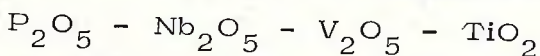


расов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М., - Л., 1960, 78 - 90. 5. Тарасов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. 1965, 23 - 31. 6. Брей Ф.Д. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1965, 237 - 251. 7. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1969. 8. Werren B. E., Bicol J. - J. of the Amer. Ceram. Soc., 1938, 21, 290 - 296. 9. Weil W. - Glass Industry, 1948, 28, 3-8. 10. Richter H., Breitling G., Herre F. - Naturforschung, 1954, 90, 5, 390 - 402. 11. Muller F., Milberg M.E. - J. Amer. Ceram. Soc., 1960, 43, 7, 353 - 356. 12. Weil W. - Glass and Ceram. Bulletin, 1962, 9, 2, 49 - 55. 13. Sun, K-H. - J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 277. 14. Аппен А.А., Глушакова В.Б., Каялова С.С. - В сб.: Неорганические материалы, 1965, 1, 4, 576 - 582. 15. Rowson H. - Proceedings IV International Congress on Glass. Paris, 1956, 62 - 69. 16. Штейнберг Ю.Г. - В сб.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, 29 - 37. 17. Dietzel A. Zeitscher. Elektroch 1942, 48, 1, 9 - 23. 18. Dietzel. - Glastechnische Ber., 1949, 22, 212 - 216.

Н.М. Бобкова, Э.В. Хомич

ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ



Полупроводниковые материалы в настоящее время находят все более широкое применение в электронной технике. Особое внимание привлекает новый материал, получаемый на основе стекол, - полупроводниковый ситалл. Однако по методам разработки и получения ситаллов с полупроводниковыми свойствами, сочетающих в себе положительные качества как стеклообразных, так и кристаллических полупроводников, в литературе имеются весьма ограниченные сведения.

С целью выяснения возможности получения стеклокристаллических полупроводниковых материалов нами исследовалось стеклообразование в системе $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$.

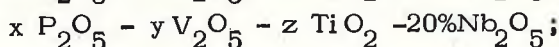
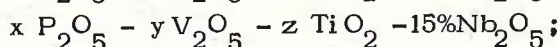
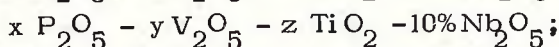
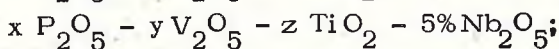
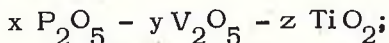
Фосфатные системы характеризуются высокой способностью растворять в значительных количествах окислы переходных металлов [1], обеспечивающих полупроводниковые свойства. Имеется ряд работ [2 - 5], посвященных исследованию стекол ва-

надийсодержащих фосфатных систем, обладающих специфическими свойствами: высокой проводимостью; наличием термоэлектродвижущей силы; избирательным светопропусканием и поглощением; легкоплавкостью. Установлено также, что P_2O_5 влияет на степень окисления V_2O_5 , обеспечивая существование ванадия в различной степени окисления [5 - 6]. Но при этом следует отметить, что в большинстве случаев стекла, содержащие ванадий в значительных количествах, отличаются сравнительно низкой химической устойчивостью. Введение Nb_2O_5 , согласно немногочисленным литературным данным [7 - 8], способствует повышению химической устойчивости стекол как щелочных силикатных, так и фосфатных систем. Установлено положительное влияние окиси ниобия и на ряд других свойств стекол [9 - 10].

Все вышесказанное свидетельствует о том, что исследование системы $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$ может представлять значительный как теоретический, так и практический интерес. Литературные данные по изучению этого вопроса отсутствуют.

Синтез опытных стекол осуществлялся путем сплавления шихт, составленных из сырьевых материалов, в качестве которых применялись однозамещенный фосфат аммония, пятиокись ванадия, двуокись титана (марки "ч.д.а.") и техническая пятиокись ниобия (РЭТУ-674-61). Варка стекол производилась в корундизовых тиглях в электрической печи с силитовыми нагревателями. Стекла варились по одинаковому тепловому режиму с выдержкой при максимальной температуре $1400^\circ C$ в течение 1 ч. Температура выработки стекол $1330 - 1350^\circ C$.

Области стеклообразования устанавливались по составам хорошо проварившихся и не кристаллизующихся при естественном охлаждении стекол. Определение областей стеклообразования исследуемой нами системы проводилось в следующих сечениях:



где $x = 10 \div 50$ мол.%; $y = 5 \div 70$; $z = 5 \div 70$ мол.%.

