

## Struktur von Gläsern des Systems $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$

Janko Dimitriev <sup>\*,a</sup>, Vesselin Dimitrov <sup>a</sup>  
und Michail Arnaoudov <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Hochschule für chemische Technologie, Lehrstuhl für Technologie  
der Silikate, Sofia 56, Bulgarien

<sup>b</sup> Universität „Kliment Ochridsky“, Chemische Fakultät, Sofia,  
Bulgarien

(Eingegangen 12. September 1977)

### *Structure of Glasses From the $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$ System*

Glasses from the  $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$  system and  $\alpha$ - and  $\beta$ -crystalline modifications of  $\text{TeO}_2 \cdot \text{VO}_2$  ( $\text{TeVO}_4$ ) are studied by IR-spectroscopy in the 1400–400  $\text{cm}^{-1}$  range. Similarity is established in the area near 970  $\text{cm}^{-1}$  of the spectrum between  $\text{TeVO}_4$  glass and the  $\beta$ -form. The continuous shift of the band from 970  $\text{cm}^{-1}$  to 950  $\text{cm}^{-1}$  with increasing  $\text{TeO}_2$  content in the glasses is connected with the indirect influence on the nonbridging V—O bond.

It is shown that the local environment of the V in some glasses from  $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$  and  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  system is similar:  $\text{VO}_5$  polyhedra.

### I. Einführung

Die Tellurit—Vanadatgläser zeichnen sich durch eine hohe Elektronenleitfähigkeit aus, so daß sie in der heutigen Elektronik Anwendung finden können. Deshalb ist eine gründlichere Untersuchung erforderlich. In unseren zwei vorangegangenen Arbeiten<sup>1,2</sup>, wurden an Hand von IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturuntersuchungen Schlußfolgerungen über die Grundstruktureinheiten des Systems  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  gezogen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen über die bei Reduktionsbedingungen erhaltenen Gläser weitergeführt. Da die Ausgangskomponenten  $\text{TeO}_2$  und  $\text{VO}_2$  sind, nehmen wir an, daß das Vanadium hauptsächlich als Vanadium(IV) vorliegt. Es ist bekannt, daß diese zwei Oxide die Verbindung  $\text{TeO}_2 \cdot \text{VO}_2$  ( $\text{TeVO}_4$ ) bilden, welche dimorph ist<sup>3,4</sup>.

## II. Experimenteller Teil

Als Ausgangskomponenten für die Durchführung der Synthese wurden  $\text{TeO}_2$  (Merck, 99,9 %) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Reanal, 99,5 %) benutzt. Zuerst wurde  $\text{V}_2\text{O}_3$  durch Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1000 °C synthetisiert.  $\text{VO}_2$  wurde durch 70stdg. Sinterung einer Mischung von gleichen (molaren) Mengen  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  in einer evakuierten Quarzampulle bei 900 °C gewonnen<sup>5</sup>. Die Verbindung  $\text{TeVO}_4$  ist nach  $\text{TeO}_2 + \text{VO}_2 = \text{TeVO}_4$  dargestellt worden.

Das  $\alpha$ - $\text{TeVO}_4$  wurde bei 600 °C 12 Stdn. unter Vakuum, das  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  bei 650 °C aus der  $\alpha$ -Form erhalten<sup>3</sup>. Alle Phasen wurden röntgenographisch mit einem Gerät URS 50 IM (CuK $\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) identifiziert. Das glasartige  $\text{TeVO}_4$  und die Gläser im Bereich von 50 bis 75 mol %  $\text{TeO}_2$  wurden durch Abschrecken der Schmelzen in evakuierten Quarzampullen erhalten.

Die IR-Spektren der Gläser und die kristallinen Proben wurden in Nujol photometriert. Die Spektren wurden am Doppelstrahlspektrometer UR-10 Zeiss Jena im Bereich 1400–400 cm<sup>-1</sup> (1400–700 cm<sup>-1</sup> Prisma NaCl, 700–400 cm<sup>-1</sup> Prisma KBr) aufgenommen. Die Genauigkeit der Absorptionsmaxima für die glasartigen Proben, betrug  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  und bei den kristallinen Proben  $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Diffraktogramm des glasartigen  $\text{TeVO}_4$  wurde im Apparat „Philips“ (CuK $\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Impulsanalytator, Proportionalzähler) aufgenommen. Durch die Anwendung der Fourier-Analyse wurde die Kurve der radialem Elektronenverteilung berechnet<sup>6</sup>. An der experimentellen Intensitätskurve wurden vorher Korrekturen für Untergrund, Polarisation und nichtkohärente Streuung eingetragen. Die Normierung wurde gemäß Normann<sup>7</sup> durchgeführt. Das Integral wurde mittels einer von Tatarinowa<sup>8</sup> beschriebenen Methode berechnet. Der Abbrucheffekt wurde gemäß Hosemann u. a.<sup>9</sup> eingeschätzt.

