

**ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$** **М.В. Дяденко, Д.С. Быченко, Е.Д. Василевич, Г.В. Горохов, А.Г. Сидоревич**

Михаил Васильевич Дяденко (ORCID 0000-0002-4555-9401)\*, Анастасия Геннадьевна Сидоревич (ORCID 0000-0003-4081-1062)

Кафедра технологии стекла и керамики, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru\*

Дмитрий Сергеевич Быченко (ORCID 0000-0002-7055-4274), Егор Дмитриевич Василевич, Глеб Викторович Горохов (ORCID 0000-0003-3102-8930)

Научно-исследовательское учреждение, Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, 11, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: dzmitrybychanok@yandex.by, egor.vasilevich.1998@mail.ru, glebgorokhov@yandex.ru

*Представлены результаты исследований высокочастотных электромагнитных свойств щелочных боросиликатных стекол, модифицированных оксидами лантана, титана и циркония, во взаимосвязи с их структурой. Экспериментально измерены значения спектральных коэффициентов отражения и пропускания исследуемых материалов в диапазоне частот 12–18 ГГц. В статье приведены типичные спектры комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов стекол в диапазоне 20 Гц–1 МГц, в соответствии с которыми как вещественная, так и мнимая части уменьшаются с ростом частоты, при этом мнимая часть убывает существенно быстрее. Показано, что исследуемые стекла могут быть использованы в качестве вакуумплотной диэлектрической основы с малыми потерями при разработке высокочастотных устройств, работающих в СВЧ-диапазоне. Установлено влияние химического состава опытных стекол на величину их диэлектрической проницаемости в диапазонах частот 20 Гц – 1 МГц и 12–18 ГГц. Проведено изучение структуры исследуемых стекол методом рамановской спектроскопии. Выявлено влияние оксидов лантана, титана и циркония на степень полимеризации структурного каркаса. Присутствие  $\text{La}_2\text{O}_3$  в натрийборосиликатном стекле вызывает уменьшение полимеризации борокремнекислородной структурной сетки стекла во всем диапазоне вводимых концентраций за счет того, что  $\text{La}_2\text{O}_3$  находится в октаэдрической позиции и выступает в структуре стекла в роли модификатора. Введение в состав натрийборосиликатного стекла оксида циркония оказывает более существенное влияние на деполимеризацию структурной сетки стекла, чем добавки оксида лантана. Наиболее серьезные структурные перестройки проявляются при введении в составы таких стекол  $\text{TiO}_2$ , так как он выступает в роли стеклообразователя, формируя структурные мотивы  $[\text{TiO}_4]$ , которые будут соединяться с кремнекислородной составляющей, образуя мостики типа  $\text{Si-O-Ti}$ .*

**Ключевые слова:** сверхвысокочастотное излучение, стекло, структура, комплексная диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери

**Для цитирования:**

Дяденко М.В., Быченко Д.С., Василевич Е.Д., Горохов Г.В., Сидоревич А.Г. Высокочастотные электромагнитные свойства боросиликатных стекол с добавками  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 55–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6529.

**For citation:**

Dyadenko M.V., Bychanok D.S., Vasilevich E.D., Gorokhov G.V., Sidorevich A.G. High-frequency electromagnetic properties of borosilicate glasses with additives of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 55–63. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6529.

## HIGH-FREQUENCY ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF BOROSILICATE GLASSES WITH ADDITIVES OF $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$

M.V. Dyadenko, D.S. Bychanok, E.D. Vasilevich, G.V. Gorokhov, A.G. Sidorevich

Mihail V. Dyadenko (ORCID 0000-0002-4555-9401)\*, Anastasia G. Sidorevich (ORCID 0000-0003-4081-1062)  
Department of Glass and Ceramic Technology, Belorussian State Technological University, Sverdlov st., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus  
E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru\*

Dzmitry S. Bychanok (ORCID 0000-0002-7055-4274), Egor D. Vasilevich, Gleb V. Gorokhov (ORCID 0000-0003-3102-8930)

Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya st., 11, Minsk, 220006, Republic of Belarus

E-mail: dzmitrybychanok@yandex.by, egor.vasilevich.1998@mail.ru, glebgorokhov@yandex.ru

*The results of studies of high-frequency electromagnetic properties of alkaline borosilicate glasses modified with lanthanum, titanium, and zirconium oxides concerning their structure are presented. The values of the spectral reflection and transmission coefficients are experimentally measured in the frequency range 12–18 GHz. The article presents typical spectra of the complex dielectric constant of the studied glass samples in the range of 20 Hz–1 MHz, according to which both the real and imaginary parts decrease with increasing frequency, while the imaginary part decreases much faster. It is shown that the studied glasses can be used as a vacuum-tight dielectric base with low losses in the development of high-frequency devices operating in the microwave range. The influence of the chemical composition of the experimental glasses on the value of their dielectric permittivity in the frequency ranges of 20 Hz – 1 MHz and 12–18 GHz is established. The structure of the studied glasses was studied by Raman spectroscopy. The influence of lanthanum, titanium, and zirconium oxides on the degree of polymerization of the structural framework was revealed. The presence of  $\text{La}_2\text{O}_3$  in sodium borosilicate glass causes a decrease in the polymerization of the borosilicon-oxygen framework of glass in the entire range of introduced concentrations since  $\text{La}_2\text{O}_3$  is in the octahedral position and acts as a modifier in the glass structure. The introduction of zirconium oxide into the composition of sodium borosilicate glass has a more significant effect on the depolymerization of the glass structure than the addition of lanthanum oxide. The most serious structural changes are observed when  $\text{TiO}_2$  is introduced into the compositions of such glasses, since it acts as a glass-forming agent, forming structural motifs  $[\text{TiO}_4]$ , which will combine with the silicon-oxygen component, forming Si–O–Ti type bridges.*

