

стекле, играет решающую роль в формировании кристаллических фаз - алюмотитанатов магния и энстатита.

Л и т е р а т у р а

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. - М., 1966, ч. II.
2. Колесова В.А. Изучение структуры щелочноалюмосиликатных стекол по их инфракрасным спектрам поглощения. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 203-206.
3. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. - Л., 1972, с. 60.
4. Колесова В.А. К вопросу о координации атомов Al и Ga в сетке стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 219-221.
5. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения силикатов, содержащих Al, и некоторых кристаллических алюминатов. - Оптика и спектроскопия, 1959, т. 6, вып. 1, с. 38-44.
6. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения синтетических алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов. - Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, вып. 3, с. 414-416.
7. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 215-218.
8. Planz I.E., Mueller-Hesse H. - Ber.Deutsch.Keram.Ges.1963,40, № 3, с.191.
9. Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. - М., 1967, с.287-297.

УДК 666.01

Г.Е.Рачковская, Э.В.Богуш

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TiO_2 - P_2O_5 - V_2O_5 - Nb_2O_5^*$

Фосфатные стекла, содержащие окислы переходных материалов, примечательны тем, что они обладают чисто электронным характером проводимости и представляют интерес с точки зрения разработки на их основе полупроводниковых си-

*Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой.

таллов электронного и радиотехнического назначения. Исследования, проведенные в этом направлении [1], выявили перспективную возможность использования таких материалов для создания полупроводниковых приборов, в частности, ситалловых терморезисторов, которые характеризуются высокими параметрами электрофизических свойств и могут применяться для измерения и регулирования температур, стабилизации напряжения в различных схемах и электрических устройствах слабого тока, для температурной компенсации различных элементов электрической цепи и т.д. Высокие физико-химические свойства полупроводникового ситалла позволяют использовать изготовленные из него ситалловые терморезисторы для работы в условиях влажной и агрессивной сред, не требуя герметизации и предохраняющих устройств.

Температурно-временные условия синтеза ситаллов, как известно, определяются на основании исследования процесса кристаллизации исходных стекол и изучения свойств материала на разных стадиях кристаллизации.

Настоящее исследование посвящено изучению кристаллизации полупроводниковых стекол системы $TiO_2 - P_2O_5 - V_2O_5 - Nb_2O_5$ с целью синтеза на их основе полупроводниковых стеклокристаллических материалов. Основу экспериментальной части данной работы составили электронно-микроскопические исследования, рентгенофазовый анализ (РФА) и изучение электрических свойств стекол, прошедших одноступенчатую двухчасовую термообработку в интервале температур $500 - 850^\circ C$, т.е. от температуры начала размягчения исходного стекла до температуры образования грубокристаллической структуры материала.

Для исследования выбраны два стекла - 17 и 23 - с различным соотношением в их составах окислов ванадия и титана: $\frac{V_2O_5}{TiO_2} \approx 0,71$ и $0,33$ соответственно. Исходные стекла имеют черно-коричневый цвет со специфической для них тончайшей металлизированной блестящей пленкой. Результаты электронно-микроскопического исследования опытных стекол (рис. 1) позволили заключить о микронеоднородном их строении. На начальных стадиях кристаллизации при $500 - 550^\circ C$ наиболее четко проявляется гетерогенность структуры - микронеоднородности увеличиваются как в размере, так и в количественном отношении. Следует отметить, что при $500 - 550^\circ C$ ме-

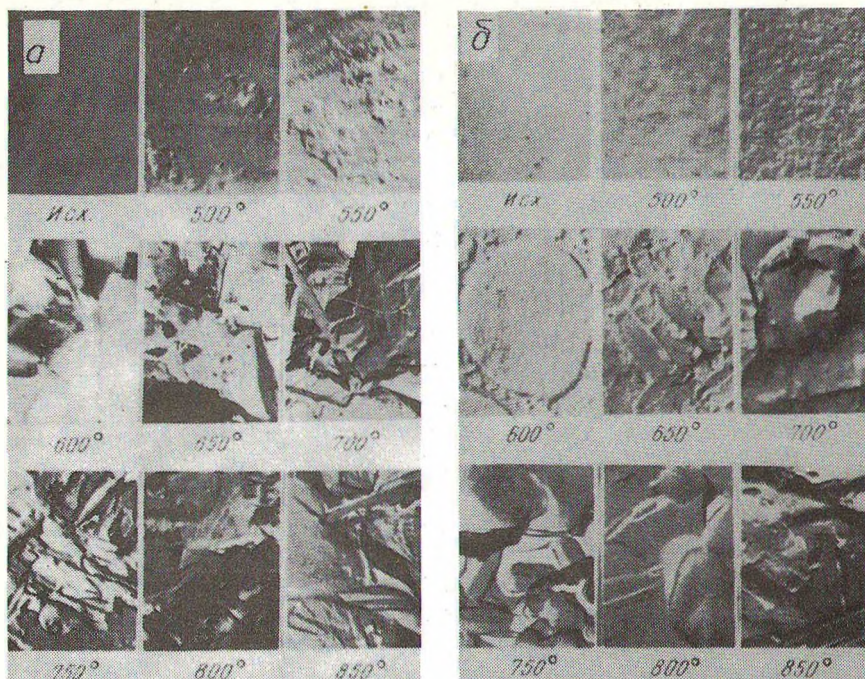


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стекол 17 (а), 23 (б) и продуктов их кристаллизации.