## III. Ergebnisse

Die IR-Spektren der kristallinen und glasförmigen Phasen sind in Abb. 1 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die Spektren der Verbindung  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  (2TV) in kristallinem und glasartigem Zustand gegeben<sup>1</sup>. Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 1 angegeben. Die radiale Elektronenverteilung für das Glas  $\text{TeVO}_4$  ist in Abb. 3 dargestellt.

## IV. Diskussion

Nach Meunier, Darriet und Gally<sup>3,4</sup> sind die Strukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  verschieden. Die Grundstruktureinheiten in  $\alpha$ - $\text{TeVO}_4$  sind  $\text{TeO}_3$ -trigonale Pyramiden und  $\text{VO}_6$ -Oktaeder<sup>3</sup>. Das  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  ist aus  $\text{VO}_5$ -Polyedern (Abb. 2a) mit einer nichtbrückenartigen, kürzeren Bindung V—O (1,61 Å) aufgebaut. Das elementare Polyeder des Tellurs in der  $\beta$ -Form ist eine trigonale Bipyramide (Abb. 2b), wobei eine von den Bindungen Te—O (2,20 Å) bedeutend länger ist. Zwei  $\text{TeO}_4$ -Gruppen bilden  $\text{Te}_2\text{O}_6$ -Einheiten, wobei ihre Sauerstoffatome gleichzeitig auch den  $\text{VO}_5$ -Gruppen angehören (Abb. 2c)<sup>4</sup>.

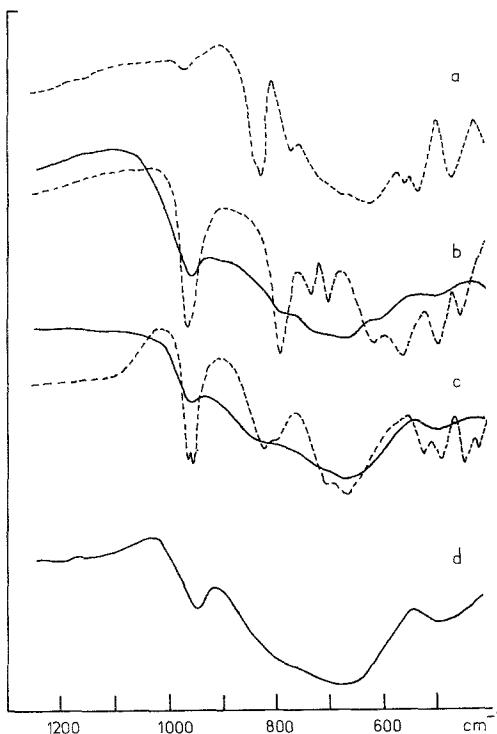


Abb. 1. IR-Spektren von Gläsern (——) und kristallinen Phasen (----).  
 a)  $\alpha\text{-TeVO}_4$ , b)  $\beta\text{-TeVO}_4$ , c)  $2TV = 2\text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ , d) 75 mol %  $\text{TeO}_2$ , 25 mol %  $\text{VO}_2$

Tabelle 1. IR-Spektren von kristallinen und glasartigen Phasen (Absorptionsfrequenz in  $\text{cm}^{-1}$ )

$\alpha\text{-TeVO}_4$	$\beta\text{-TeVO}_4$	$2TV$	$\text{TeVO}_4$	$2TV$	75 mol % $\text{TeO}_2$
Kristall			25 mol % $\text{VO}_2$ Glas		
970	970	960—950	970	975	950
835	790	820	680	680	680
760	730	800	500	500	500
620	700	670			
570	615	530			
545	575	495			
475	498	450			
	463	425			