**Key words:** ultrahigh-frequency radiation, glass, structure, complex permittivity, dielectric losses

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных информационных технологий обуславливает постоянно возрастающий спрос на компактные высокоскоростные системы связи и передачи данных. Широкий класс таких систем и устройств работает в радиочастотном и микроволновом диапазонах, причем рабочая частота таких систем постоянно возрастает, что опре-

деляет новые задачи для разработки легких, термически стабильных материалов, обладающих заданными электромагнитными характеристиками в широком частотном диапазоне.

Развитие мощных магнетронов и проведение научных исследований в области взаимодействия микроволновой энергии с различными материалами открыли новые возможности для промышленного применения сверхвысокочастотной (СВЧ) техники и технологии [1-2]. Вместе с тем

требования промышленной безопасности определяют снижение уровня воздействия СВЧ-излучения до предельно-допустимых значений, определяемых нормативно-технической документацией. Это, в первую очередь, обусловлено опасным воздействием данного вида излучения на организм человека, а во вторую, оно неблагоприятно влияет на работу электрических приборов [3].

За счет повышенной термической стойкости и повышенной стойкости к механическим повреждениям материалы на основе боросиликатных стекол широко используются в промышленности [4-7]. Главными преимуществами боросиликатных стекол являются их сравнительно невысокая стоимость и относительно низкий температурный коэффициент линейного расширения по сравнению со стеклами натрий-кальций-силикатной системы [8].

Введение различных добавок в состав боросиликатных стекол позволяет существенно варьировать их физико-химические свойства [8]. Тем не менее, большинство комплексных исследований боросиликатных стекол с различного рода добавками сфокусировано на изучении их оптических и механических характеристик. Исследования таких стекол в радио- и СВЧ-диапазонах встречаются довольно редко и представляют большой практический интерес для разработки и проектирования вакуумных криогенных СВЧ-устройств, высокочастотных гермовводов, термостабильных СВЧ-переходников и др. В работе [9] показано, что  $TiO_2$  может быть включен в значительных количествах в другие стеклообразующие оксидные системы. Добавление  $TiO_2$  в составы стекол способствует улучшению их стеклообразующей способности, химической стойкости и стабилизации структуры.  $TiO_2$  обладает привлекательными характеристиками: химическая стабильность и высокий показатель преломления, помимо этого его иногда используют в качестве фотокатализатора [10]. В работе [11] авторами установлено, что добавление  $TiO_2$  в состав стеклокерамики позволяет получать материалы с улучшенными механическими и теплофизическими характеристиками.

В работе [12] отмечено, что добавление  $La_2O_3$  в боросиликатную стеклокерамическую систему использовалось для получения хорошо сформированных, взаимосвязанных, удлиненных кристаллитов различных фаз во время кристаллизации образцов стекла.  $La_2O_3$  также играет важную роль в увеличении роста и зарождения кристаллитов в стеклообразной матрице.

Как было показано в работе [13], добавление в боросиликатную матрицу диоксида циркония

позволяет существенно улучшить механические характеристики и увеличить прочность на холодное раздавливание.

Таким образом, обзор недавних публикаций показывает, что введение добавок  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  в исходную боросиликатную матрицу положительно сказывается на механических свойствах получаемых материалов. В данной работе помимо структурных характеристик будет изучено влияние добавок  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  на электромагнитные характеристики щелочных боросиликатных стекол в диапазоне частот 20 Гц–1 МГц и 12–18 ГГц.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез опытных стекол осуществляли в фарфоровых тиглях при температуре  $1475 \pm 25$  °C в газовой пламенной печи периодического действия. Скорость подъема температуры составляла 250 °C/ч с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. После выработки образцы стекол толщиной 7-10 мм подвергались отжигу в муфельной печи марки SNOL 6,7/1100 при температуре  $560 \pm 5$  °C с выдержкой при ней 1 ч.

Исследуемые стекла представляют собой немагнитный материал, поэтому их электромагнитные характеристики полностью описываются частотными спектрами комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

В диапазоне частот 20 Гц–1 МГц спектры  $\epsilon$  измерялись при помощи анализатора иммитанса широкополосного E7-28. Прибор также может использоваться для прецизионных измерений значений импеданса компонентов и материалов. Для проведения исследований комплексной диэлектрической проницаемости стекол с различными типами добавок, исследуемые образцы в виде плоскопараллельных пластин помещались между двумя электродами измерительной ячейки, которая представляет собой плоский конденсатор. Прибор позволяет проводить измерения импеданса ячейки с исследуемым образцом. Частотные зависимости импеданса с учетом толщины образца и площади его поверхности используются для расчета комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon = \epsilon' + i \cdot \epsilon'' \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – комплексная диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon'$  – действительная часть диэлектрической проницаемости;  $\epsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

Измерения амплитуд отраженного и прошедшего сигналов от исследуемых образцов стекол проводились в диапазоне частот 12-18 ГГц волновым методом при помощи векторного анализатора цепей Микран Р4М. На основании экспериментальных спектров прохождения и отражения

рассчитывалась комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемых образцов.

