 v oblasti 800 cm^{-1} u materiálů s různou izotopickou substitucí [29].

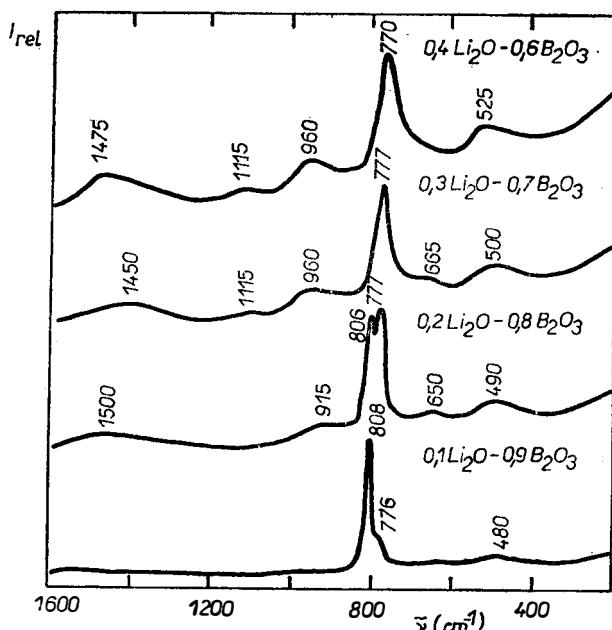
s intenzitou v poměru $1 : 3 : 3 : 1$ svědčí o silné lokalizaci vibračního modu 808 cm^{-1} , protože toto rozštěpení odpovídá čtyřem možným složením boroxolových kruhů $^{10}\text{B}_3^{16}\text{O}_3$, $^{11}\text{B}_3^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$, $^{11}\text{B}_3^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2$ a $^{11}\text{B}_3^{18}\text{O}_3$, které jsou ve struktuře skla přítomny. Naproti tomu podobné rozštěpení nebylo pozorováno u pásu 1260 cm^{-1} , což znamená, že v tomto případě nejde o lokalizovaný mod, ale že jeho existence je spjata s nepřetržitou strukturální mřížkou a podle Windische a Risena [29] je nevhodnější připsat tento pás delokalizované vibraci vazby B—O zahrnující jak příspěvky boroxolových kruhů, tak nepřetržité strukturální síť.

7. ALKALICKO-BORITÁ SKLA

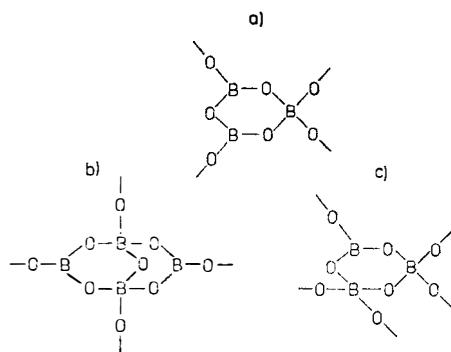
Ramanova spektra alkalicko-boritých skel jeví podobný charakter (obr. 12). Přídavky Na_2O , K_2O , nebo Li_2O [32–35] vedou u skel o obecném složení $\text{B}_2\text{O}_3 - x \cdot \text{M}_2\text{O}$, kde M je Na, K nebo Li, k postupnému snížení intenzity pásu 806 cm^{-1} a zvyšování intenzity pásu 770 – 780 cm^{-1} . V oblasti $0,05 < x < 0,25$ jsou přítomny v Ramanově spektru oba pásy, ale při složení odpovídajícímu $x = 0,33$ pás 806 cm^{-1} zcela vymizí. Další přídavky alkalického oxidu vedou pak k rozšíření pásu 770 – 780 cm^{-1} a k jeho posunu k nižším frekvencím.

Změna Ramanových spekter skel $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}$ v oblasti 0 – 25 mol \% alkalického oxidu je připisována změně koordinačního čísla bóru ze tří na čtyři a vytváření strukturálních skupin BO_4 . Podle nejjednodušších představ takto dochází ke vzniku

triboritanových celků $B_3O_5^{2-}$ (obr. 13a), jejichž koncentrace s růstem alkalického oxidu roste, až při $x = 0,33$ musí být ze stechiometrických důvodů všechny boroxolové kruhy převedeny na triboritanové celky. S touto představou souhlasí vymízení pásu 806 cm^{-1} připisovaného boroxolovému kruhu při $x = 0,33$. Někteří autoři [32, 34] připouštějí při tomto složení možnost existence ještě složitějších celků, např. tetraboritanových nebo pentaboritanových, ale domníváme se, že představa převažujících triboritanových celků je nejpřijatelnější.



Obr. 12. Ramanova spektra alkaličko-boritanových skel [35].



Obr. 13. Strukturní celky v boritanových sklech [34].

a) triboritanový strukturní celek $B_3O_5^{2-}$, b) diboritanový strukturní celek, c) di-triboritanový strukturní celek.

