

# ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ 3d- И 4f-ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Дяденко М.В.<sup>1</sup>, Быченко Д.С.<sup>2</sup>, Сидоревич А.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Республика Беларусь  
E-mail: dyadenko-mihail@mail.ru

Наиболее опасными для человека являются электромагнитные поля высокой и сверхвысокой частот (СВЧ). Критерием оценки степени их воздействия на человека служит количество электромагнитной энергии, поглощаемой им в процессе пребывания в электрическом поле. Защита организма от воздействия СВЧ-излучений состоит в снижении их интенсивности до уровней, не превышающих предельно допустимые.

Отклик материала на воздействие электромагнитного излучения в зависимости от его химического состава и внешних факторов проявляется в отражении, пропускании или поглощении излучения. Эти явления носят комплексный характер с доминирующей ролью одного из них. По отношению к электромагнитному излучению СВЧ-диапазона материалы классифицируют на 3 группы: радиопрозрачные, радиозащитные и радиопоглощающие. В первом случае материал характеризуется минимальной величиной поглощения и отражения СВЧ-излучения, для радиозащитных материалов характерно ослабление воздействия электромагнитного излучения путем его поглощения либо отражения. В последнем случае ослабление электромагнитного излучения происходит преимущественно за счет поглощения.

Поглощение энергии СВЧ-излучения происходит только в том случае, если связь атомов внутри вещества допускает определенную свободу их миграции. Если диполь жестко связан с матрицей, то заметного поглощения СВЧ-энергии происходить не будет.

В ряде предыдущих работ нами проведены базовые исследования электрофизических и физико-химических свойств щелочных боросиликатных стекол [1, 2].

Целью данной работы является изучение влияния некоторых 3d- и 4f-элементов на структуру и электрофизические свойства натрийборосиликатных стекол.

Электрофизические свойства стекол оценивались волноводным методом в диапазоне 1–3 ГГц. При измерении опытных образцов использовали волноводные камеры, представляющие собой отрезки стандартных волноводов с сечением заданного частотного диапазона. По результатам измерения электромагнитного отклика образцов стекол толщиной  $0,9 \pm 0,1$  см установлено наличие у них существенной отражающей способности (значения спектральных коэффициентов отражения и пропускания составили 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 оксида циркония 5,0 мол. %, при общем коэффициенте пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона 45 %.

Установлено, что введение  $TiO_2$  в составы щелочных боросиликатных стекол в количестве 2,5–7,5 мол. % вызывает значительное снижение величины пропускания электромагнитного излучения (на 12 % по сравнению с другими образцами). На наш взгляд, это связано с формированием в структуре стекла областей с повышенной поляризуемостью, обуславливающих общий рост эффективной диэлектрической проницаемости материала и, как результат, увеличение коэффициента отражения.

Одной из основных физических характеристик, присущих непосредственно материалу, а не образцу, является комплексная диэлектрическая проницаемость. Ее действительная часть обуславливает электрическую емкость материала, в то время, как мнимая часть ответственна за диссипацию энергии в материале [3].

Диэлектрическая проницаемость исследованных стекол в рассматриваемом диапазоне не обладает выраженной дисперсией, что позволяет рассмотреть ее концентрационную

зависимость на фиксированной частоте 15 ГГц. Действительная часть диэлектрической проницаемости находится в диапазоне 5,5–7,0 и обладает существенной зависимостью от концентрации вводимого оксида ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Примечательно, если стекло содержит в своем составе  $\text{La}_2\text{O}_3$ , зависимость носит монотонно-возрастающий характер, а для стекол остальных составов, включающих оксиды титана и циркония, наблюдается насыщение.

С целью выявления взаимосвязи между величиной электрофизических характеристик и формируемыми в стекле структурными группировками проведено изучение структуры опытных стекол методом рамановской спектроскопии.

Установлено, что основными структурными элементами щелочных боросиликатных стекол являются кремнекислородный и борокислородный тетраэдры, а также треугольники  $[\text{BO}_3]$ , что подтверждается наличием полос в области 470–500, 900–1100, 1050–1100, и 1360–1420  $\text{см}^{-1}$ . В центре тетраэдрической группировки  $[\text{SiO}_4]$  располагается атом кремния, который вследствие  $sp^3$ -гибридизации связан с четырьмя атомами кислорода. Соединение соседних кремнекислородных тетраэдров происходит вершинами через мостиковый атом кислорода с помощью сложной  $spd$ -гибридизации. При этом угол Si–O–Si между двумя соседними тетраэдрами может изменяться в пределах 120–180°.

Плоские треугольники  $[\text{BO}_3]$  формируются в результате  $sp^2$ -гибридизации и могут соединяться друг с другом в борокислородные кольца, которые характеризуются наличием слабых Ван-дер-ваальсовых сил. Кроме того, бор, имеющий свободную  $p$ -орбиталь, образует дополнительную донорно-акцепторную связь с кислородом, вносимым оксидом натрия. При этом в стекле вследствие  $sp^3$ -гибридизации образуются трехмерные  $\text{BO}_4$ -тетраэдры. Каждая молекула оксида натрия может перевести в четырехкоординированное состояние только одну молекулу бора. В результате получается смешанная структура, в которой плоские  $\text{BO}_3$ -треугольники чередуются с трехмерными  $\text{BO}_4$ -тетраэдрами. За счет этого достигается частичное химическое сшивание плоскостей, повышающее общую связность структуры. Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{BO}_4]$  также соединяются между собой, образуя смешанные мостики типа Si–O–B, о чем свидетельствует наличие полос в области 610–620 и 770–820  $\text{см}^{-1}$ .

Введение оксида лантана в количестве от 2,5 до 7,5 мол. % взамен  $\text{SiO}_2$  оказывает влияние лишь на полосу в области 950–1050  $\text{см}^{-1}$ , вызывая появление дублета.

Наиболее значительные структурные изменения наблюдаются при введении оксидов титана и циркония взамен  $\text{SiO}_2$  в количестве 2,5–7,5 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 в своем составе  $\text{TiO}_2$ . Приведенные результаты косвенно подтверждают формирование в структуре стекол областей с повышенной поляризуемостью, что обуславливает значительное отражение электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Таким образом, все исследованные стекла характеризуются существенно диэлектрическим поведением и малой диссипацией энергии в СВЧ-диапазоне. Данные свойства позволяют рассматривать боросиликатные стекла в качестве материала для элементов СВЧ-соединений. Совокупность структурных и электромагнитных характеристик стекол определяет возможность их использовать в качестве термостойких прозрачных окон для вывода СВЧ-излучения в свободное пространство.

1. Дяденко М.В. Стекла радиозащитного назначения // Стекло и керамика. 2019. №7. С. 8–14.

2. Дяденко М.В., Трусова Е.Е., Сидоревич А.Г. Боросиликатные стекла радиозащитного назначения // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 37–49.

3. Gorokhov G. et al. THz Spectroscopy as a Versatile Tool for Filler Distribution Diagnostics in Polymer Nanocomposites // Polymers. 2020. Vol. 12. № 12. P. 3037.