Рамановские спектры зарегистрированы с использованием 3D сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350, SOL Instruments Ltd. и лазера длиной волны 532 нм при одинаковых условиях и комнатной температуре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах нами выполнены базовые исследования электрофизических и физико-химических свойств щелочных боросиликатных стекол [14-16], для синтеза которых была выбрана система  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$  (где  $R_2O - Na_2O, K_2O, Li_2O$ ). С целью изучения влияния модифицирующих добавок на структуру и электрофизические характеристики боросиликатных стекол проведено модифицирование стекла оптимального состава щелочной боросиликатной системы оксидами  $La_2O_3, ZrO_2$  и  $TiO_2$ , вводимыми последовательно взамен  $SiO_2$  в количестве от 2,5 до 7,5 мол. %.

Чем выше степень ковалентности связей в структуре стекла, тем ниже будет величина поляризации. Критерием ковалентности химической связи служит разность электроотрицательностей элементов. В ряду силикатных стекол наиболее высокой степенью ковалентности связей характеризуется кварцевое стекло, а по мере введения в его состав оксидов-модификаторов возрастает доля немостиковых атомов кислорода и, как результат, связей с более высокой степенью ионности [17].

Введение оксидов  $La_2O_3, TiO_2$  и  $ZrO_2$  взамен  $SiO_2$  будет способствовать увеличению доли связей  $[-Si-O-R-Si-O-]$  (где  $R - La^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}$ ) с более высокой степенью ионности, чем связь  $[-Si-O-Si-]$ . Известно [18], чем выше поляризующее действие вводимого катиона, тем в более значительной степени будет ослабляться связь  $Si-O$  в структурном мотиве  $[-Si-O-R-Si-O-]$  [17].

Поляризация представляет собой процесс воздействия постоянного либо переменного электрического поля на частицу, в результате которого происходит смещение в ней электрических зарядов. Поляризующее действие иона (т. е. его способность деформировать другой ион) возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса иона и определяется его электронной структурой. Поляризующее действие иона тем значительнее, чем выше его заряд и меньше радиус [19]. В рамках данных исследований более высоким поляризующим действием (более высокой электроотрицательностью) обладает ион титана (1,54), чем ионы

лантана (1,10) и циркония (1,33), о чем свидетельствуют приведенные данные [17].

Типичные спектры комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов стекол в диапазоне 20 Гц–1 МГц представлены на рис. 1(а).

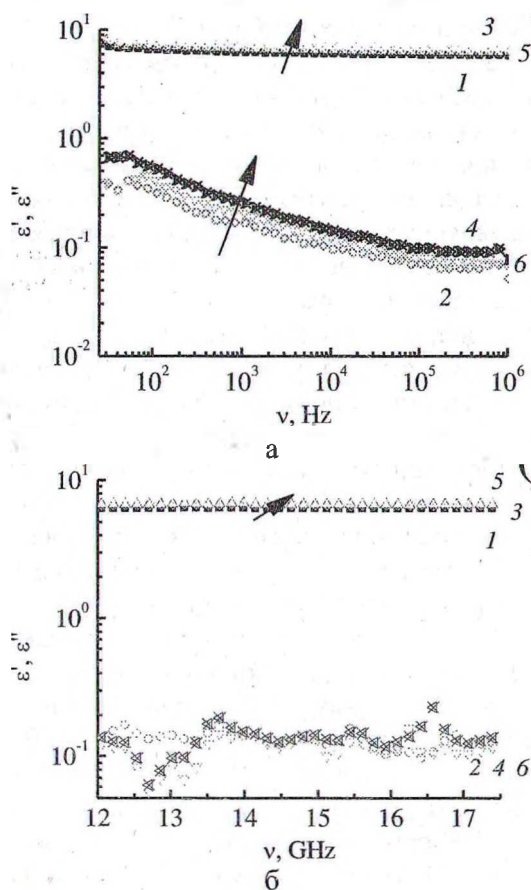


Рис. 1. Частотная зависимость действительной (1, 3, 5) и мнимой части (2, 4, 6) диэлектрической проницаемости образцов стекол, модифицированных 2,5 мол.% (1, 2), 5 мол.% (3, 4) и 7,5 мол.% (5, 6)  $ZrO_2$ , в диапазоне частот: 20 Гц–1 МГц (а), 12–18 ГГц (б)

Fig. 1. Frequency dependence of the real (1, 3, 5) and imaginary parts (2, 4, 6) of the dielectric permittivity of glass samples modified with 2.5 mol.% (1, 2), 5 mol.% (3, 4) and 7.5 mol.% (5, 6)  $ZrO_2$ , in the frequency range: 20 Hz–1 MHz (a), 12–18 GHz (b)

В качестве примера представлены спектры стекол с добавками  $ZrO_2$ . Спектры образцов с добавками  $La_2O_3$  и  $TiO_2$  имеют схожий характер, вещественная часть  $\epsilon'$  имеет значения порядка 7-8, а мнимая – 0,5 и монотонно убывает с ростом частоты прилагаемого электромагнитного поля.

