

ИНФРАКРАСНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ\*

Висмутсодержащие стекла находят применение в качестве изолирующих, не вызывающих коррозии материалов, покрытий на элементах полупроводниковых приборов и интегральных схем, защитных материалов против действия коротковолнового излучения, дозиметрических стекол. Окись висмута в такие стекла, как правило, вводится в значительных количествах [1, 2].

Структура многовисмутовых стекол (60-75 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) изучалась неоднократно. По мнению авторов [1, 9, 10], изучавших боровисмутовые, боросвинцово- и борокадмиево-висмутовые системы, ион висмута в стеклах под действием внешнего электрического поля способен деформироваться и образовывать несимметричные группы (октаэдры  $\text{BiO}_6$ ), которые являются основным структурным мотивом в висмутовом стекле.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ , содержащих 30-40 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , с помощью инфракрасно-спектроскопического метода.

Инфракрасные спектры стекол сняты на спектрометре ИКС-14. Получены также ИК-спектры порошкообразной окиси висмута и спеченной по режиму варки опытных стекол.

Спектр поглощения висмутсодержащих стекол является весьма сложным (рис. 1). В нем присутствуют достаточно интенсивные полосы с максимумами при 1170-1350; 900-940; 710-720 и 440-560  $\text{см}^{-1}$ . В коротковолновой части спектра имеется слабая полоса в области 1660  $\text{см}^{-1}$ .

Согласно [3], полоса поглощения 1650-1660  $\text{см}^{-1}$  принадлежит деформационной частоте Н-О-Н. Она имеется во всех спектрах, включая и спектр окиси висмута. Предрасположенность висмутовых стекол удерживать группы ОН, очевидно, связана со спецификой электронной структуры иона  $\text{Bi}$ , в образовании связей которого большую роль играют d-орбитали. Благодаря этому у иона  $\text{Bi}$  значительно усилены акцепторные свойства [4].

\* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н.Ермоленко.

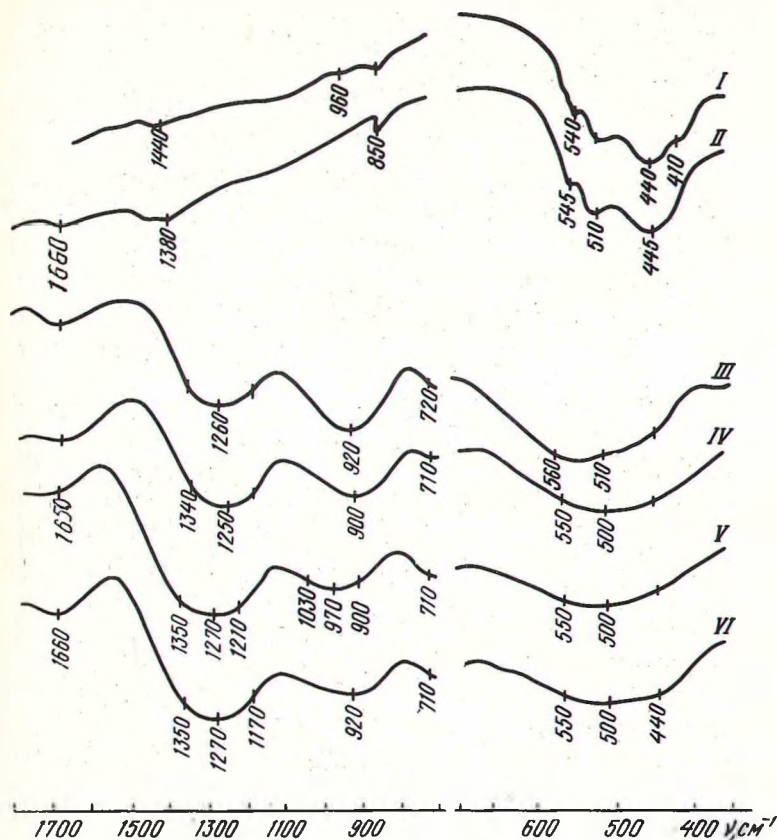


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения окиси висмута и стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ :  
 I – окись висмута (спек); II – окись висмута (порошок); III–V – стекла с постоянным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и переменным –  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  (15–30  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 25–15  $\text{ZnO}$ ); VI – стекло с 20  $\text{ZnO}$  и 10 мол.%  $\text{SiO}_2$ .