Další přídavek M_2O ($0,33 < x$) vede ke zvýšení poměru počtu strukturních celků BO_4 a BO_3 . Porovnáním Ramanových spekter těchto skel a Ramanových spekter krystalických fází $Li_2O-B_2O_3$ a $K_2O-B_2O_3$ autoři [34] usuzují na přítomnost diboritanových a di-triboritanových strukturních celků (obr. 13b, c), i když fakt, že pás 772 cm^{-1} není přítomen v krystalických fázích $Li_2O-2B_2O_3$, $ZnO-2B_2O_3$, které obsahují pouze diboritanové skupiny, vede k tomu, že současné přiřazení není zcela jednoznačné. Nicméně podle Brawera [18] ostré intenzívní pásy 806 a $780-772\text{ cm}^{-1}$ v boritanových sklech by mely odpovídat lokalizovaným Ramanovým modům, zatímco široké a slabé pásy při 500 , $650-700$, 950 a $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ by spíše odpovídaly vibracím ovlivněným vibračním spřažením velkého počtu atomů v propojené strukturní mřížce skla.

8. BORITOKŘEMIČITÁ SKLA

Strukturu boritokřemičitých skel pomocí Ramanových spekter studovali Konijnendijk a Stevels [36] a Furukawa a White [25]. Studována byla zejména boritokřemičitá skla typu $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ a $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$. Konijnendijk a Stevels [36] uvádí, že u skel s poměrem koncentrace alkalického kovu M ku bóru $M/B < 0,5$ přítomnost alkalických kovů vede především k tvorbě kruhových šestičlenných boritanových celků s jednou nebo dvěma BO_4 skupinami, přičemž strukturní uspořádání odpovídá buď tetraboritanovým celkům nebo diboritanovým celkům. Z analýzy Ramanových spekter vyplývá zároveň neochota ke tvorbě šestičlenných kruhů se dvěma tetraedry BO_4 , protože při vzrůstu poměru M/B na hodnotu $\sim 0,5$ dochází ke vzniku dikřemičitanových strukturních celků, zatímco při nižších hodnotách poměru M/B je SiO_2 podle analýzy Ramanových spekter přítomen jen ve struktuře podobné skelnému křemeni.

Při poměru $M/B > 0,5$ dochází ke tvorbě značného počtu kruhových metaboritanových, pyroboritanových a ortoboritanových strukturních celků jako u binárních alkalicko-boritanových skel. Při poměru $M/B \sim 1$ se zdá, že dochází ke tvorbě kruhových metaboritanových strukturních celků úměrně růstu obsahu SiO_2 .

Furukawa a White [25] se zaměřili zejména na to, jak jsou rozdeleny kationty Na^+ mezi křemičitanové a boritanové strukturní celky. Jestliže poměr Na_2O/B_2O_3 je menší než 1 , všechny ionty Na^+ jsou podle [20] začleněny do boritanových strukturních celků, jak naznačuje nepřítomnost pásu 1100 cm^{-1} příslušejícího vibracím strukturního celku SiO_4^- s jedním nemůstkovým kyslíkem. Pro skla o složení $(1-x) \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \cdot x B_2O_3$ s hodnotami $x = 0,4$ z analýzy výšek pásu 950 cm^{-1} a 1080 cm^{-1} zjistili autoři [20] semikvantitativní rozdělení iontů Na^+ mezi křemičitanové a boritanové strukturní celky. Podle těchto výsledků jsou ionty sodné v uvedených sklech rozdeleny mezi křemičitanové a boritanové strukturní celky úměrně poměru obsahu SiO_2 a B_2O_3 v těchto sklech. Při krystalizaci některých skel s vysokým obsahem Na_2O bylo zjištěno, že rozdělení iontů Na^+ mezi křemičitanové a boritanové strukturní celky bylo jiné ve skelném materiálu a jiné po krystalizaci. Při temperování skel s vysokým obsahem SiO_2 (z oblasti fázové separace) na $550-600^\circ C$ bylo zjištěno, že Ramanova spektra těchto skel se mění jen málo a že v malé míře dochází k vydělování boritanových strukturních celků z křemičité strukturní sítě. U skel s vysokým obsahem bóru po temperování nebyla pozorována žádná změna. Furukawa a White [25] ze své studie dále vyvozují, že zatímco charakteristické pásy křemičitanových strukturních celků se mění se změnou složení, které se odráží ve změně počtu nemůstkových kyslíků, charakteristické pásy boritanových strukturních celků jsou méně citlivé na změnu složení. Příčinu vidí autoři [25] v tom,

že vibrace boritanových strukturních celků mají spíše molekulární charakter a jsou více lokalizovány, zatímco vibrace křemičitanových strukturních celků jsou více ovlivňovány vibračním spřažením propojené strukturní sítě.

9. FOSFOREČNANOVA SKLA

Ramanova spektra skelného P_2O_5 studovali Galeener aj. [37, 38]. Vzhledem k tomu, že oxid fosforečný vytváří extrémně hydroskopické bezbarvé sklo, měření spekter byla prováděna v evakuované ampuli za vyšších teplot ($\sim 530^\circ C$). Ramanovo spektrum čistého P_2O_5 se vyznačuje dvěma výraznými pásy s maximy při $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ a 640 cm^{-1} . První z nich 1390 cm^{-1} připisují autoři [38] vibracím vazby $-P=O$ s dvojnou vazbou kyslíku na atomu fosforu. Vzhledem k vysoké intenzitě tohoto pásu v Ramanových spektrech, autoři předpokládají, že takřka každý atom fosforu ve skelném P_2O_5 má jeden kyslík vázaný dvojnou vazbou na fosfor. Intenzitní pás 640 cm^{-1} je způsoben vibračními pohyby můstkových atomů kyslíku ve směru osy vazby $P—O—P$ ležící v rovině vytvořené těmito třemi atomy, takže dochází k symetrické kompresi všech tří vazeb $P—O$ současně a ve stejné fázi [38].