Анализ рис. 1(а) показывает, что с ростом концентрации вводимых добавок во всем частотном диапазоне наблюдается монотонный рост значений комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых стекол. Также на рис. 1(а) отчетливо видно, что для стекол, модифицированных

ZrO<sub>2</sub>, наблюдается существенная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости. Как вещественная, так и мнимая части уменьшаются с ростом частоты. Также стоит отметить, что с увеличением частоты мнимая часть  $\epsilon$  убывает существенно быстрее вещественной. Соответственно тангенс угла диэлектрических потерь (отношение мнимой части  $\epsilon$  к вещественной) уменьшается с ростом частоты. Данная особенность существенно отличает рассматриваемые стекла от, например, полимеров, для которых обычно мнимая часть увеличивается с частотой либо имеет максимум в области 0,1 МГц [20]. Уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты говорит о перспективности использования данных стекол в СВЧ-диапазоне в качестве вакуумплотных материалов с малыми потерями.

Типичные спектры комплексной диэлектрической проницаемости исследуемых образцов стекол в диапазоне 12–18 ГГц представлены на рис. 1(б). Анализ результатов показывает, что добавление ZrO<sub>2</sub> вызывает незначительное увеличение вещественной части диэлектрической проницаемости. Тем не менее, влияние ZrO<sub>2</sub> на свойства боросиликатных стекол менее выражено по сравнению с низкими частотами. Так, в диапазоне 12–18 ГГц стекла с 5,0 и 7,5 мол. % ZrO<sub>2</sub> имеют практически идентичные значения диэлектрической проницаемости. Мнимая часть  $\epsilon''$ , связанная с поглощением электромагнитного излучения, также практически не зависит от наличия добавок ZrO<sub>2</sub>. Данные результаты получены на основании измерений амплитуд прошедшего и отраженного сигналов через образцы стекол толщиной 0,9 мм.

По результатам измерения электромагнитного отклика образцов опытных стекол толщиной 0,9±0,1 мм установлено, что значения спектральных коэффициентов отражения и пропускания составляют 35–50% и 50–60%, соответственно. Коэффициент поглощения во всем диапазоне измерений не превышал 5% для всех рассмотренных образцов стекол. Максимальная величина коэффициента отражения (порядка 50%) наблюдалась у стекла с содержанием ZrO<sub>2</sub> 5,0 мол. % при общем коэффициенте пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона 45% [17, 21]. Отметим, что спектры образцов, включающих La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, имеют схожий характер, их основные особенности представлены в таблице. Диэлектрическая проницаемость исходного щелочного боросиликатного стекла на частоте 15 ГГц принимала значения  $\epsilon = 5,3 + i0,05$ .

Таблица

Концентрационная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости исследованных стекол на частоте 15 ГГц

Table. Concentration dependence of the complex dielectric permittivity of the studied glasses at a frequency of 15 GHz

Концентрация, %	Re( $\epsilon$ ) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Im( $\epsilon$ ) La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Re( $\epsilon$ ) ZrO <sub>2</sub>	Im( $\epsilon$ ) ZrO <sub>2</sub>	Re( $\epsilon$ ) TiO <sub>2</sub>	Im( $\epsilon$ ) TiO <sub>2</sub>
2,5	6,0	0,07	6,3	0,08	5,5	0,07
5,0	6,4	0,11	6,8	0,10	6,5	0,09
7,5	6,9	0,07	6,7	0,11	6,5	0,08

Рост значений  $\epsilon$  с увеличением количества вводимых оксидов связан в первую очередь с формированием в структуре стекла областей с повышенной поляризуемостью. Диэлектрическая проницаемость исследованных стекол в рассматриваемом диапазоне 12–18 ГГц не обладает выраженной дисперсией, что позволяет рассмотреть ее концентрационную зависимость на фиксированной частоте 15 ГГц [17].

Действительная часть диэлектрической проницаемости находится в диапазоне 5,5–6,9 и обладает существенной зависимостью от концентрации вводимого оксида (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Примечательно, если стекло содержит в своем составе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, зависимость носит монотонно-возрастающий характер, а для стекол, включающих ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, наблюдается насыщение [17, 21, 22].

С целью выявления взаимосвязи между величиной электрофизических характеристик и формируемыми в стекле структурными группировками изучена структура опытных стекол методом рамановской спектроскопии [22].

Боросиликатные стекла представляют собой системы с двумя катионными стеклообразователями, каждый из которых может образовывать собственные анионные группы при взаимодействии с оксидами щелочных металлов. Особенности образования боратных и силикатных составляющих и их реакции определяют основные структурные особенности и физико-химические свойства боросиликатных стекол и расплавов [23–26]. Кроме того, свойства боросиликатных стекол являются функцией структурного состояния бора.

