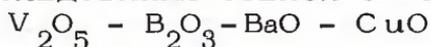


вып. 2. Владимир, 1971. 6. Синицин Б.В. Стронций. Обзор литературы. М., 1962. 7. Городецкая О.Г., Бобкова Н.М., Шалимо З.Н. - "Стекло". Тр. НИИ стекла, 1971, № 3. 8. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974. 9. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970. 10. Сырицкая З.М., Кутукова Е.С. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. 11. Пат. США № 3650781, заявл. 28.08.69, опубл. 21.03.72. 12. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970. 13. Шолохович М.Л., Проскурякова Б.Ф., Зворыкина Е.К. - В сб.: Кристаллизация и фазовые превращения. Минск, 1971. 14. Жунина Л.А. и др. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 4. Ярославль, 1974. 15. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем, вып. 1. М. - Л., 1965. 16. Андреев Н.С. и др. Явления ликвации в стеклах. Л., 1974. 17. Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969. 18. Евстропьев К.С., Кузнецов А.И. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. 19. Lawles W.N.N. Three application areas for  $\text{SrTiO}_3$  glass-ceramics - IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, 1972, N2.

М.П. Гласова, М.Т. Мельник, Л.Г. Ходский

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



До недавнего времени в электронике в качестве активных элементов схем находили применение только кристаллические полупроводники, а стекло использовалось лишь в качестве вспомогательного материала. Но с открытием класса стеклообразных полупроводников стекло стали применять в качестве активных элементов - датчиков, плоскостных и точечных детекторов, мишеней в суперорбитоновых трубках, электронных ключей и запоминающих устройств [1, 2]. Поэтому разработка новых полупроводниковых стекол, в том числе и на основе пятиокиси ванадия, а также изучение влияния состава на их свойства представляют не только теоретический, но и практический интерес.

О свойствах стекол полупроводниковой системы  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO - CuO$ , содержащей 15, 25, 30 мол.%  $B_2O_3^*$ , нами сообщалось ранее [3].

Настоящее исследование посвящено изучению многоборных стекол этой системы (содержание  $B_2O_3$  40 и 50%), а также стекол частных тройных систем. Были определены области стеклообразования, температура варки и размягчения, электропроводность, плотность и водоустойчивость.

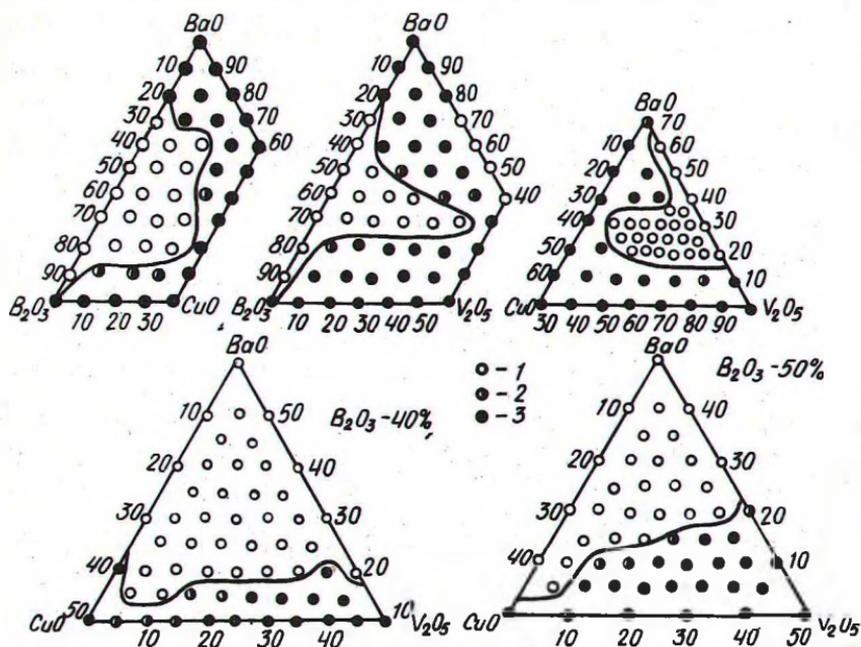


Рис. 1. Области стеклообразования в системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO - CuO$  с 40 и 50%  $B_2O_3$  и в ее частных тройных системах: 1 - стекло; 2 - частичная кристаллизация; 3 - кристаллизация.

