

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ  
 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} (\text{CdO})$ 

В работах [1-7, 19] показана перспективность использования титансиликатных систем, содержащих окислы щелочноземельных элементов главной подгруппы II группы (Ca, Sr, Ba), для получения на их основе стеклокристаллических материалов-диэлектриков.

Представляло теоретический и практический интерес исследование структурной роли окислов щелочноземельных элементов побочной подгруппы II группы ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ), а также их влияния на технологические и кристаллизационные свойства стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ . Настоящая работа является продолжением систематических исследований и включает в себя изучение влияния  $\text{CdO}$  на перечисленные свойства.

Содержание в составе стекол  $\text{CdO}$  улучшает варочные и выработочные свойства благодаря ее флюсоушему действию, снижает вязкость стекол во всем диапазоне рабочих температур [8], способствует стеклообразованию и может вводиться в значительных количествах (до 60 мол.%) [9]. Окись кадмия придает стеклам повышенную щелочеустойчивость [8], повышает показатель преломления и прозрачность в ультрафиолетовой части спектра [10]. Имеются данные [11] о получении стекол с КТР  $10-20 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ , в состав которых может входить 1-15 мол. %  $\text{CdO}$ .

Щелочнокадмиевые стекла характеризуются значительно меньшим  $\text{tg } \delta$ , чем соответствующие кальциевые и даже бариевые [8]. Высокую диэлектрическую проницаемость имеют стекла систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{SiO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{GeO}_2$  [9].

В ряде случаев  $\text{CdO}$  является катализатором кристаллизации [12]. При получении ситаллов в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [12] рекомендовано вместе с  $\text{TiO}_2$  использовать в качестве добавок  $\text{CdO}$  (6 мол.%) с целью получения соединений с гексагональной плотной структурой ильменитов, к которым относится  $\text{CdTiO}_3$ . На основе ниобатных стекол с содержанием 9 - 14 вес. %  $\text{CdO}$  получены ситаллы с высокими значе-

2502052

ниями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 375-1100$ ) и малыми потерями ( $\text{tg}\delta \cdot 10^4 = 1,5-2,4$ ) [12]; кристаллические фазы в этих ситаллах представлены ниобатами бария, кадмия, титанатами кадмия.

Имеются данные [13] о повышенных диэлектрических характеристиках в диапазоне температур  $270 - 1200^\circ\text{C}$  монокристаллов  $\text{CdTiO}_3$  ильменитной и перовскитной структур. Монокристаллы состава  $(\text{Cd}_{0,68} - \text{Sr}_{0,32}) \cdot \text{TiO}_3$ , имеющие кубическую структуру ( $a = 3,81 \text{ \AA}$ ), и твердые растворы на их основе при температурах ниже  $110^\circ\text{C}$  являются сегнетоэлектриками, а также обладают пьезоэффектом [13].

Вышеприведенное дает основание полагать, что введение  $\text{CdO}$  в стекла системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$  должно положительно сказаться на процессе их кристаллизации и формирования в конечном итоге минеральных фаз с определенными диэлектрическими характеристиками. Это и является обоснованием целесообразности введения  $\text{CdO}$  в составы стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ .

Основной целью данного исследования явилось определение влияния  $\text{CdO}$ , введенной взамен  $\text{SrO}$  в количествах 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 мол.%, на стеклообразование, технологические и кристаллизационные свойства стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} (\text{CdO})$ .

Варка стекол производилась в газовой тигельной лабораторной печи периодического действия в окислительных условиях со скоростью подъема температуры  $250^\circ/\text{ч}$  и выдержке при максимальной температуре в течение 1 ч. Шихты составлялись из реактивов марок "хч" и "ч.д.а.". Емкость корундизовых тиглей 0,1 л.

На рис. 1 показано стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} (\text{CdO})$  при замене  $\text{SrO}$  на  $\text{CdO}$  (2,5 мол.% - рис. 1,б; 5,0 - 1,в; 10,0 - 1,г; 15,0 - 1,д). Приведена также как исходная и для сравнения область стекол и составов тройной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$  (см. рис. 1, а), сваренных одновременно со стеклами, содержащими  $\text{CdO}$ .

Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о значительном расширении области прозрачных стекол с введением  $\text{CdO}$  (см. рис. 1,б,в,г,д) по сравнению с областью прозрач-

ных стекол исходной тройной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$  (см. рис. 1,а).