Skla vzniklá z alkalických metafosforečnanů $M(PO_3)_x$ obsahují na Ramanových spektrech dominantní pás $1135—1220\text{ cm}^{-1}$, který je připisován symetrické vibraci celků PO_2 v polymerní síti vytvářené tetraedry PO_4 propojenými můstkovými atomy kyslíku. Dalším velmi výrazným pásem je pás $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ připisovaný vibracím vazeb $P—O—P$ s můstkovými atomy kyslíku spojujícími tetraedry PO_4 [39]. Nelson a Exarhos [40] sledovali vliv kationtu na vibrační spektra metafosforečnanových skel a zjistili, že poloha vysokofrekvenčního pásu se s rostoucím nábojem kationtu posouvá k vyšším frekvencím ($1165—1200\text{ cm}^{-1}$) při postupu od Na^+ přes Mg^{2+} k Al^{3+}), zatímco poloha pásu 700 cm^{-1} je méně citlivá vůči záměně kationtů.

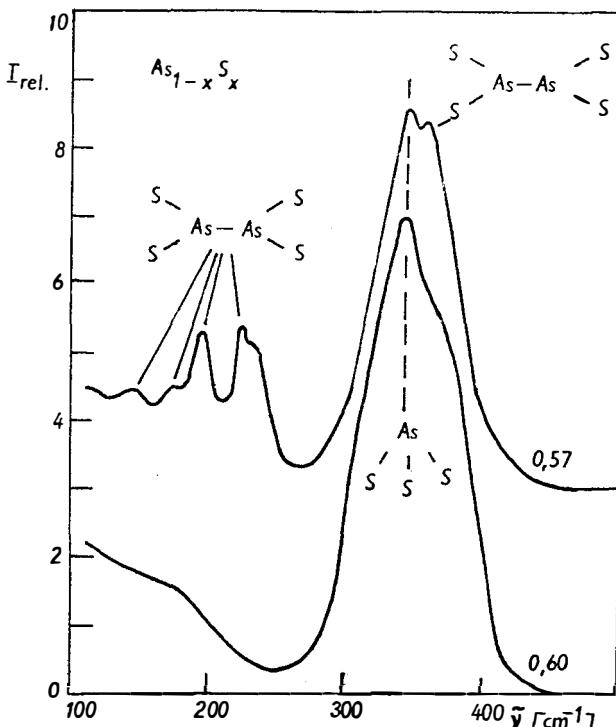
Vliv kationtů na polohu jednotlivých vibračních pásov v Ramanových spektrech byl sledován i u fluorosforečnanových skel o složení $(1-x)Ba(PO_3)_2-xLiAlF_6$ [41], kde při záměně kationtů R v řadě Mg, Ca, Sr, Ba s růstem objemu kationtu dochází též k posunu některých vibračních pásov o $20—50\text{ cm}^{-1}$. Mimo to je též ovlivněna přeměna metafosforečnanové struktury na pyrofosforečnanovou strukturu, ke které u těžších prvků dochází až při vyšších koncentracích $LiAlF_6$.

10. BINÁRNÍ CHALKOGENIDOVÁ SKLA

Studium Ramanových spekter chalkogenidových skel rovněž přineslo celou řadu cenných poznatků o uspořádání blízkého dosahu v těchto látkách. V průběhu posledních let byla publikována celá řada prací, zabývajících se studiem jak binárních, tak ternárních skel. Binární chalkogenidová skla jsou vytvářena nejčastěji v systémech $A_{1-x}^V B_x^{VI}$, jako jsou systémy $As_{1-x}S_x$ nebo $As_{1-x}Se_x$, nebo v systémech $A_{1-x}^{IV} B_x^{VI}$, např. $Ge_{1-x}S_x$ nebo $Ge_{1-x}Se_x$.

V systému $As_{1-x}S_x$ vznikají skla v oblasti $x = 0,55—1,0$. Ramanova spektra byla studována jak u vzorků skel stechiometrického sulfidu arsenitého [42—44], tak u skel s nadbytkem síry [43, 45] i nadbytkem arzenému (obr. 14) [45—47]. Ramanovo spektrum skelného sulfidu arzenitého je charakterizováno širokým pásem s maximem 345 cm^{-1} (obr. 14), který podle Lucovského a Martina [42] je zapříčiněn symetrickou valenční vibrací pyramidálních strukturních celků AsS_3 , ze kterých je

vystavěna strukturní síť skla. Autoři [42] předpokládají, že vibrační spřažení strukturních celků As_3 přes můstkové atomy síry je slabé, takže vibrace těchto pseudomolekulárních celků mohou být uvažovány jako nezávislé. Upřesnění tohoto modelu bylo provedeno v dalších pracích [51–55] pomocí výpočtu, uvažujících rozptyl vazebních úhlů v amorfnním materiálu, povahu chemické vazby a interakce dlouhého dosahu.