Стекла синтезировали в корундизовых тиглях емкостью 25 мл в электрической силитовой печи. В качестве реактивов использовали  $V_2O_5$ ,  $H_3BO_3$ ,  $BaCO_3$  и  $CuO$  марок х.ч. и ч.д.а.

На рис. 1. изображены области стеклообразования исследуемых систем. Наибольшую область стеклообразования, примыкающую к линии двойной системы  $B_2O_3 - BaO$  в концентрированном треугольнике, имеет система  $B_2O_3 - BaO - CuO$ . Стекла обладают хорошими варочными и выработочными свойствами и образуются при следующем содержании компонентов:  $B_2O_3 -$

20 ÷ 70; BaO - 20 ÷ 60; CuO - 0, 5 ÷ 30%. Температура варки 1173 - 1273°K.

В системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - CuO$  все составы при выработке кристаллизуются, что, по-видимому, объясняется упорядочивающим действием ионов переходных металлов - ванадия и меди - на сетку борного ангидрида [4].

В системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO$  значительная часть составов была получена в стеклообразном состоянии. Область этих составов ограничена следующим содержанием компонентов:  $B_2O_3 - 40 \div 60$ ; BaO - 30 ÷ 50;  $V_2O_5 - 0,5 \div 50\%$ , температура варки стекол составляет 1023 - 1273°K. Стекла отличаются удовлетворительными варочными и выработочными свойствами. В зависимости от состава цвет стекол меняется от темно-коричневого до черного. Исследуемые стекла склонны к ликвации. По Роусону [5], введение ионов переходных металлов в первоначально гомогенное стекло приводит к расслаиванию. Добавление  $V_2O_5$  и CuO к ликвирующей системе  $B_2O_3 - BaO$  [6] еще более усиливает расслаивание.

В системе  $V_2O_5 - BaO - CuO$  область стеклообразования очень невелика и сдвинута в сторону составов со значительным содержанием пятиокси ванадия. Она включает составы, содержащие 50 ÷ 80%  $V_2O_5$ ; 20 ÷ 30% BaO и 0,5 ÷ 30% CuO. Стекла этой системы черного цвета и обладают низкой температурой варки (973 - 1023°K), что говорит о непрочности структурных связей.

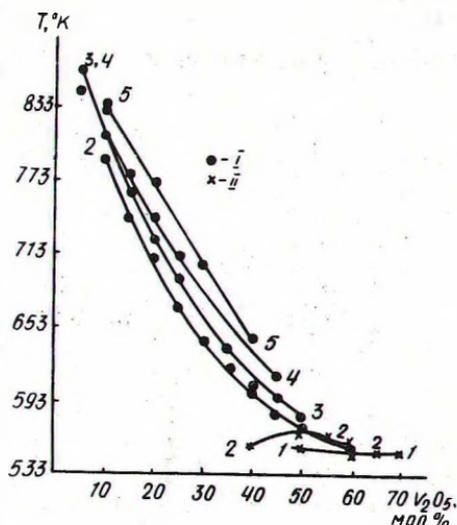
Усложнение состава путем введения четвертого компонента способствует расширению областей стеклообразования до следующего содержания компонентов:  $B_2O_3 - 40$ ;  $V_2O_5 - 0,5 \div 35$ ; BaO - 15 ÷ 50; CuO - 0,5 ÷ 40.

Одной из важнейших характеристик прочности структуры стекла является температура начала размягчения, которая в исследуемых стеклах определяется в основном содержанием  $V_2O_5$  и  $B_2O_3$  и изменяется в зависимости от состава от 543 до 873°K. В системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO$  она уменьшается с ростом концентрации пятиокси ванадия.