Es ist bekannt, daß die Frequenzen der V—O-Valenzschwingungen bei einem Übergang von der  $XO_4^-$  zur  $XO_6$ -Koordination<sup>10</sup> sinken, was mit einer Vergrößerung der Länge der X—O-Bindungen erklärt werden kann. Im IR-Spektrum von  $VO_2$  wurden von Fredericson u. a.<sup>11</sup>

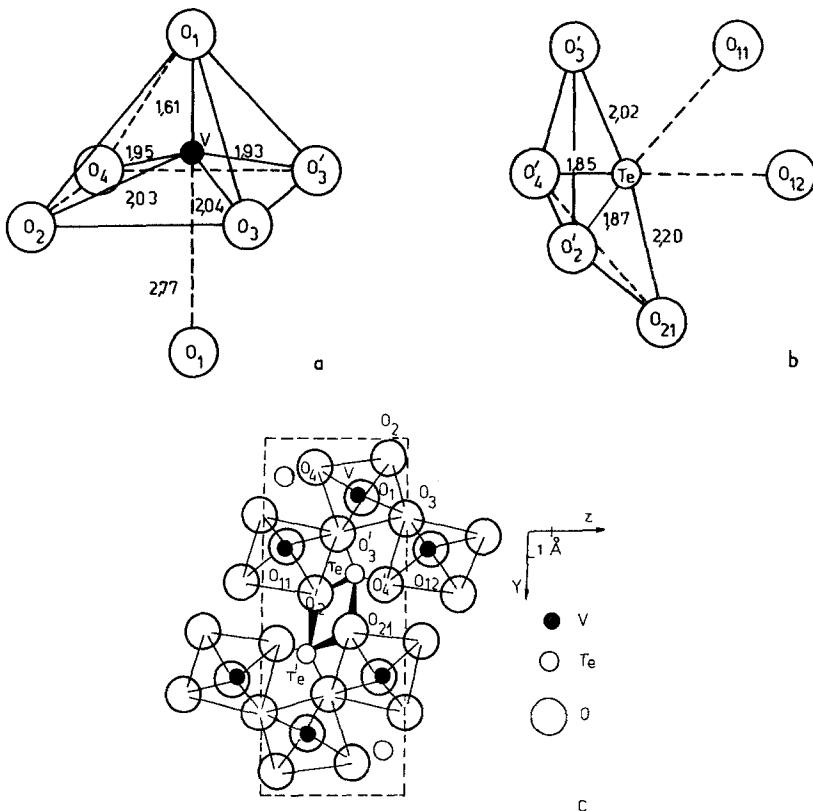


Abb. 2. Kristalline Struktur der Verbindung  $\beta$ - $TeVO_4$  (gemäß<sup>4</sup>). a) Elementares Koordinationspolyeder des Vanadiums (Distanz in Å). b) Elementares Koordinationspolyeder des Tellurs (Distanz in Å). c) Grundmotiv der Struktur des  $\beta$ - $TeVO_4$

intensive Banden bei  $880$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  und ein ganz schwaches Absorptionsmaximum bei  $980\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Nach unseren und auch Oppermanns u. a.<sup>5</sup> Untersuchungen liegen die intensiven Banden sogar unter  $700\text{ cm}^{-1}$ . Aus Abb. 1a ist zu ersehen, daß  $\alpha$ - $TeVO_4$  durch eine intensive Bande bei  $835\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert ist, und eine weitere bei  $970\text{ cm}^{-1}$ , nur angedeutet wird. Umgekehrt ist bei  $\beta$ - $TeVO_4$  die

Banden 970 cm<sup>-1</sup> stark intensiviert (Abb. 1b), was von Vanadaten, die nichtbrückenartige kürzere V—O-Bindungen (siehe z. B. <sup>11,12</sup>) enthalten, bekannt ist. In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> haben wir das Absorptionsmaximum bei 960—950 cm<sup>-1</sup>, der Schwingung der deformierten Vanadyl-Bindung im VO<sub>5</sub>-Polyeder zugeordnet. Analog zu diesen Ergebnissen muß die Bande der  $\beta$ -Form bei 970 cm<sup>-1</sup> den Valenzschwingungen der isolierten Bindung V—O (1,61 Å) zugeordnet werden (Abb. 2a). Die wesentlich verschiedenen Spektren der beiden Modifikationen bestätigen die schon genannten röntgenographischen Angaben<sup>3,4</sup>.

