

## ВЛИЯНИЕ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ\*

С целью изучения влияния пятиокси ванадия на физико-химические и электрические свойства стекол системы  $P_2O_5-TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5$  выбрана серия стекол с постоянным соотношением окислов  $P_2O_5, Nb_2O_5, TiO_2$ .

Аналогичное исследование было проведено нами по изучению влияния  $Nb_2O_5$  на свойства стекол указанной системы. Определена роль  $Nb_2O_5$  в их структуре [1]. Изучение указанной серии стекол дает вполне объективную оценку роли  $V_2O_5$  в них. Варка опытных стекол осуществлялась в электропечи с силовыми нагревателями при температуре  $1300-1350^\circ$  в течение 30-40 мин. Синтезированные стекла были черного цвета, с тончайшей металлизированной пленкой на поверхности.

Увеличение содержания  $V_2O_5$  в составах стекол заметно снижает температуру ликвидуса с 1350 до  $1300^\circ C$ , понижает вязкость расплава. Причиной тому служит легкая поляризуемость иона ванадия, обусловленная сравнительно большим ионным радиусом и недостроенной внешней электронной оболочкой [2]. С увеличением  $V_2O_5$  понижается и устойчивость стеклообразного состояния. Расплав, содержащий свыше 20 мол. %  $V_2O_5$ , — при охлаждении мгновенно кристаллизуется.

Исследования физико-химических свойств стекол показали, что микротвердость их с введением  $V_2O_5$  снижается от 645 до  $388 \text{ кг/мм}^2$ , а температура начала размягчения — от  $680$  до  $570^\circ C$  (рис. 1). Судя по снижению указанных свойств, можно заключить, что с ростом содержания  $V_2O_5$  уменьшается прочность структурной сетки стекла, которая в свою очередь определяется типом ковалентности связей  $Me-O$ . Ионы  $P^{5+}, Ti^{4+}, V^{5+}, V^{4+}$  характеризуются высокой степенью ковалентности связей с кислородом и должны обеспечить большую суммарную прочность связей структурной сетки стекла.

Вероятно, снижение свойств вызвано присутствием в структуре стекла ионов, характеризующихся сильной ионной связью с кислородом, чем названные выше ионы. По нашему мнению, такими ионами могут быть  $V^{3+}$ . Согласно [3], можно предположить, что в силу высокого восстановительного потенциала расплава значительная часть ионов ванадия ( $V^{5+}$ ) восстанавливается до состояния низшей валентности ( $V^{3+}$ ). Связь  $V^{3+}$  носит более ионный характер, чем  $V^{5+}-O$  и  $V^{4+}-O$ . Кроме того, ион трехвалентного ванадия имеет больший ионный радиус ( $r_{V^{3+}} = 0,67$ ) и меньший заряд. Наличие ионов трехвалентного ванадия, характеризующихся более слабыми связями с кисло-

\*Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М. Бобковой.

родом, большим ионным радиусом и малым зарядом, снижает прочность химических связей в стекле, ослабляет его структуру. В результате снижаются микротвердость и температура начала размягчения стекол. С увеличением содержания  $V_2O_5$  снижается также плотность стекол.

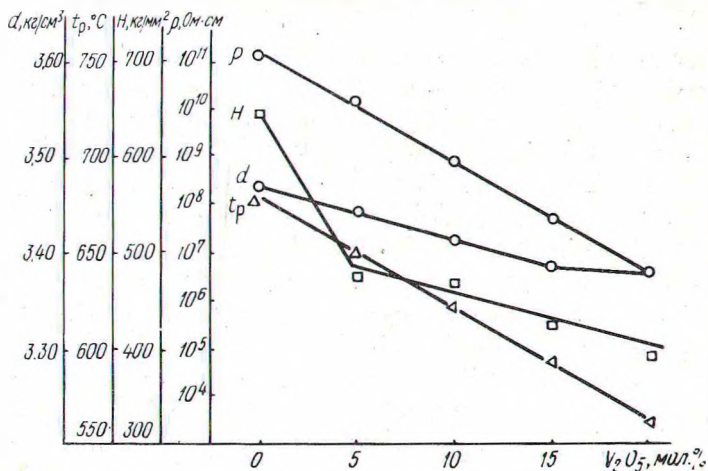


Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств стекол от концентрации  $V_2O_5$ :

$H$  — микротвердость;  $d$  — плотность;  $t_p$  — температура начала размягчения;  $\rho$  — электрическое сопротивление.