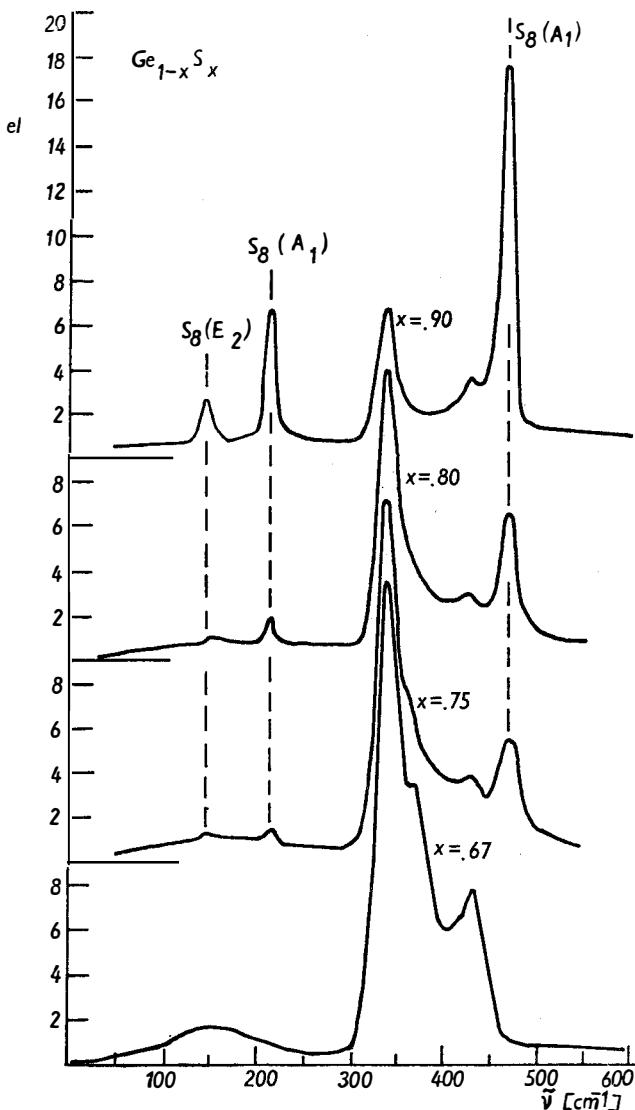


Obr. 14. Ramanova spektra skel $\text{As}_{0,40}\text{S}_{0,60}$ a $\text{As}_{0,43}\text{S}_{0,57}$ [47].

Ramanova spektra skel $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ s nadbytkem síry ($x > 0,60$) studovali Ward [43] a Ewen aj. [45]. Při malém nadbytku síry se na Ramanových spektrech objevuje pás 492 cm^{-1} , který podle Ewena [45] lze připsat vibracím strukturních celků $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$, ale při vyšším obsahu síry ($x > 0,65$) se na Ramanových spektrech skel $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ objevují pásy 150 , 220 a 475 cm^{-1} [43], které svědčí o přítomnosti molekul S_8 rozpustěných ve strukturní síti skla vytvářené pyramidami As_3 propojenými můstkovými atomy síry a z části dvouatomovými skupinami $-\text{S}-\text{S}-$.

Ramanova spektra skel $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ s nadbytkem arzenu ($x < 0,60$) ukazují na vznik vazeb $\text{As}-\text{As}$ [45, 47]. Pásy 195 a 225 cm^{-1} nalezené na Ramanově spektru skla $\text{As}_{0,43}\text{S}_{0,57}$ (obr. 14) připisují Lucovsky aj. [47] vibracím strukturního celku $\text{S}_2\text{As}-\text{AsS}_2$. Při větším obsahu arzenu pak podle Bertoluzzzy [46] lze na Ramanově spektru skel $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ identifikovat pásy odpovídající strukturním celkům As_4S_4 .

V systému $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ při složení GeS_2 je struktura skla podobná struktuře SiO_2 , protože základem trojrozměrné strukturní sítě jsou tetraedry GeS_4 propojené navzájem můstkovými atomy síry [48]. Ramanovo spektrum GeS_2 je charakterizováno ostrým pásem s maximem 342 cm^{-1} (obr. 15), který podle Lucovského aj. [48] souvisí s valenční vibrací tetraedrické strukturní jednotky GeS_4 . V oblasti bohaté sírou ($x > 0,67$) byly nalezeny na Ramanových spektrech pásy 150, 220 a 475 cm^{-1} [49], příslušející vibracím osmičlenných kruhů síry (obr. 15). To



Obr. 15. Ramanova spektra skel $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ [49].

znamená, že v této oblasti je sklo vlastně tuhým roztokem molekul S_8 ve strukturní síti vytvářené tetraedry GeS_4 . V oblasti s nadbytkem germania nad složení GeS_2 ($x < 0,66$) se na Ramanově spektru skel $Ge_{1-x}S_x$ objevuje pás 240 cm^{-1} , který podle Lucovského [50] je možno přiřadit vibracím strukturního celku $S_3Ge—GeS_3$.

11. TERNÁRNÍ CHALKOGENIDOVÁ SKLA

Pro praktickou aplikaci chalkogenidových skel jsou často vhodnější skla ternární než binární, protože kombinací tří prvků v chalkogenidových sklech mohou být získány materiály se specifickými vlastnostmi, žádoucími pro aplikace v oblastech laserové optiky, mikroelektroniky, elektrotechniky aj.