Температура начала размягчения стекол тройной системы  $V_2O_5 - BaO - CuO$  и разреза четверной системы с 15%  $B_2O_3$  не превышает 613°K и почти не изменяется с ростом концентрации  $V_2O_5$  (рис. 2).

В многоборных разрезах исследуемой четверной системы и в тройной системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO$ , содержащей более 20%  $B_2O_3$ , картина меняется: температура размягчения, достигающая  $833 - 873^\circ K$ , резко снижается с увеличением концентрации пятиоксида ванадия, причем тем значительней, чем выше содержание  $B_2O_3$ .

Рис. 2. Изменение температуры начала размягчения исследуемых стекол в зависимости от концентрации  $V_2O_5$  и  $BaO$ : I - система  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO$ , II - система  $V_2O_5 - BaO - SiO_2$ ; 1 - 20%  $BaO$ ; 2 - 30%  $BaO$ ; 3 - 40%  $BaO$ ; 4 - 15%  $BaO$ ; 5 - 50%  $BaO$ .



Плотность стекол определяется химическим составом (атомным весом и количеством элементов), и в большинстве случаев ее изменение подчиняется правилу аддитивности. С другой стороны, она характеризует также плотность упаковки структурных элементов. Поэтому плотность ряда стекол не подчиняется аддитивной зависимости. Например, для ванадийфосфатных [7] и для двойных боратных стекол [8] зависимость плотности от состава не прямолинейна.

Плотность исследуемых стекол, определенная методом гидростатического взвешивания по ГОСТу 9553-60, составила 2400-4200  $kg/m^3$ . Кажется, она должна зависеть в первую очередь от содержания бария и меди, как самых тяжелых элементов. Однако нами получены неожиданно сложные зависимости.

Оксид бария, введенная за счет  $SiO_2$  в стекла системы  $B_2O_3 - BaO - SiO_2$ , понижает их плотность. При введении  $BaO$  за счет  $V_2O_5$  в системе  $V_2O_5 - BaO - SiO_2$  плотность практически не изменяется, а в системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO$  понижается.

На примере исследованных стекол еще раз подтверждается, что один и тот же окисел может оказывать на свойства различное влияние в зависимости от структуры стекла, в которое он введен, и от природы соседних катионов. Это подтверждается сложной зависимостью плотности от содержания  $B_2O_3$  в стеклах четырехкомпонентной системы с постоянной концентрацией  $CaO$  (20%), представленной на рис. 3. По-видимому, для объяснения этой сложной зависимости потребуются дополнительные исследования.

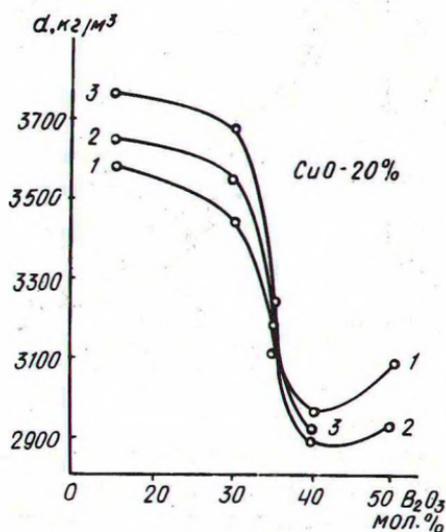


Рис. 3. Кривые зависимости плотности опытных стекол от состава: 1—20%BaO; 2—25%CaO; 3—30%BaO.