Боросиликатная структура связана с колебательными модами в среднечастотной (400–850 см<sup>-1</sup>) области, обусловленной полимеризацией боро- и кремнекислородных тетраэдров, и высокочастотной области (850–1250 см<sup>-1</sup>), связанной с колебательными модами оксида кремния.

Оксид кремния в структуре стекла представлен тетраэдрическими группировками  $[\text{SiO}_4]$  с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q4), с 3 (Q3), с 2 (Q2), с 1 (Q1) и тетраэдрическими единицами, в которых все атомы кислорода немостиковые (Q0).

Добавление  $\text{La}_2\text{O}_3$  в щелочное боросиликатное стекло в количестве от 2,5 до 7,5 мол. % изменяет относительную интенсивность низкочастотной полосы при  $500\text{ см}^{-1}$ , обусловленной деформационными колебаниями связей  $\text{Si-O-Si}$  [27]. Вместе с тем увеличение количества  $\text{La}_2\text{O}_3$  вызывает смещение указанного пика в сторону более высокого волнового числа (до  $550\text{ см}^{-1}$ ).

Полоса в области  $610\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям данбуритоподобных колец в структуре стекла, состоящих из двух тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и двух тетраэдров  $[\text{BO}_4]$ .

Присутствие  $\text{La}_2\text{O}_3$  в натрий боросиликатном стекле вызывает увеличение интенсивности высокочастотных пиков в области  $1000\text{-}1100$  и  $590\text{ см}^{-1}$ , обусловленных симметричными и асимметричными колебаниями связей типа  $\text{Si-O-Si}$ . При этом плечо высокочастотной полосы ( $1020\text{ см}^{-1}$ ) с ростом содержания оксида лантана становится более выраженным, трансформируясь в дублетную полосу  $1010\text{-}1060\text{ см}^{-1}$ .

Полоса при  $770\text{ см}^{-1}$  характеризует наличие четырехкоординированного бора в диборатных группировках и бороксольных кольцах. Интенсивность данного пика несколько снижается с ростом содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Это, вероятно, связано с тем, что  $\text{La}_2\text{O}_3$ , находясь в октаэдрической позиции, выступает в структуре стекла в роли модификатора и способствует образованию тетраэдров  $[\text{BO}_4]$ . Полимеризация борокремнекислородной составляющей структурной сетки стекла уменьшается во всем диапазоне вводимых концентраций.

Введение в состав натрийборосиликатного стекла оксида циркония взамен  $\text{SiO}_2$  в количестве от 2,5 до 7,5 мол. % оказывает более существенное влияние на деполимеризацию структурной сетки стекла: происходит смещение пика при  $995\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область с одновременным увеличением его интенсивности. Это, вероятно, свидетельствует о преобладании группировок Q2 над группировками Q3. Кроме того, указанная замена вызывает увеличение интенсивности сложной полосы с максимумом при  $1410\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями связей  $\text{B-O}$  в треугольниках  $[\text{BO}_3]$ . Следует подчеркнуть, что с ростом оксида циркония усиливается интенсивность плеча при  $1100\text{ см}^{-1}$ .

Наиболее серьезные структурные перестройки проявляются при введении в составы стекол  $\text{TiO}_2$  взамен  $\text{SiO}_2$  в количестве 2,5-7,5 мол. %.

Дело в том, что оксид титана в структуре стекла может выступать как в роли стеклообразователя, так и в роли модификатора. Данный факт определяется основностью стекла, то есть наличием в его составе оксидов щелочных и щелочно-земельных элементов. Учитывая достаточно высокое содержание в составе стекла  $\text{Na}_2\text{O}$ , можно предположить, что  $\text{TiO}_2$  в структуре опытных стекол будет выступать в роли стеклообразователя, формируя структурные мотивы  $[\text{TiO}_4]$ , которые будут соединяться с кремнекислородной составляющей посредством атома кислорода, образуя мостики типа  $\text{Si-O-Ti}$ .

Правоту данного предположения подтверждает наличие полос в интервалах  $900\text{-}945$  и  $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ , характерных для атомов  $\text{Ti}$  в тетраэдрической координации. Колебания с максимумом при  $900\text{-}910\text{ см}^{-1}$  вызваны вибрациями связи  $\text{Ti-O}$  в тетраэдрах  $[\text{TiO}_4]$ . Вместе с тем, введение  $\text{TiO}_2$  в составы стекол вызывает появление пика вблизи  $730\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии связей мостикового типа  $\text{Ti-O-Si}$  или  $\text{Ti-O-Ti}$  [28], тогда как интенсивность существующих полос в области  $500\text{-}650\text{ см}^{-1}$  уменьшается.

На рис. 2 приведено раздельное влияние постоянного количества оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  на структуру щелочных боросиликатных стекол.