Объяснением этому может служить следующее. Согласно [8],  $\text{CdO}$  оказывает флюсующее действие и уменьшает вязкость стекловых расплавов. Известно [9], что соединения, содержащие катионы с внешней электронной оболочкой из 18 электронов ( $\text{Cd}^{2+}$ ) имеют более низкие температуры плавления, чем соединения, содержащие катионы с внешней электронной оболочкой из 8 электронов ( $\text{Sr}^{2+}$ ) вследствие своей большей поляризуемости. Кроме того, энергия диссоциации  $\text{CdO}$  (119 ккал) намного ниже, чем  $\text{SrO}$  (256 ккал) [12]. Поэтому кадмийсодержащие стекла являются более легкоплавкими, процесс их варки заметно облегчается и ускоряется по сравнению со стеклами тройной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ .

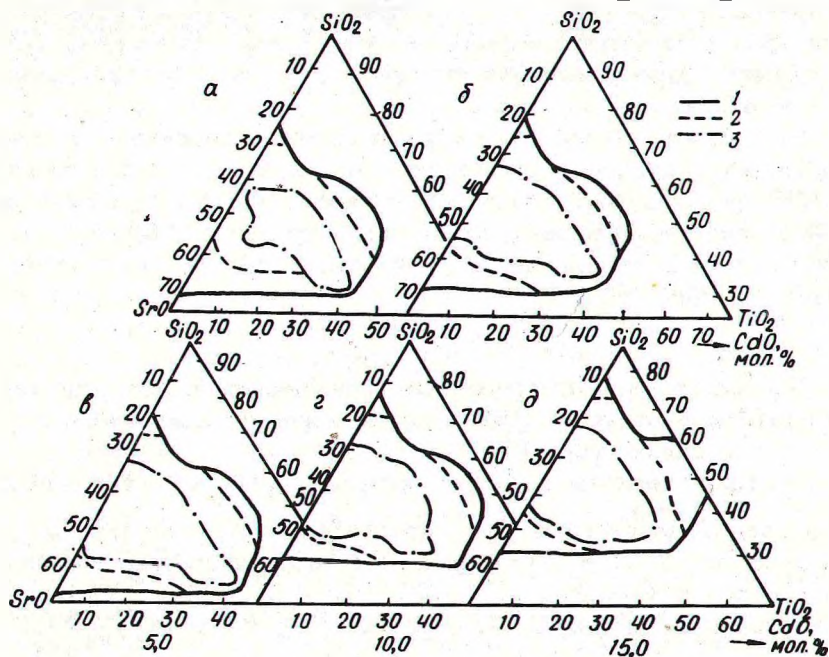


Рис. 1. Стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$  ( $\text{CdO}$ ): 1 - область изученных составов; 2 - область стекол, кристаллизующихся при выработке; 3 - область прозрачных стекол.

При выработке кадмийсодержащих стекол визуально отмечено значительное снижение выработочной вязкости и ослабление склонности к кристаллизации при выработке, что обеспечивает этим стеклам хорошие технологические характеристики.

Полученные стекла, обладающие наиболее удовлетворительными технологическими свойствами, были подвергнуты градиентной кристаллизации в интервале температур 600–1200°C.

Согласно [14], оптимальным температурным интервалом кристаллизации стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} + (\text{RO}; \text{R}_2\text{O}_3)$  является 1000 – 1100°C. Поэтому нами изучались продукты кристаллизации стекол, полученных в этом интервале.

Результаты исследования показали, что с введением в составы стекол 2,5 и 5,0 мол.%  $\text{CdO}$  области объемной, мелкодисперсной кристаллизации (размеры кристаллов  $\sim 1$  мкм) расширяются по сравнению с таковой в системе  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ . При этом визуально отмечается заметное уплотнение структуры образцов. С увеличением содержания  $\text{CdO}$  (10,0 и 15,0 мол.%) наблюдается сужение области образцов с плотной, мелкокристаллической структурой. Преобладают образцы с крупнозернистой (размеры кристаллов  $\sim 5-10$  мкм) и пористой структурами.

Температура начала деформации кадмийсодержащих стекол лежит в пределах 800 – 850°C.

На примере образцов стекла, имеющего наиболее плотную структуру в процессе кристаллизации при всех содержаниях  $\text{CdO}$ , производилось электронно-микроскопическое исследование с целью выявления роли ее концентрации (2,5; 5,0; 10,0; 15,0 мол.%) в изменении структуры стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} (\text{CdO})$ .

Для интерпретации этого нами привлечены соответствующие диаграммы состояния [15] и закономерности ликвационных явлений в стеклах [16, 17].