Стекла данной серии устойчивы по отношению к воде и 1 н HCl и разрушаются под действием щелочи (потери массы при кипячении в 1 н NaOH составляют 25%). Высокая кислотостойкость стекол (0,05%), по-видимому, объясняется кислотным характером окислов, входящих в составы стекол ( $P_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ).

Исследуемые стекла обладают низким электрическим сопротивлением относятся к классу стеклообразных полупроводников. С введением  $V_2O_5$  объемное удельное электросопротивление снижается с  $28 \cdot 10^{11}$  до  $6,5 \cdot 10^7$  Ом·см и с  $2 \cdot 10^4$  до  $3,5 \cdot 10^4$  при 50 и 300° соответственно (см рис. 1). Энергия активации проводимости, вычисленная для интервала температур 100–50°, у стекла, не содержащего  $V_2O_5$ , составляет 0,625 э.в. Введение 5 мол. %  $V_2O_5$  снижает энергию активации до 0,475 э.в. При дальнейшем увеличении  $V_2O_5$  она практически не изменяется и при 20 мол. %  $V_2O_5$  равна 0,450 э.в.

Проводимость ванадатных стекол так же, как и других полупроводниковых стекол, содержащих окислы элементов переменной валентности, осуществляется с помощью перехода электронов между разновалентными ионами, занимающими эквивалентные положения в структуре стекла. В работе [4] предполагается, что миграция электронов проводимости осуществляется между

ионами четырех- и пентавалентного ванадия, находящимися в равноценных октаэдрах  $[VO_6]$ . Структура групп  $[VO_6]$  меняется от ленточной к слоистой, далее к цепочечной, в зависимости от числа ионов кислорода, участвующих в образовании этих групп. Ленты, слои и цепочки обеспечивают пути проводимости для электронов. Причем большей электропроводностью обладают стекла, в которых отношение  $V^{4+} / V^{5+} \approx 0,5\%$ . С ростом этого отношения электропроводность стекол резко снижается [5].

Анализируя полученные результаты исследования электрических свойств опытных стекол, логично предположить, что с ростом содержания  $V_2O_5$  (в пределах рассматриваемых концентраций) увеличивается число ионов  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ . Однако, вероятно, их отношение ( $V^{4+} / V^{5+}$ ) не должно превышать 0,5%. Сравнивая влияние  $Nb_2O_5$  на свойства стекол [1], приходим к выводу, что если  $Nb_2O_5$  оказывает косвенное влияние на электропроводность стекол и ионы ниобия непосредственного участия в электропереносе не принимают, ионы ванадия занимают доминирующее положение в обеспечении полупроводниковых свойств опытных стекол.

### Л и т е р а т у р а

1. Рачковская Г.Е., Хомич Э.В. Влияние пятиокси ниобия на физико-химические свойства ванадийсодержащих фосфатных стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 72—76.
2. Китайгородский И.И., Карпеченко В.Г. Синтез и исследование некоторых ванадиевых стекол. — Стекло и керамика, 1958, № 6, с. 8—10.
3. Kumar S. Magnetic and spectrophotometric Studies on glasses containing vanadium. — Physics and Chem. Classes, 1964, v. 5, № 4, p. 107—110.
4. Janakirama — Rao. V. Structure and Mechanism of Conduction of Semiconductor Glasses. — Journal of American Ceramic Society, 1965, 48, №6, p. 311—319.
5. Kennedy T.N., Mackenzie J.D. Role of the network former in semi-conducting oxide glasses. — Physics and Chem. of Glasses, v. 8, № 5, 1967, p. 169—173.

УДК 660.01

З.Ф.МАНЧЕНКО, Н.Г.САЕВИЧ

### ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВИНЕЦ- И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ\*

Легкоплавкие свинец- и висмутсодержащие стекла представляют интерес для защиты и изоляции полупроводниковых приборов и интегральных схем, а также в качестве припоев в спаях с металлами, стеклами, керамикой.

Во всех случаях, как правило, используется не монолитное стекло, а тонкоизмельченный порошок, который оплавляется до стеклообразного состо-

\*Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.Н.Ермоленко.