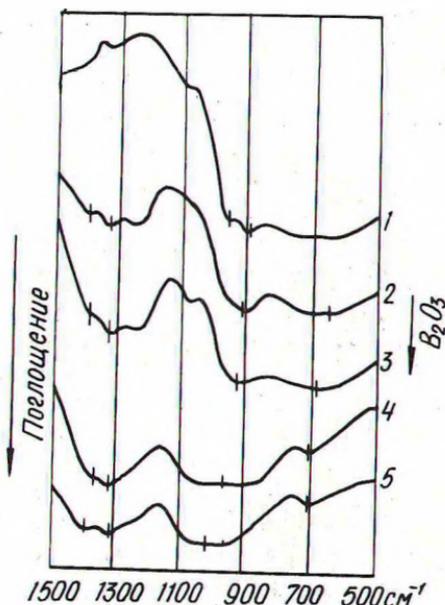


Рис. 4. ИК-спектры поглощения в области 500-1500  $cm^{-1}$  исследуемых стекол.

Химическая устойчивость ванадатных и боратных стекол невелика. Боратные стекла неустойчивы в воде вследствие хорошей растворимости  $B_2O_3$  и интенсивного гидролиза боратов. Потери массы опытных стекол при одночасовом кипячении в дистиллированной воде составляют  $0,5 \div 20\%$ . Химическая устойчивость стекол с 40%  $B_2O_3$  значительно ниже, чем стекол с 15%  $B_2O_3$ . В пределах одного и того же содержания борного ангидрида водоустойчивость убывает с ростом концентрации  $V_2O_5$ , причем в 40%-ном разрезе уменьшается резко, а в 15%-ном, при содержании пятиоксида ванадия от 5 до 35%, почти не изменяется, а затем резко падает.

Такое различие в зависимостях свойств от состава для стекол с неодинаковым содержанием  $V_2O_3$  можно объяснить их разной структурой.

В разрезе четверной системы с 15%  $V_2O_3$  можно предположить ванадатную структуру, в которой в виде отдельных островков разбросаны борные элементы ("островная" структура). Благодаря блокированности последних химическая устойчивость этих стекол выше, чем у стекол, содержащих 40 и 50%  $V_2O_3$ .

В стеклах многоборных разрезов, наоборот, изолированные ванадиевые структурные группы разбросаны в боратной структуре. По аналогии с ванадийфосфатными стеклами можно предположить, что ванадий здесь выступает в роли модификатора, который, по-видимому, и вызывает наблюдаемое резкое понижение водоустойчивости и температуры начала размягчения стекол, содержащих 40 и 50%  $V_2O_3$ .

Смешанная борнованадиевая структура имеет место при условии значительного содержания  $V_2O_3$  и  $V_2O_5$ . Резкой границы между всеми этими структурами нет и можно говорить только о преобладании того или иного типа структуры.

Эти предположения подтверждаются и изменением электропроводности. Величина удельного объемного электросопротивления стекол малоборных разрезов исследуемой системы составляет  $10^5 - 10^{14}$  Ом·м [3] при  $T = 293^{\circ}K$ .

В стеклах многоборных разрезов ( $V_2O_3 - 40$  и 50%) удельное объемное электросопротивление при  $573^{\circ}K$  составляет  $10^8$  Ом·м и выше. Исчезновение полупроводниковых свойств вызвано изоляцией структурных ванадиевых групп друг от друга в окружающей боратной структуре. Такой механизм объясняет и высокий отрицательный температурный коэффициент сопротивления этих стекол ( $8\% \cdot \text{град}^{-1}$ ). С повышением температуры вследствие увеличивающейся частоты тепловых колебаний цепи ванадия имеют тенденцию заполнять разрывы между собой и обеспечивать большее число проводящих путей [7]. Низкий ТКС многованадиевых стекол ( $1-3\% \cdot \text{град}^{-1}$ ) объясняется тем, что в ванадатной структуре усиление тепловых колебаний не имеет такого значения, как в предыдущем случае.

Высказанные предположения могут быть подтверждены исследованиями инфракрасных спектров опытных стекол.

Спектры снимались на приборе UR-20 по КВч-методике в области  $400 - 1700 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 4 приведены спектры стекол различного состава: первое стекло ванадатное, не содержащее  $V_2O_5$ , три последующих наряду с  $V_2O_5$  содержат  $B_2O_3$  в нарастающей концентрации, а последнее стекло — боратное.