Частные системы  $\text{SiO}_2 - \text{SrO}$  и  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  имеют обширные ликвационные поля, концентрационные интервалы для которых по  $\text{SrO}$  и  $\text{TiO}_2$  находятся соответственно в следующих пределах (мол.%): 1,5 – 20,  $\sim 15 - 91$  [15]. Обнаружена ликвация в системах  $\text{SiO}_2 - \text{CdO}$  [15] и  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CdO}$  [18].

Известно [12, 16], что способность к ликвации трех- и четырехкомпонентных систем обусловлена ликвацией составляющих частных систем. Поэтому можно предположить, что система  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO} (\text{CdO})$ , состоящая из систем, имеющих ликвационные поля, также будет иметь области ликвации.

Для стекла системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$  (см. рис. 2), не содержащего  $\text{CdO}$ , обнаружена капельная ликвация, что подтверждает данные литературы [15].

При эквимолекулярной замене  $\text{SrO}$  и  $\text{CdO}$  (2,5; 5,0; 10,0; 15,0 мол.%) наблюдается тонкодисперсная капельная ликвация. Имеются также участки укрупненных за счет слияния отдельных капель микрообластей (2,5 и 5,0 мол.%), характерных для спинодального распада [16].

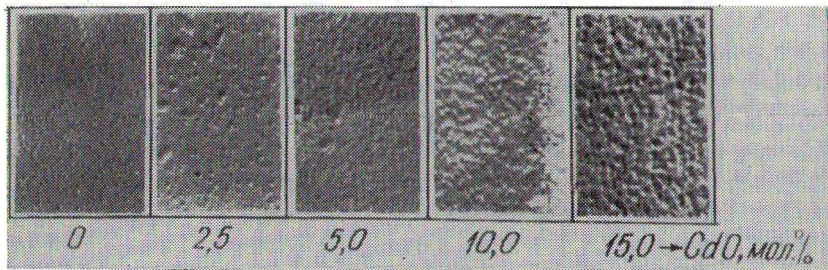


Рис. 2. Структура стекол с различным содержанием  $\text{CdO}$ .

Усиленное расслаивание стекол, содержащих  $\text{CdO}$ , объясняется особенностью катиона  $\text{Cd}^{2+}$ , которая проявляется в сильно выраженной поляризуемости катиона  $\text{Cd}^{2+}$  [8]. В результате его связь с кислородом имеет в значительной мере ковалентный, направленный характер. Возникновение направленных связей  $\text{Cd} - \text{O}$  с выраженным ковалентным характером предопределяет возможность образования структурно оформленных групп из ионов кадмия и кислорода. При этом появляются самостоятельные области, образующие ликвацию.

Известно [12], что способность катиона вызывать раздел фаз увеличивается по мере увеличения силы связи ( $Z/r$ ). Электростатическая сила связи  $\text{Cd}^{2+}$  (2,06) выше, чем  $\text{Sr}^{2+}$  (1,57). Поэтому катионы кадмия по способности вызывать ликвацию преобладают над катионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Из рис. 2 видно, что характер ликвации изменяется в зависимости от концентрации  $\text{CdO}$  и согласуется с данными литературы [15, 16].

Рентгенофазовый анализ закристаллизованных при 1000 – 1100°С образцов стекла (см. рис. 3) установил как в исходном стекле тройной системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SrO}$ , так и в кадмийсодержащих стеклах наличие минеральных фаз:  $\text{SrTiO}_3$  (2,90; 2,76, 1,95 Å) и  $\text{TiO}_2$  (3,24; 1,68; 2,47 Å). Предположительно присутствие в кадмийсодержащих стеклах  $\text{Sr}_2\text{CdSi}_2\text{O}_7$  и  $\text{CdTiO}_3$ .