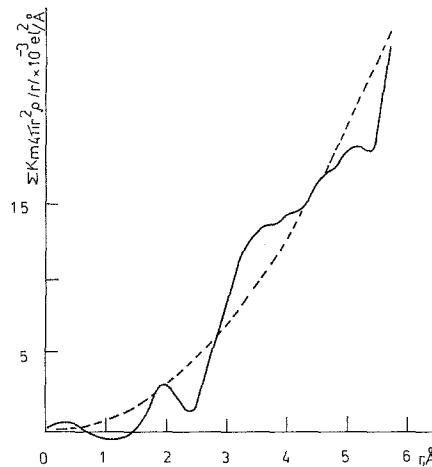


Abb. 3. Kurve der radialen Elektronenverteilung im Glas TeVO<sub>4</sub>

Im Glas mit der Zusammensetzung TeVO<sub>4</sub> wird auch eine Bande bei 970 cm<sup>-1</sup> (Abb. 1b) beobachtet, die der gleichen Bande im kristallinen  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> entspricht. Daraus folgt, daß das Glas eine Nahordnung ähnlich der der  $\beta$ -Form und nicht der der  $\alpha$ -Modifikation besitzt. Eine analoge Strukturinformation erhalten wir auch aus der Kurve der Elektronenverteilung. Auf der radialen Kurve (Abb. 3) ist ganz deutlich ein Maximum bei 2 Å zu erkennen. Es kann als bedingt von den Abständen Te—O und V—O interpretiert werden, welche Abstände für die kristalline  $\beta$ -Form die Mittelwerte von 1,98 Å für Te—O- bzw. 1,91 Å für die V—O-Bindungen, aufweisen. Aus der Fläche des Maximums wurde die Koordination des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff auf 4,90 und des Tellurs gegenüber dem Sauerstoff auf 2,88 berechnet. Diese Ergebnisse weisen auf das Vorhandensein von VO<sub>5</sub>- und TeO<sub>3</sub>-Gruppen im glasartigen TeVO<sub>4</sub> hin.

Die Herabsetzung der Koordination des Tellurs gegenüber dem Sauerstoff im Glas, im Vergleich mit der kristallinen  $\beta$ -Form, wo man das Bestehen von  $\text{TeO}_4$ -Gruppen<sup>4</sup> annimmt, verdankt man wahrscheinlich der Zerstückelung der Strukturelemente der längeren Te—O-Bindungen (2,20 Å; Abb. 2c). Diese Veränderung der Koordinationszahl des Tellurs ist vielleicht auch ein Grund für den Unterschied zwischen den IR-Spektren des glasartigen  $\text{TeVO}_4$  und der  $\beta$ -Form im Bereich 750—650 cm<sup>-1</sup>.

Die obigen Ergebnisse bestätigen das allgemeine Prinzip, daß solche Verbindungen eine Neigung zur Glasbildung haben, die eine niedrige Koordinationszahl des Kations dem Sauerstoff gegenüber besitzen.

Speziell für die Gläser vom System  $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$  könnte man bestimmte strukturelle Schlußfolgerungen ziehen. Das vierwertige Vanadium ist nicht günstig für die Glasbildung, wenn es in einer sechsfachen Koordination gegenüber dem Sauerstoff (z. B.  $\text{VO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{TeVO}_4$ ) steht. In diesem Falle spielt es die Rolle eines Gitterbildners, weil es möglich ist  $\text{VO}_5$ -Polyeder zu bilden, die sich bei einer genügend hohen Konzentration des Vanadiums zu Ketten  $(\text{VO}_4)_{n}^{4n}$  polymerisieren. Sie sind nicht gleichmäßig verteilt und haben eine gestörte Weitordnung wegen des obengenannten Zerbrechens der Te—O-Bindungen.