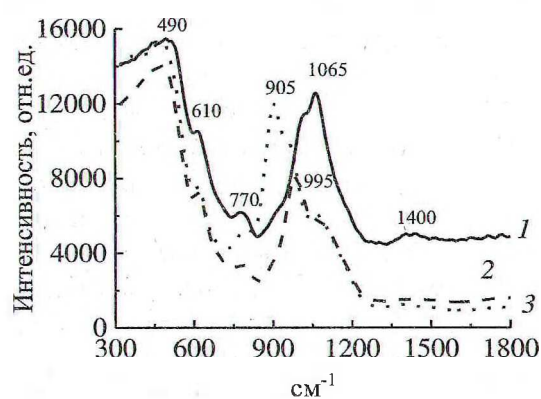


Рис. 2. Влияние добавки в 2,5 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{ZrO}_2$  (2) и  $\text{TiO}_2$  (3) на структуру щелочного боросиликатного стекла  
Fig. 2. The effect of the additive of 2.5 mol. %  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{ZrO}_2$  (2) and  $\text{TiO}_2$  (3) on the structure of alkaline borosilicate glass

Как следует из рис. 2, наиболее значительные структурные изменения наблюдаются при введении оксидов титана и циркония взамен  $\text{SiO}_2$  в количестве 2,5 мол. %, что связано, по-видимому, с

более высоким зарядом вводимого катиона, его поляризующей способностью и электроотрицательностью. Введение  $\text{TiO}_2$  в большей степени способствует деполимеризации структурного каркаса стекла, чем введение оксидов циркония и лантана, что проявляется в смещении полосы, отвечающей валентным колебаниям  $[\text{SiO}_4]$ , в низкочастотную область до  $910 \text{ см}^{-1}$  (в случае с  $\text{ZrO}_2$  смещение происходит до  $970 \text{ см}^{-1}$ , а в случае с  $\text{La}_2\text{O}_3$  – до  $1000 \text{ см}^{-1}$  при равных концентрациях вводимого оксида). При этом интенсивность указанной полосы увеличивается с ростом силы поля по Дитцелю и достигает наибольшего значения у стекол, содержащих  $\text{TiO}_2$ . Приведенные результаты косвенно подтверждают формирование в структуре стекол областей с повышенной поляризуемостью, что обуславливает значительное отражение электромагнитного излучения СВЧ-диапазона [22].

Расширение силикатных полос находится в прямой зависимости от модифицирующей при-

роды катионов: возмущение силикатных звеньев увеличивается с ростом катионной прочности [29].

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, все исследованные стекла характеризуются как диэлектрики с малой диссипацией энергии в СВЧ-диапазоне. Это позволяет рассматривать боросиликатные стекла в качестве материала для элементов СВЧ-соединений. Совокупность структурных и электромагнитных характеристик стекол определяет возможность их использования также в качестве термостойких прозрачных окон для вывода СВЧ-излучения в свободное пространство.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павленко В.И., Лаптева С.Н. Изучение процесса твердения гипсовых вяжущих, затворенных водой, активированной сверхвысокочастотным электромагнитным полем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 47-52. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5552.
2. Яфаров Р.К. Получение и свойства новых нанокпозиционных углеродных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 75-80. DOI: 10.6060/tcct.20165908.26y.
3. Слукин В.М. Техногенные электромагнитные излучения как фактор экологии населенных пространств. *Акад. вестн. УралНИИпроект РААСН*. 2010. № 4. С. 120-124.
4. Немилев С.В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла. СПб: СПбГУ ИТМО. 2011. 175 с.
5. Hubert M., Faber A.J. On the structural role of boron in borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V.55 (3). P.136-158.
6. Бобкова Н.М., Савчин В.В., Павлюкевич Ю.Г., Трусова Е.Е. Оптимизация составов стекол для получения полых стеклянных микросфер. *Весті Нац. академії наук Беларусі. Сер.хім. навук*. 2018. Т. 54. № 2. С. 238-244. DOI: 10.29235/1561-8331-2018-54-2-238-244.
7. Khanna A., Saini A., Chen B., González F., Ortíz B. Structural characterization of  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V. 55. N 2. P. 65-73.
8. Lima M., Monteiro R.C.C., Graça M.P.F., Ferreira da Silva M.G. Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass-alumina composites. *J. Alloys Comp.* 2012. V. 538. P. 66-72. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.05. 024.

#### REFERENCES

1. Pavlenko V.I., Lapteva S.N. Study of process of hardening of gypsum binders, mixing by water, activated by microwave electromagnetic field. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 8. P. 47-52 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017608.5552.
2. Yafarov R.K. Receiving and properties of new nano composite carbon materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 8. P. 75-80 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165908.26y.
3. Slukin V.M. Technogenic electromagnetic radiation as a factor in the ecology of populated areas. *Akad. Vestn. Ural-NIIproekt RAASN*. 2010. N 4. P. 120-124 (in Russian).
4. Nemilov S.V. Optical materials science. Optical glasses. SPb: SPbGU ITMO. 2011. 175 p. (in Russian).
5. Hubert M., Faber A.J. On the structural role of boron in borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V.55 (3). P.136-158.
6. Bobkova N.M., Savchin V.V., Pauliukevich Yu.G., Trusova E.E. Optimization of glass compositions for producing hollow glass micro-spheres. *Vestsi Nats. Akademii Navuk Belarusi. Ser. Khim. Navuk*. 2018. V. 54. N 2. P. 238-244 (in Russian). DOI: 10.29235/1561-8331-2018-54-2-238-244.
7. Khanna A., Saini A., Chen B., González F., Ortíz B. Structural characterization of  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses. *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2014. V. 55. N 2. P. 65-73.
8. Lima M., Monteiro R.C.C., Graça M.P.F., Ferreira da Silva M.G. Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass-alumina composites. *J. Alloys Comp.* 2012. V. 538. P. 66-72. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.05. 024.