таллизированная поверхностная пленка превращается в кристаллическую корку толщиной до 1,0 – 1,5 мм. Но, согласно данным РФА, в толще образца сохраняется аморфная микроструктура.

При температуре 600°C характер кристаллизации указанных стекол отличается друг от друга. Для стекла 17 с повышением температуры термообработки характерно интенсивное образование кристаллической структуры материала, что проявляется как на микрофотографиях (см. рис. 1, а), так и на дифрактограммах стекла, обработанного при 600°C. При этой температуре термообработки электропроводность материала возрастает на четыре порядка и составляет $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Энергия активации проводимости при этом равна 0,15 (рис.2).

Термообработка стекла 23 при температуре 600°C приводит к фазовому расслаиванию (рис. 1, б). Очевидно, состав попадает в область метастабильной ликвации. Стекло, обработанное при этой температуре, имеет ликвационную структуру в виде изолированных замкнутых капель размером до 0,7 – 1,0 мкм и

лабиринтообразных участков протяженностью до 4 мкм, распределенных в матрице стекла. Электросопротивление стекла, обработанного при этой температуре, составляет $8,5 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (см. рис. 2). При 650°C стекло начинает кристаллизоваться по всему объему. Электросопротивление при этом изменяется незначительно – до $1,5 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. С повышением температуры до 700°C и выше появляются кристаллы – блоки, между которыми распределены удлиненные кристаллы, до видимому, рутила. Электросопротивление материала резко снижается до $1,5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

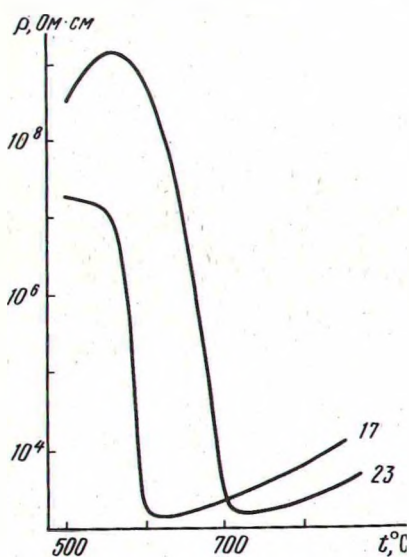


Рис. 2. Зависимость удельного объемного электросопротивления стекол от температуры их термической обработки (цифры в кружках обозначают номера исследуемых стекол).

Характерной особенностью кристаллизации опытных стекол является то, что процесс кристаллизации начинается при низких температурах, близких к температуре начала размягчения. Роль элементов переменной валентности в формировании кристаллических фаз, по нашему мнению, сводится к их способности создавать дефектную структуру. Структурные превращения, имеющие место при термической обработке, происходят в основном за счет координационных перестроек и процессов восстановления ионов переходных металлов и частично (для стекла 23) – за счет образования обширных поверхностей раздела фаз, вызванных ликвационными явлениями. В силу вышеуказанных факторов создается достаточное количество зарод-

дышей кристаллизации, которые при максимальной скорости их роста приводят к образованию мелкокристаллической структуры материала. Процесс кристаллизации стекол протекает очень интенсивно, не требуя высоких температур термообработки, и предкристаллизационные перестройки в структуре этих стекол в отличие от стекол силикатных систем происходят в очень узком интервале температур $50 - 100^\circ\text{C}$.

По результатам РФА нельзя конкретно установить, какая кристаллическая фаза выделяется при термообработке исследуемых стекол. Однозначно можно сказать только то, что в результате кристаллизации образуются твердые растворы замещения, состав которых незначительно колеблется в зависимости от температуры термообработки. Об этом свидетельствуют имеющиеся на дифрактограммах дуплеты и триплеты и некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов. Возможность изоморфного замещения при кристаллизации опытных стекол обоснована близостью геометрических размеров ионов, принимающих участие в построении кристаллической решетки материала. Следовательно, можно предположить образование непрерывного ряда твердых растворов сложного состава на основе фосфатов, титанатов, ванадатов и ниобатов.

Выделение кристаллической фазы приводит к снижению электрического сопротивления материала. Представленная на рис. 2 зависимость удельного объемного электросопротивления материала от температуры термообработки свидетельствует о том, что резкое снижение электросопротивления и энергии активации наблюдается для стекла 17, обработанного в интервале температур $600 - 800^{\circ}\text{C}$, и для стекла 23 - в интервале $700 - 800^{\circ}\text{C}$. Вероятно, в выделяющейся при этих температурах кристаллической фазе создается то предельное количество донорных и акцепторных одноименных ионов переходных металлов, находящихся в одинаковых кристаллографических положениях, которые обеспечивают электроперенос, повышая электрическую проводимость ситалла. С ростом температуры термообработки до 850°C электросопротивление несколько повышается, а структура материала становится грубокристаллической.

Таким образом, в результате исследования определены оптимальные температуры термообработки стекол, приводящие к образованию полупроводниковых ситаллов с мелкозернистой структурой и электропроводностью порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предполагаются образование и выделение в качестве основной кристаллической фазы непрерывного ряда твердых растворов сложного состава.

Л и т е р а т у р а

1. Ванатабе М., Фукасе М. Новые материалы из стекла и керамики, применяемые в радиотехнике. - Перевод НИИЭС №1636. М., 1962.