В спектре первого стекла имеется один размытый максимум. В спектре второго появляются два максимума — при  $950$  и  $700\text{ см}^{-1}$ , а также четкая интенсивная полоса поглощения в высокочастотной области  $1200 - 1500\text{ см}^{-1}$ .

С увеличением содержания  $B_2O_3$  до 25% происходит усиление интенсивности этих полос вплоть до 50%  $B_2O_3$ . Начиная с 40%  $B_2O_3$ , наблюдается перераспределение максимума в области  $950$  и  $700\text{ см}^{-1}$ . Первый сохраняется по интенсивности, а второй значительно расширяется с одновременным сдвигом основного максимума в сторону более высоких частот за счет сужения полосы поглощения в области  $1200 - 1500\text{ см}^{-1}$ .

Размытую полосу спектра стекла 1, не содержащего  $B_2O_3$ , можно отнести к ванадиевой структуре. Появление максимума в низкочастотной области  $700\text{ см}^{-1}$  наряду с максимумом при  $1250\text{ см}^{-1}$  в стекле с 15%  $B_2O_3$  служит признаком образования групп  $[BO_3]$ . Эти группы изолированы или входят в состав изолированных мета- и пироборатов [9]. Четкая полоса при  $950\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии групп  $[BO_4]$ . В стекле 3, судя по нарастанию интенсивности полос, возрастает доля боратной составляющей. Сохраняется здесь и ванадатная составляющая, т.е. присутствуют обе структуры. В стекле 4 четко наблюдается преобладание боратной структуры. Спектр этого стекла коррелирует со спектром боратного стекла 5.

Таким образом, в результате проведенного исследования определены области стеклообразования системы  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO - SiO_2$  в сечениях с 40 и 50%  $B_2O_3$  и ее частных тройных систем, а также установлены сложные зависимости ряда свойств от состава.

Сделана попытка объяснить закономерности изменения свойств структурными изменениями стекла в зависимости от соотношения  $V_2O_5$  и  $B_2O_3$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Маккензи Д. Стекло как материал для новых активных компонентов. — "Электроника", 1966, № 39, 19, 22. 2. Ми-

лов А.А. и др. О влиянии содержания  $V_2O_5$  на свойства переключателей на основе кислородных стекол. - Сб. научн. тр., вып. XI. М., 1972, 93-96. 3. Матвеев М.А. и др. Стеклообразование в системах  $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO - CuO$  и  $V_2O_5 - B_2O_3 - CdO - CuO - Fe_2O_3$  и некоторые свойства стекол, полученных на их основе. - В сб.: Стеклообразное состояние, т. 5, вып. 1. Ереван, 1970, с.189 - 192. 4. Нехт Н.Г. - "Physies and Chem of Glasses", 1968, 9, №6, 179-183. 5. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970. 6. Немиллов С.В., Гилев И.С. Влияние ликвации бо- ратных стекол на их механические и вязкостные свойства. - "Изв. АН СССР, Неорган. материалы", 1972, 8, №2, 337-341. 7. Bh. V. Janakirama Rao. Структура и механизм проводимости полупроводниковых стекол. - Journ. Americ. Ceram Society, 1965, 48, № 6, 311-319. 8. Mattias Coenen - "Glastechn Berichte", 1962, 35, №1, с. 14-21. 9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1968.

Л.Н. Викарук, Л.М. Силич

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO - BaO$

Изучение зависимости физико-химических свойств стекол от их химического состава имеет большое прикладное значение. Проведение таких исследований позволяет не только установить некоторые эмпирические зависимости свойств стекол от состава, но и синтезировать стекла с повышенным комплексом физико-механических и химических свойств. С этой целью нами исследованы плотность, микротвердость, коэффициент термического расширения, температура начала размягчения и химическая устойчивость опытных стекол указанной системы в зависимости от их химического состава в сечении с 5% BaO и 12,5 мол.%  $TiO_2$ .

Как показали результаты исследования, величина плотности исследуемых стекол находится в пределах 2,80 - 3,45 г/см<sup>3</sup>,