9. **Abdel-Hameed S.A.M., Azooz M.A.** Effect of transition metal ions on the development of nanocrystalline phase and optical properties in the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> system. *Ceram. Int.* 2009. V. 35. N 2. P. 643-648. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.01.021.
10. **Ruengsri S., Kaewkhao J., Limsuwan P.** Optical characterization of soda lime borosilicate glass doped with TiO<sub>2</sub>. *Proc. Eng.* 2012. V. 32. P. 772-779. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.02.011.
11. **Cesconeto F.R., Arcaro S., Raupp-Pereira F., Neto J.B.R.** TiO<sub>2</sub> nanoparticulated LZSA glass-ceramic matrix composites. *Ceram. Int.* 2014. V. 40. N 7. P. 9535-9540. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.027.
12. **Gautam C.R., Yadav A.K., Singh P.** Synthesis, crystallization and microstructural study of perovskite (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> borosilicate glass ceramic doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mater. Res. Innovat.* 2013. V. 17. N 3. P. 148-153. DOI: 10.1179/1433075X12Y.0000000045.
13. **Khattab R.M., El Wahsh M.M.S., Zawrah M.F.** Microwave combustion synthesis of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> ceramics: Sinterability, microstructure and mechanical properties. *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.013.
14. **Dyadenko M.V.** Radioprotective Glasses. *Glass Ceramics.* 2019. V. 76. N 7-8. P. 246-251. DOI: 10.1007/s10717-019-00176-5.
15. **Дяденко М.В.** Боросиликатные стекла радиозащитного назначения. *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 37-49. DOI: 10.31857/S0132665121010042.
16. **Дяденко М.В., Любецкий Н.В., Карпович В.А., Петуховская А.Г.** Стекловидные материалы с различным комплексом электрофизических характеристик. *Электрон. техника. Сер.1, СВЧ-техника.* 2018. Вып. 1(536). С. 52-59.
17. **Дяденко М.В., Быченко Д.С., Сидоревич А.Г., Василевич Е.Д., Горюхов Г.В.** Радиофизические характеристики боросиликатных стекол, модифицированных оксидами La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>. Матер. Междунар. науч.-техн. конф. «Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение». Ташкент: ТГТУ. 2021. С. 32–33.
18. **Кручинин Д.Ю., Фарафонтובה Е.П.** Физическая химия стеклообразного состояния. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 108 с.
19. **Ступко Т.В.** Основы общей и неорганической химии. Ч. I. Красноярск: КГАУ. 2016. 213 с.
20. **Bychanok D., Maksimenko S., Bellucci St., Kuzhir P.** Characterizing epoxy composites filled with carbonaceous nanoparticles from dc to microwave. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 12. С. 124103. DOI: 10.1063/1.4798296.
21. **Дяденко М.В., Левицкий И.А., Быченко Д.С., Сидоревич А.Г.** Изучение влияния оксидов TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на электрофизические характеристики щелочных боросиликатных стекол. Тез. докл. 85-й науч.-технич. конф. Проф.-преп. Сост., науч. сотр. и асп. Минск: БГТУ. 2021. С. 21–23.
9. **Abdel-Hameed S.A.M., Azooz M.A.** Effect of transition metal ions on the development of nanocrystalline phase and optical properties in the BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> system. *Ceram. Int.* 2009. V. 35. N 2. P. 643-648. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.01.021.
10. **Ruengsri S., Kaewkhao J., Limsuwan P.** Optical characterization of soda lime borosilicate glass doped with TiO<sub>2</sub>. *Proc. Eng.* 2012. V. 32. P. 772-779. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.02.011.
11. **Cesconeto F.R., Arcaro S., Raupp-Pereira F., Neto J.B.R.** TiO<sub>2</sub> nanoparticulated LZSA glass-ceramic matrix composites. *Ceram. Int.* 2014. V. 40. N 7. P. 9535-9540. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.02.027.
12. **Gautam C.R., Yadav A.K., Singh P.** Synthesis, crystallization and microstructural study of perovskite (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> borosilicate glass ceramic doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mater. Res. Innovat.* 2013. V. 17. N 3. P. 148-153. DOI: 10.1179/1433075X12Y.0000000045.
13. **Khattab R.M., El Wahsh M.M.S., Zawrah M.F.** Microwave combustion synthesis of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> ceramics: Sinterability, microstructure and mechanical properties. *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.013.
14. **Dyadenko M.V.** Radioprotective Glasses. *Glass Ceramics.* 2019. V. 76. N 7-8. P. 246-251. DOI: 10.1007/s10717-019-00176-5.
15. **Dyadenko M.V.** Borosilicate Radiation Shielding Glass. *Fizika Khim. Stekla.* 2021. V. 47. N 1. P. 37–49 (in Russian). DOI: 10.31857/S0132665121010042.
16. **Dyadenko M.V., Lubeckii N.V., Karpovich V.A., Petuhovskaya A.G.** Glass materials with a different set of electrophysical characteristics. *Elektron. Tekhn. Ser.1 SVCH-Tekhnika.* 2018. V. 1(536). P. 52-59 (in Russian).
17. **Dyadenko M., Bychanok D., Sidorevich A., Vasilevich E., Gorokhov G.** Radiophysical characteristics of borosilicate glasses modified with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> oxides. Mater. of the Internat. Sci. and Techn. Conf.«Composite materials based on man-made waste and local raw materials: composition, properties and application». Tashkent: TSTU. 2021. P. 32–33 (in Russian).
18. **Kruchinin D.Ju., Pharafontova E.P.** Physical chemistry of the glassy state. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2021. 108 p. (in Russian).
19. **Stupko T.V.** Fundamentals of general and inorganic chemistry. Part I. Krasnoyarsk: KSAU. 2016. 213 p. (in Russian).
20. **Bychanok D., Maksimenko S., Bellucci St., Kuzhir P.** Characterizing epoxy composites filled with carbonaceous nanoparticles from dc to microwave. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. N 12. С. 124103. DOI: 10.1063/1.4798296.
21. **Dyadenko M., Levitskii I., Bychanok D., Sidorevich A.** Study of the effect of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides on the electrophysical characteristics of alkaline borosilicate glasses. Abstr. of rep. of the 85th Sci. and Techn. Conf. of the teach. staff, research. and postgrad. Minsk: BSTU. 2021. P. 21–23. (in Russian).