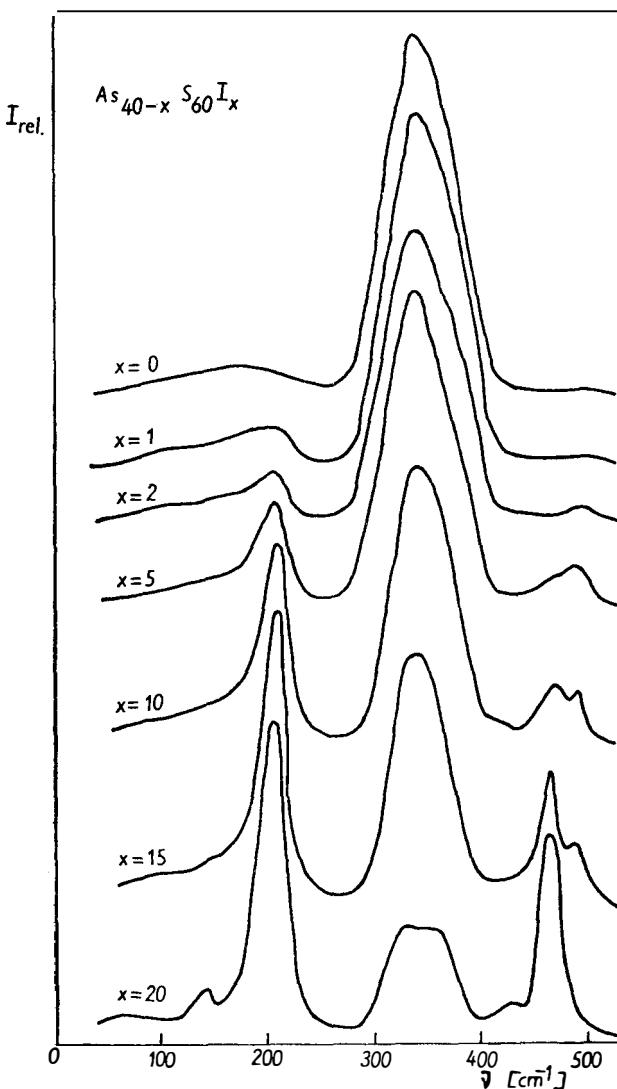
Studium Ramanových spekter ternárních chalkogenidových skel ukázalo, že v některých ternárních chalkogenidových systémech při interpretaci Ramanových spekter lze identifikovat přítomnost určitých elementárních strukturních celků, protože vibrační spřažení elementárních strukturních celků je menší než u skel oxidických. V systémech $Ge—As—S$ [56–58] i $Ge—Sb—S$ [59, 60, 62] jsou elementárními strukturními celky tetraedry GeS_4 , AsS_3 a SbS_3 . Studium Ramanových spekter těchto skel vedlo ke zjištění, že jejich struktura se řídí podle modelu chemicky uspořádané sítě [47]. Podle tohoto modelu při složeních $(GeS_2)_{1-x}(As_2S_3)_x$ nebo $(GeS_2)_{1-x}(Sb_2S_3)_x$ se ve sklech vyskytují jen vazby $Ge—S$ a $As—S$, resp. $Sb—S$, ale nikoliv vazby $S—S$, $Ge—Ge$, $As—As$ nebo $Sb—Sb$. V oblasti s nadbytkem síry se pak objevují vazby $S—S$ buď ve formě dvouatomových můstků typu $As—S—S—As$ nebo $Ge—S—S—Ge$ a při vyšších koncentracích síry též ve formě molekul S_8 . V oblasti s nižšími koncentracemi síry než odpovídá řadám $GeS_2—As_2S_3$ resp. $GeS_2—Sb_2S_3$, pak byly identifikovány strukturní celky $S_2As—AsS_2$ [57] $S_2Sb—SbS_2$ [64] a $S_3Ge—GeS_3$ [60].

U halogenido-chalkogenidových skel někteří autoři předpokládali, že halogeny se váží do strukturní sítě tak, že dochází k přerušování propojenosti prostorové sítě a vytváření strukturních celků typu $—S—As—S—$.



Při studiu Ramanových spekter skel systému $As—S—Br$ [62, 66] i $As—S—I$ [63, 56] se zjistilo, že akceptování výše uvedeného názoru je v rozporu se získanými Ramanovými spektry, protože např. při složení $AsSBr$ by měl pak vymizet pás, odpovídající symetrické valenční vibraci strukturních celků AsS_3 . Tento pás je ovšem i při složení $AsSBr$ velmi intenzívní. Rozborem vazebných možností ve sklech $AsSBr$ i $AsSI$ bylo zjištěno, že bróm i jód jsou v těchto sklech přítomny ve formě bromidů i jodidů $AsBr_3$, resp. AsI_3 , které jsou rozpuštěny ve strukturní síti skelného As_2S_x , kde x může dosáhnout až hodnoty $\sim 3,4$ [63]. Na Ramanových spektrech skel $As_xS_yI_z$ (obr. 16) se tedy vyskytují vibrační pásy příslušející strukturním celkům AsS_3 (345 cm^{-1}), AsI_3 (210 cm^{-1}), $As—S—S—As$ (492 cm^{-1}) a při vyšších koncentracích síry též celky S_8 (150 , 220 a 475 cm^{-1}).