Хорошая стеклообразующая способность составов тройной системы $P_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$ (рис. 1,а) подтверждается наличием обширной области стеклообразования, расположенной в центральной части диаграммы. Стекла можно получать при варьировании компонентов в довольно широких пределах: $P_2O_5 - 15 \div 80$ мол.%; $TiO_2 - 5 \div 55$ и $V_2O_5 - 25 \div 80$ мол.%;

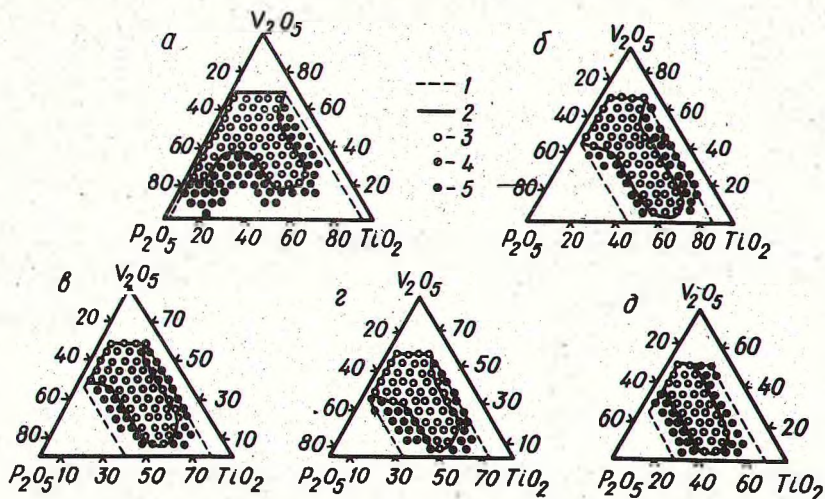


Рис. 1. Диаграммы стеклообразования системы $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$: 1—граница области изученных составов, 2—граница стеклообразования при $1400^\circ C$, 3—прозрачные стекла, 4—стекла, кристаллизующиеся при выработке, 5—спек; а—без Nb_2O_5 , б—5 мол. % Nb_2O_5 , в—10 мол. % Nb_2O_5 , г—15 мол. % Nb_2O_5 , д—20 мол. % Nb_2O_5 .

При введении 5 мол. % Nb_2O_5 (рис. 1,б) в систему $P_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$ область стеклообразования существенно смещается. Предельное содержание P_2O_5 сокращается до 40 мол.%, а TiO_2 , наоборот, увеличивается с 55 до 65 мол. %. Довольно существенное возрастание предельного содержания TiO_2 , способного входить в стеклообразующие составы, свидетельствует о том, что первые добавки Nb_2O_5 оказывают активное влияние на структурное состояние титана, по-видимому, увеличивая

устойчивость групп $[TiO_4]$. Такого же типа закономерность была установлена в системе $P_2O_5 - Nb_2O_5 - TiO_2 - Fe_2O_3$ [10].

При этом, очевидно, образуется преимущественно титано-кислородная сетка (содержание TiO_2 до 65 мол.%), в которую встраиваются группы $[PO_4]$ и $[NbO_4]$.

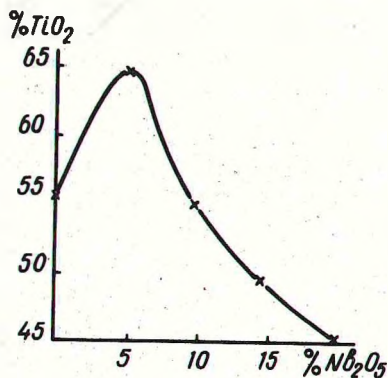


Рис. 2. Изменение предельного содержания TiO_2 в стеклообразующих составах при введении Nb_2O_5 .

Повышение содержания Nb_2O_5 от 5 до 10 и 15 мол. % (рис. 1, в, г) практически не оказывает существенного влияния на положение областей стеклообразования, вызывая лишь некоторое сокращение последних. Количество P_2O_5 в стеклообразующих составах сохраняется в пределах $15 \div 35$ мол. %. Но с увеличением содержания Nb_2O_5 свыше 5 мол. % наблюдается постепенное снижение предельного содержания TiO_2 в стеклах. Если при первых добавках оно возросло от 55 до 65 мол.%, то в сечениях с 10 и 15 мол. % Nb_2O_5 наблюдается обратная закономерность: предельное содержание TiO_2 падает соответственно до 55 и 50 мол. %. Еще более резко оно уменьшается (до 45 мол. %) в стеклообразующих составах, содержащих 20 мол. % Nb_2O_5 (рис. 2).