22. Дяденко М.В., Быченко Д.С., Сидорович А.Г. Влияние некоторых 3d- и 4f-элементов на структуру и электрофизические свойства щелочных боро-силикатных стекол. Тез. докл. Третьей Росс. Конфи с междунар. уч. «Стекло: наука и практика» GlasSP2021. СПб: ООО Издательство «ЛЕМА». 2021. С. 200–201.
23. Eremyashev V., Osipov A., Osipova L. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations. *Glass Ceramics*. 2011. V. 68. P. 205-208. DOI: 10.1007/s10717-011-9353-5.
24. Kupracz P., Szreder N.A., Gazda M., Karczewski J., Barczynski R.J. Phase separation and electrical properties of manganese borosilicate glasses. *Proc. Eng.* 2014. V. 98. P. 71-77. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.490.
25. Bouty O. Application of the Empirical Potential Structure Refinement technique to a borosilicate glass of nuclear interest. *Proc. Mater. Sci.* 2014. V. 7. P. 32-37. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.10.006.
26. Winterstein-Beckmann A., Möncke D., Palles D., Kamitsos E.I., Wondraczek L. A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity. *J. Non-Crystal. Solids*. 2014. V. 405. P. 196-206. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.020.
27. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineralogist*. 1984. V. 69. N 7-8. P. 622-644.
28. Wang Z., Shu Q., Chou K. Structure of CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Glasses: a Raman Spectral Study. *ISIJ Internat.* 2011. V. 51. N 7. P. 1021-1027. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1021.
29. McMillan P. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>. *Am. Mineralogist*. 1984. V. 69. N 7-8. P. 645-659.
22. Dyadenko M., Bychanok D., Sidorevich A. The influence of some 3d- and 4f-elements on the structure and electro-physical properties of alkaline borosilicate glasses. Abstr. of the Third Russ. Conf. with internat. particip. «Glass: Science and Practice» GlasSP2021. Saint Petersburg: Publishing House LLC «LEMA». 2021. P. 200–201 (in Russian).
23. Eremyashev V., Osipov A., Osipova L. Borosilicate glass structure with rare-earth-metal cations substituted for sodium cations. *Glass Ceramics*. 2011. V. 68. P. 205-208. DOI: 10.1007/s10717-011-9353-5.
24. Kupracz P., Szreder N.A., Gazda M., Karczewski J., Barczynski R.J. Phase separation and electrical properties of manganese borosilicate glasses. *Proc. Eng.* 2014. V. 98. P. 71-77. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.490.
25. Bouty O. Application of the Empirical Potential Structure Refinement technique to a borosilicate glass of nuclear interest. *Proc. Mater. Sci.* 2014. V. 7. P. 32-37. DOI: 10.1016/j.mspro.2014.10.006.
26. Winterstein-Beckmann A., Möncke D., Palles D., Kamitsos E.I., Wondraczek L. A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity. *J. Non-Crystal. Solids*. 2014. V. 405. P. 196-206. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.020.
27. McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineralogist*. 1984. V. 69. N 7-8. P. 622-644.
28. Wang Z., Shu Q., Chou K. Structure of CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Glasses: a Raman Spectral Study. *ISIJ Internat.* 2011. V. 51. N 7. P. 1021-1027. DOI: 10.2355/isijinternational.51.1021.
29. McMillan P. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>. *Am. Mineralogist*. 1984. V. 69. N 7-8. P. 645-659.

Поступила в редакцию 11.10.2021

Принята к опубликованию 20.06.2022

Received 11.10.2021

Accepted 20.06.2022