Rovněž tak u skel systému $Ge—S—Br$ byla z analýzy Ramanových spekter [67] zjištěna neochota brómu vytvářet společné strukturní celky $Ge—S_xBr_y$ s atomy síry a brómu, vázanými na společný atom germania. Uspokojivá interpretace Ramanových spekter těchto skel byla provedena za použití strukturního modelu, kde bróm vytváří s germaniem molekuly $GeBr_2$, které jsou umístěny uvnitř strukturní sítě vytvářené z tetraedrů GeS_4 propojených navzájem můstkovými vazbami přes atomy síry.



Obr. 16. Ramanova spektra skel $\text{As}_{40-x}\text{S}_{60}\text{I}_x$ [63].

12. ZÁVĚR

Ramanova spektroskopie se v posledních deseti letech stala nepostradatelnou pomůckou pro studium blízkého uspořádání v amorfních a skelných materiálech. Výhodou této metody je, že se jedná o metodu nedestruktivní, nevyžadující úpravy nebo drcení vzorku. Podle experimentálního uspořádání lze snímat Ramanova spektra jak z povrchových vrstev vzorku při měření na odraz, tak

z vnitřku vzorku při měření na průchod. Některé nové Ramanovy spektrometry jsou vybaveny mikroskopickým zařízením a umožňují získat strukturní informace z relativně malých ploch vzorku (několik desítek μm^2).

Nevyhodou Ramanovy spektroskopie je to, že obtížně se získávají spektra u vzorků silně absorbujících excitační záření, nebo u vzorků vykazujících fluorescenci vyvolanou excitačním zářením, která překrývá vlastní signál ze vzorku. V případě silné absorpce excitačního záření může docházet i k fotochemické, nebo tepelné destrukci vzorku, a proto spektra získaná na takovýchto vzorcích je nutno u laserové Ramanovy spektroskopie hodnotit velmi uvážlivě.

Ramanova spektroskopie je jednou z několika metod používaných v současné době ke studiu struktury skel. Hodnocení struktury skel pomocí radiálních distribučních funkcí (RDF) získaných metodami difrakce rentgenových paprsků, neutronů nebo elektronů poskytuje přímou strukturní informaci o koordinačních číslech a vazebných délkách, ale interpretace RDF u složitějších skelných systémů je velmi obtížná.

V poslední době se zvětšil též počet prací využívajících ke studiu struktury skel absorpční X-paprskové spektroskopie (EXAFS — extended X-ray absorption fine structure). Metoda EXAFS využívá studium jemné struktury absorpčních pásů za absorpční hranou k získání strukturních informací o blízkém uspořádání ve skelných a amorfních materiálech při ozařování těchto materiálů silným excitačním zdrojem (nejčastěji synchrotronovým zářením). Dostupnost synchrotronového záření je ovšem omezená a matematické zpracování získaných spekter je relativně náročné.

Pro studium struktury některých skelných materiálů bylo využito i Mössbauerový spektroskopie, ale ta je omezena jen na některé prvky, z nichž nejčastěji se studují železo a cín.

Ramanova spektroskopie, jak bylo ukázáno na četných příkladech v článku, poskytuje informace zejména o typech vazeb a uspořádání na krátkou vzdálenost, tj. elementárních strukturních jednotkách přítomných ve sklech.

U řady skelných materiálů lze jednotlivým strukturním celkům přiřadit určité vibrační pásy a ze změn struktury Ramanových spekter pak usuzovat na vazebné změny ve studovaných sklech. S její pomocí je tedy možno sledovat zejména změny struktury se složením, nebo změny struktury proběhlé v důsledku chemických reakcí jednotlivých složek skel.

Lze tedy očekávat, že Ramanova spektroskopie bude i nadále široce využívána k charakterizaci skelných materiálů a že s dalším rozvojem přístrojové techniky se objeví nové aplikace Ramanovy spektroskopie při studiu skel.

Literatura

- [1] *The Raman effect* (Anderson A., edit.), Marcel Dekker Inc., New York 1971.
- [2] Nakamoto K.: *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York 1978.
- [3] Hollaender A., Williams J. W.: Phys. Rev. 34, 380 (1929).
- [4] Krol D. M.: Rivista della Staz. Sper. Vetro 1982, 194.
- [5] Verweij H.: J. Am. Ceram. Soc. 62, 450 (1979).
- [6] Sproson V. A., Lyons K. B., Fleming J. W.: J. Non-Cryst. Solids 45, 69 (1981).
- [7] Carvalho W., Dumas P., Delhayre M., Corset J., Lery Y., Imbert C.: Appl. Opt. 23, 4197 (1984).
- [8] Phillips J. C.: Phys. Today 35, 27 (1982).
- [9] Galeener F. L.: v *Raman Spectroscopy Linear and Nonlinear*, Proc. 8th Int. Conf. Raman Spectroscopy, Bordeaux 1982, str. 529.