Mit der Veränderung der Glaszusammensetzung des analysierten Systems in Richtung von  $\text{TeO}_2$  sinkt die Absorptionsbande von 970 cm<sup>-1</sup> bis 950 cm<sup>-1</sup> (Abb. 1d). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im System  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  festgestellt. Das kann, wie dort, durch die weitere Deformation der  $\text{VO}_5$ -Polyeder und durch den indirekten Einfluß auf die kürzere V—O-Bindung der Telluritkomplexe, die mit einer Annäherung an  $\text{TeO}_2$  sich vielleicht von  $\text{TeO}_3$  in  $\text{TeO}_4$  umwandeln, erklärt werden. Wir aber nehmen in allen Fällen an, daß der isolierte Charakter der Bindung V—O erhalten bleibt, d. h., daß sie nicht-brückenartig bleibt. Das wird bei der Untersuchung der Gläser vom System  $\text{R}_2\text{O}$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{TeO}_2$ <sup>13</sup> bestätigt, wobei ein Übergang von  $\text{VO}_5$ - in  $\text{VO}_4$ -Gruppen mit zwei kurzen Bindungen beobachtet wird ( $R$  ist ein Alkali-Element).

Beim Vergleich der IR-Spektren der glasartigen  $\text{TeVO}_4$  und  $2TV$ , ist hervorzuheben, daß der Verlauf der Spektral-Kurven analog ist (Abb. 1c). Außerdem wird bei einem Vergleich der von uns erhaltenen Kurve der radialen Verteilung in  $\text{TeVO}_4$  mit der in  $2TV$  festgestellt<sup>2</sup>, daß die Koordinationszahl des Tellurs und des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff in beiden Fällen die gleiche ist. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das Vanadium(IV) und -(V)  $\text{VO}_5$ -Polyeder bilden. Diese Tatsache läßt uns annehmen, daß in komplizierten Vanadatgläsern, gleichzeitig mit hoher Konzentration von Vanadium(IV) und

Vanadium(V), die Polyeder des Vanadiums gleichartig sein werden, was von einer wesentlichen Bedeutung für die Interpretierung ihrer elektrischen Eigenschaften ist.

### V. Schlußfolgerung

Die Struktur des glasartigen  $\text{TeVO}_4$  ist gleichartig mit der der kristallinen  $\beta$ -Modifikation. Als Grundbauelemente erscheinen  $\text{TeO}_3$ - und  $\text{VO}_5$ -Gruppen mit einer nichtbrückenartigen V—O-Bindung. Es wird bewiesen, daß die Koordination des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff in Gläsern des Systems  $\text{TeO}_2$ — $\text{VO}_2$  und  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ , den  $\text{VO}_5$ -Gruppen gleich ist.

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. Dimitriev, M. Arnaudov und V. Dimitrov, Mh. Chem.* **107**, 1335 (1976).
- <sup>2</sup> *J. Dimitriev, E. Gateff, E. Kashchieva und V. Dimitrov, XI. Internat. Congress on Glass, Prague* **1**, 159 (1977).
- <sup>3</sup> *G. Meunier, J. Darriet und J. Galy, J. Solid State Chem.* **5**, 314 (1972).
- <sup>4</sup> *G. Meunier, J. Darriet und J. Galy, J. Solid State Chem.* **6**, 67 (1973).
- <sup>5</sup> *H. Oppermann, W. Reichelt, U. Gerlach, E. Wolf, W. Bruckner, W. Moldenhauer und H. Wich, Phys. Stat. Sol. (a)* **28**, 439 (1975).
- <sup>6</sup> *B. E. Warren, H. Kruter und O. Morningstar, J. Amer. ceram. Soc.* **19**, 202 (1936).
- <sup>7</sup> *N. Norman, Acta Crystallogr.* **10**, 370 (1957).
- <sup>8</sup> *L. Tatarinova, Elektronografia amorfnych vechtstv. Moskva: Nauka*. 1972.
- <sup>9</sup> *R. Hosemann, K. Lemm und H. Krebs, Z. Phys. Chem.* **41**, 121 (1965).
- <sup>10</sup> *J. Zarzycki, Phys. Non-Cryst. Sol., Delft, S. 525*, 1964.
- <sup>11</sup> *L. Frederickson und D. M. Hausen, Anal. Chem.* **35**, 818 (1963).
- <sup>12</sup> *A. A. Ivakin und A. A. Fotiev, Chimia piativalentnogo vanadia v vodnich rastvorach, S. 69. Svredlovsk*: 1971.
- <sup>13</sup> *J. Dimitriev, M. Arnaudov und V. Dimitrov, in Vorbereitung.*