Следует также отметить, что переход к последнему сечению с 20 мол. % Nb_2O_5 (рис. 1, д) приводит к значительному изменению в положений области стеклообразования. Резко сокращается не только предельно возможное количество TiO_2 , но и сужаются пределы содержания P_2O_5 ($25 \div 35$ мол. %). Подобное явление, очевидно, обусловлено тем, что, с одной стороны, с повышением содержания Nb_2O_5 идет накопление групп $[NbO_6]$, не встраивающихся в общую структурную сетку стекла, а с другой — ниобий в больших количествах спо-

собен частично переводить титан из состояния $[\text{TiO}_4]$ в $[\text{TiO}_6]$, как это было показано в работе [11]. Оба эти фактора ведут к снижению стеклообразования в системе. Накопление группы $[\text{NbO}_6]$ обуславливает и увеличение минимального количества P_2O_5 , необходимого для образования стекла.

Что же касается окиси ванадия, то содержание ее в стеклах изучаемой системы может колебаться в очень широких пределах - от 5 до 70 мол. % (возможно, и выше, см. рис. 1, а). И на эти пределы варьирование Nb_2O_5 и TiO_2 существенного влияния не оказывает.

Однако факт получения стекол с 70 мол. % V_2O_5 свидетельствует о возможности формирования преимущественно ванадиевокислородной сетки, в которую встраиваются группы $[\text{PO}_4]$ и др.

Таким образом, на основании анализа результатов исследования стеклообразования в системе $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ можно сделать следующие выводы:

Г. Первые добавки Nb_2O_5 (5 мол. %) способствуют повышению устойчивости группы $[\text{TiO}_4]$ и формированию преимущественно титанокислородной сетки, в которую встраиваются группы $[\text{PO}_4]$ и $[\text{NbO}_4]$.

2. Повышение содержания Nb_2O_5 до 10 - 15 мол. % оказывает незначительное влияние на положение областей стеклообразования в системе.

3. Введение 20 мол. % Nb_2O_5 приводит к резкому сокращению области стеклообразования и значительному снижению предельно возможного содержания TiO_4 в стеклообразующих составах. Это, вероятно, обусловлено накоплением групп $[\text{NbO}_6]$ и возможностью частичного перевода групп $[\text{TiO}_4]$ в $[\text{TiO}_6]$.

4. Очевидно, возможно образование преимущественно ванадиевокислородной сетки с внедренными в нее группами $[\text{PO}_4]$.

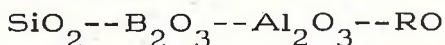
Л и т е р а т у р а

1. Везер Ван. Фосфор и его соединения. М. - Л., 1962, 605 - 609. 2. Стенворт Дж. - Мат-лы IУ международн. конгресса по стеклу в Париже, Париж, 1956. 3. Denton E. P., Rawson H., Stanworth J. Vanadate Glasse. - Nature, 1954, 173. 4. Китайгородский И.И., Карпеченко В.Т. Стекло и керамика, № 6, 1958, 8 - 10. 5. Матвеев М.А., Мельник М.Г., Котельникова Г.Д., Гласова М.П. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971,

155. 6. Rabin dranath Majundar, Durgadas Lahiri. - Trans Jundian. Ceram. Soc., 1972, 121 - 126. 7. Янишевский В.И. - В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, 1964, 76 - 82. 8. Матвеев М.А., Ржевуская Т.Л., Милевская Р.Н. - В сб.: Стеклообразное состояние. Ереван, 1970, 276. 9. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24 - 28. 10. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973, 165. 11. Рачковская Г.Е. Автореф. канд. дис. Минск, 1974.

Н.Н. Ермоленко, В.И. Шамкалович,
Е.М. Дятлова, В.Г. Михалевич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Исследование бесщелочных систем, содержащих двухвалентные катионы с различными по величине ионными радиусами, представляет несомненный интерес как с точки зрения получения некристаллизующихся стекол, так и стекол с высоким удельным сопротивлением, пригодных для использования в электронной промышленности.

В основу наших исследований положена шестикомпонентная бесщелочная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{SrO}$. Диаграмма состояния выбранной системы не изучалась. Наиболее полно изучена тройная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Е. Флинтон и Л. Уэллом [1], а также Г. Морейем и Е. Ингерсом [2]. Частично изучена четырехкомпонентная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ [3-5].

Содержание составляющих окислов в исследованных стеклах системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{SrO}$ изменялось: SiO_2 от 50 до 70; CaO — от 2,5 до 35; B_2O_3 — от 5 до 20, ZnO и SrO от 0 до 2,5 мол. %.