- [10] Lucovsky G., Hayes T. M.: v *Topics in Applied Physics*. Vol. 36. Amorphous Semiconductors, Springer Verlag, Berlin 1979, str. 215.
- [11] Zachariasen W. H.: J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).
- [12] Galeener F. L. v: *Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics* (Flammarion Sciences, Paris 1978) str. 345.
- [13] Galeener F. L.: Phys. Rev. B19, 4292 (1979).
- [14] Sen P. N., Thorpe N. F.: Phys. Rev. B15, 4030 (1977).
- [15] Galeener F. L., Lucovsky G.: Phys. Rev. Lett. 37, 22 (1976).
- [16] Galeener F. L., Mikkelsen J. C., Jr.: Phys. Rev. B23, 5527 (1981).
- [17] Galeener F. L., Geissberger A. E.: Phys. Rev. B27, 6199 (1983).
- [18] Stolen R. H., Krause J. T., Kurkjian D. R.: Disc. Faraday Soc. 50, 103 (1970).
- [19] Galeener F. L.: J. Non-Cryst. Solids 45, 53 (1982).
- [20] Phillips J. C.: *Solid State Physics*, Vol. 37, Academic Press, New York 1982, str. 93.
- [21] Fanderlik M.: *Struktura skel*, SNTL Praha 1971.
- [22] Braverman S. A., White W. B.: J. Chem. Phys. 63, 2421 (1975).
- [23] Braverman S. A.: Phys. Rev. B1, 3173 (1975).
- [24] Furukawa T., Fox K. E., White W. B.: J. Chem. Phys. 75, 3226 (1981).
- [25] Furukawa T., White W. B.: J. Mat. Sci. 16, 2689 (1981).
- [26] Iguchi Y., Shiseki K., Takenari G., Yuichiro N., Tasuku F.: Can. Metall. Quart. 20, 51 (1981).
- [27] Tsunawaki Y., Iwamoto N., Hattori T., Mitsuishi A.: J. Non-Cryst. Solids 44, 369 (1981).
- [28] Mc Millan P.: Am. Mineralogist, 69, 622 (1984).
- [29] Windisch C. W., Risen W. M. Jr.: J. Non-Crystalline Solids 48, 307 (1982).
- [30] Kristiansen L. A., Krogh-Moe J.: Phys. Chem. Glasses 2, 96 (1968).
- [31] Brill T. W.: Philips Res. Repts. Suppl. No. 2 (1976).
- [32] Konijnendijk W. L.: Philips Res. Repts., Suppl. No. 1 (1975).
- [33] Irion M., Couzi M., Levasseur A., Réan J. M., Brethons J. C.: J. Solid State Chem. 31, 285 (1980).
- [34] Konijnendijk W. L., Stevels L. M.: J. Non-Cryst. Solids 18, 307 (1975).
- [35] White W. B., Braverman S. A., Furukawa T., McCarthy G. J.: *Material Science Research*, Vol. 12, Borate glasses. Structure, properties, applications (Plenum Press, New York 1978), str. 281.
- [36] Konijnendijk W. L., Stevels L. M.: J. Non-Cryst. Solids 20, 193 (1976).
- [37] Galeener F. L., Mikkelsen J. C. Jr., Geils R. H., Mosby W. J.: Appl. Phys. Lett. 32, 34 (1978).
- [38] Galeener F. L., Mikkelsen J. C. Jr.: Solid State Commun. 30, 505 (1979).
- [39] Bobovič Ja. S.: Opt. Spektrosk. 13, 274 (1962).
- [40] Nelson B. N., Exarhos G. J.: J. Chem. Phys. 71, 2739 (1979).
- [41] Koudelka L., Klikorka J., Frumar M., Pisářek M., Kellö V., Chalilev V. D., Vachrameev V. I., Čchenkel G. D.: J. Non-Cryst. Solids 85, 204 (1986).
- [42] Lucovsky G., Martin R. M.: J. Non-Cryst. Solids 8—10, 185, (1972).
- [43] Ward A. T.: J. Phys. Chem. 72, 4133 (1968).
- [44] Kobliska R. J., Solin S. A.: J. Non-Cryst. Solids 8—10, 191 (1972).
- [45] Ewen P. J. S., Sik M. J., Owen A. E. v *The Structure of Non-Crystalline Materials* (Taylor and Francis, London 1977), s. 231.
- [46] Bertoluzza A., Fagnano C., Monti P., Sermerano G.: J. Non-Cryst. Solids 29, 49 (1978).
- [47] Lucovsky G., Galeener F. L., Geils R. H., Keezer R. C. v [35], s. 127.
- [48] Lucovsky G., de Neufville J. P., Galeener F. L.: Phys. Rev. B9, 1591 (1974).
- [49] Lucovsky G., Galeener F. L., Keezer R. C., Geils R. H., Six H. A.: Phys. Rev. B10, 5134 (1974).
- [50] Lucovsky G., Nemanich R. J., Galeener F. L. v *Amorphous and Liq. Semiconductors*, Proc. Int. Conf., 7th (University Edinburgh, 1977) s. 130.
- [51] Lucovsky G., Galeener F. L.: J. Non-Cryst. Solids 37, 53 (1980).
- [52] Thorpe M. F., Galeener F. L.: Phys. Rev. B22, 3078 (1980).
- [53] Giehler M.: Phys. Stat. Sol. (b) 106, 193 (1981).
- [54] Itoh S., Fujiwara T.: J. Non-Cryst. Solids 51, 175 (1982).
- [55] Lucovsky G., Wong C. K., Pollard W. B.: J. Non-Cryst. Solids 59—60, 839 (1983).
- [56] Nemanich R. J., Solin S. A., Lucovsky G.: Proc. Int. Conf. Amorphous Liq. Semiconductors, 6th (Leningrad 1976), s. 518.
- [57] Giehler H., Pilz W.: Phys. Stat. Sol. (b) 93, 641 (1979).
- [58] Pisářek M., Koudelka L.: Materials Chemistry 7 (1982), 499—508.