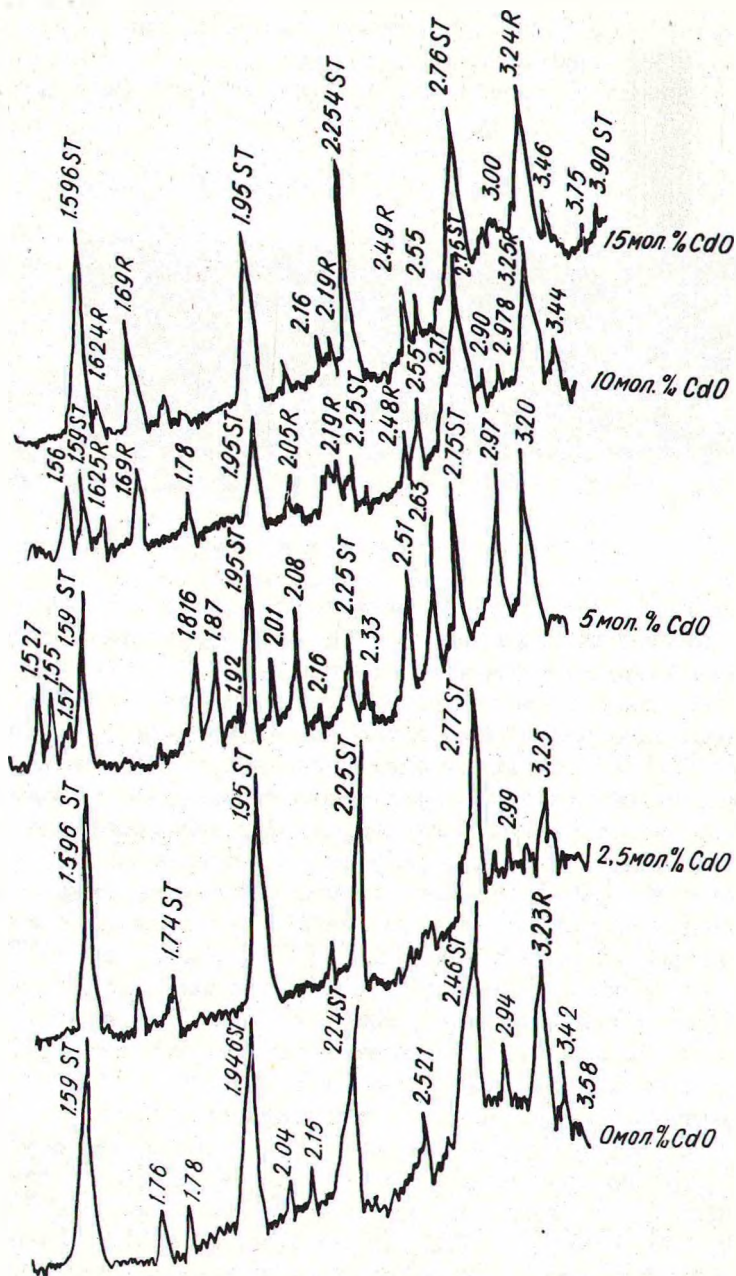


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм продуктов кристаллизации стекол при 1000 - 1100°C с различным содержанием CdO. ST - SrTiO<sub>3</sub>, R - TiO<sub>2</sub>.

Образование титанатов Sr и Cd в закристаллизованных стеклах является желательным, так как присутствие их обуславливает, согласно литературным данным [3,4,7,13,19], повышенные диэлектрические свойства ситаллов.

Анализ результатов систематических исследований показал, что эквимолекулярная замена SrO на CdO в пределах 2,5 - 15,0 мол.% в системе SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SrO (CdO) способствует:

- значительному расширению области прозрачных стекол, ускорению процесса варки, снижению выработочной вязкости и ослаблению склонности к кристаллизации при выработке по сравнению со стеклами системы SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SrO;

- образованию при кристаллизации стекол с содержанием 2,5 - 5,0 мол.% CdO плотной, мелкокристаллической структуры (размеры кристаллов ~ 1 мкм); в стеклах, содержащих 10,0-15,0 мол.% CdO преобладает крупнозернистая (размеры кристаллов ~ 5 - 10 мкм) структура;

- ликвации стекол, причем с увеличением концентрации CdO в стеклах ликвационная картина становится более четко выраженной;

- образованию в процессе кристаллизации стекол с 2,5 - 15,0 мол.% CdO минеральных фаз TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub> (возможно, Sr<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CdTiO<sub>3</sub>).

На основании проведенных исследований установлено, что стекла системы SiO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SrO (CdO) с содержанием не более 5 мол.% CdO и TiO<sub>2</sub> до 25-30 мол.% целесообразно использовать для получения на их основе ситаллов с определенными диэлектрическими показателями свойств.

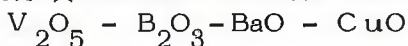
### Л и т е р а т у р а

1. Бардин В.А., Задемко Г.А., Касымова С.С. Стронций в стеклах. Обзор литературы. М., 1974.
2. Жунина Л.А. и др. - В сб.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973.
3. Шалимо З.Н., Бобкова Н.М., Городецкая О.Г. - В сб.: "Стекло, ситаллы и силикатные материалы", вып. 1. Минск, 1970.
4. Павлушкин Н.М. Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 68, М., 1971.
5. Дубровина Н.В., Замунян А.А., Поляк В.В. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов,

- 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., Проскуракова 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. - С сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. 19. Lawles W.N.N. Three application areas for SrTiO<sub>3</sub> 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 пентаоксида ванадия, а также изучение влияния состава на их свойства представляют не только теоретический, но и практический интерес.