- [59] Koudelka L., Horák J., Pisářčík M.: Chem. Zvesti 35, 327 (1981).
 - [60] Koudelka L., Frumar M., Pisářčík M.: J. Non-Cryst. Solids 41, 171 (1980).
 - [61] Kato M., Onari S., Arai T.: Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1803 (1980).
 - [62] Koudelka L., Horák J., Pisářčík M., Sakál L.: J. Non-Cryst. Solids 31, 339 (1979).
 - [63] Koudelka L., Pisářčík M.: Solid State Commun. 41, 115 (1982).
 - [64] Koudelka L., Pisářčík M.: *Proceedings of the International Conference „Amorphous Semiconductors“* 82, Bucuresti 1982, 129–131.
 - [65] Koudelka L., Pisářčík M.: Mat. Chem. Phys. 9, 571 (1983).
 - [66] Koudelka L., Pisářčík M.: J. Non-Cryst. Solids 64, 87 (1984).
 - [67] Koudelka L., Pisářčík M., Ananičev V. A.: J. Mater. Sci. Lett. 3, 825 (1984).
-

MILAN VÍCH, VLADIMÍR NOVOTNÝ: NOVÉ PŘÍSTUPY KE SLEDOVÁNÍ PEVNOSTI SKLA, IP 2–3/1983 SVÚS.

Pevnost skla je důležitý údaj při jeho používání a současně i v mnoha případech limitujícím faktorem.

Informativní přehled autorů udává pokrok při jejím určování, dosažený do r. 1982. Je rozdělen do dvou částí. V prvé jsou shrnutý teoreticko-experimentální poznatky s bohatými odkazy na literaturu. Je definován lom na základě šíření trhlinky. Jsou uvedeny prvotní názory Griffithovy, definován faktor intenzity napětí K_n a stanoven vztah mezi rychlosťí šíření trhlinky a K_1 . To umožňuje autorům stanovit vztah pro výpočet životnosti tělesa při konstantním napětí. Pro předvídaní lomu jsou rozebrány metody založené na statistické teorii pevnosti, na lokalizaci, tvaru a velikosti trhlin a na analýze naměřených hodnot součinitele intenzity napětí. Jsou uvedeny metody měření součinitele K_1 a konstant charakterizujících rychlosť šíření trhlinky. Zvláštní pozornost zaslhuje nová metoda, založená na akustické emisi, kdy jsou detekovány tranzitní napěťové vlny vznikající při elementárních porušeních v materiálu. Ve druhé části jsou uvedeny některé práce provedené v oblasti pevnosti skel v SVÚS. Byla sledována pevnost plochého skla typu Foucault, pevnost brýlových skel a skleněných trubek. Je stanovena závislost mezi rozměrem povrchových vad a pevností v ohybu. Byl určen vztah mezi velikostí lomového zrcátka a pevnosti. Pro statistické hodnocení pomocí Weibullova rozdělení byl v SVÚS vypracován program na mikroprocesorovém systému TNS. Jsou uvedeny příklady pro skla typu Float. Samostatná kapitola je věnována metodice akustické emise, použité ke kontrole a předpovědi pevnosti skla.

Svou přehledností a výběrem informací publikace umožňuje rychlou orientaci v současných poznatcích o pevnosti skla a je určena širší sklářské veřejnosti.

Fr. Beránek

STÁTNÍ VĚDECKÁ KNIHOVNA BRNO vydává řadu bibliografických přehledů z oboru silikátů, zejména z oboru stavebních hmot. Z těchto přehledů vyjímáme z poslední doby (1984, 1985):

„Perspektivy životního prostředí sv. 3. Využití elektrárenského popílku“, zpracovala D. Němcová. V publikaci je tematicky zpracováno 630 odkazů ze světové literatury za posledních 15 let. Odkazy se dotýkají problematiky elektrárenských popílků.

„Modifikující přísady ve výrobě stavebních materiálů“, zpracoval prof. M. Matoušek a ing. V. Herzliková. Tematické zpracování literárních odkazů z let 1978–1984 (celkem 718), které v širokém záběru se dotýkají problematiky případ (všech druhů) při výrobě a zpracování sádry, cementů, betonů, keramiky a dalších.

„Termochemická (entalpiometrická) analýza“, zpracoval doc. J. Brandstetr, doc. J. Huleja, dr. D. Němcová. Bibliografický přehled o roztokové termometrické analýze (se speciálním zaměřením na analýzy silikátů) zahrnuje 653 odkazů — knihy, časopisecké články a patenty.

Všechny tyto publikace SVK Brno obsahují dále soupis časopisů z daného období, soupis autorů, vysvětlivky zkratek (vše v abecedním pořadí). Tyto publikace jsou cenným zdrojem informací v daném oboru. V těchto publikacích je treba vyzdvihnout specializované zaměření bibliografických údajů.

Škvára