В спектре стекла с 25  $\text{ZnO}$  и 15 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  при постоянном содержании остальных компонентов (кривая III) наиболее интенсивно проявляются полосы с центрами максимумов при  $920\text{ см}^{-1}$ , несколько слабее – при  $1260$  и  $510\text{ см}^{-1}$ .

Согласно [3,5], полосы поглощения в области  $900\text{--}930$  и  $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$  характерны для структур островного типа. В.А. Флоринская и Р.С. Печенкина при этом считают [5], что полоса при  $910\text{--}920\text{ см}^{-1}$  является значительно смещенной даже по сравнению с таковой у ортосиликатов. Ее существование в спектре стекол характеризует локальную неоднородность и показы-

вает, что полимеризация тетраэдров  $\text{SiO}_4$  полностью разрушена, а колебания атомов в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  сильно возмущены наличием большого количества катионов металла.

В.А.Колесова [6] полосу в этой области спектра связывает с наличием связей  $\text{Si-O}$ , которые образуются вследствие разрыва мостиковых связей  $\text{Si-O-Si}$  катионами-деполимеризаторами сетки. В исследуемых стеклах такую роль может играть катион цинка, который имеет большую силу поля, высокий заряд и способен оказывать сильное поляризующее действие на соседние ионы, в частности ионы  $\text{O}^{2-}$ , входящие в тетраэдры  $\text{SiO}_4$  [7].

Подтверждением может служить изменение конфигурации и интенсивности этой полосы при изменении содержания в стекле окиси цинка. При его изменении на 5, а затем на 10 мол. % (кривые 1У, У) и соответствующем увеличении  $\text{B}_2\text{O}_3$  интенсивность полосы падает, а спектр расширяется в коротковолновую область и захватывает диапазон колебаний кремнекислородных группировок с практически ненарушенными связями  $\text{Si-O-Si}$ , т.е. с уменьшением цинка становится заметным усиление степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Указанная закономерность прослеживается и при замене части кремнезема на  $\text{ZnO}$  (кривая VI), где опять наблюдается сдвиг полосы в сторону длинных волн (максимум  $920 \text{ см}^{-1}$ ).

Полоса поглощения высокой интенсивности с широким максимумом в области  $1170-1330 \text{ см}^{-1}$  обусловлена присутствием в стекле борокислородных группировок типа  $\text{BO}_3$  [3], в которых бор находится в трехвалентном состоянии. Эта полоса чувствительна к изменению в составах стекол количества борного ангидрида. С увеличением его содержания до 20-30 мол.% (кривые III, IV, У) глубина полосы также усиливается.

Слабая полоса поглощения при  $710-720 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой практически не чувствительна к изменению состава, может быть отнесена, согласно [8], ко второму тону полосы  $1170-1330 \text{ см}^{-1}$ , и характеризует наличие в структуре стекол боратных группировок.

Длинноволновая область спектра отличается присутствием широкой полосы в области  $440-550 \text{ см}^{-1}$ , которая относится [3] к асимметричным группировкам островного типа и характеризует присутствие в структуре связей  $\text{Si-O-Me}^{3+}$  (IV). Частоты колебания могут сдвигаться, их положение зависит от  $\text{Me}^{3+}-(\text{O-Si})$ -расстояния. Полосы в этом диапазоне имеются и в эталонных спектрах окисей висмута, но более четко выра-



жены и раздроблены на ряд узких максимумов. Совпадение максимумов поглощения стекол и эталонов позволяет предположить, что в структуре стекла имеются висмуткислородные группировки с максимально деформированной октаэдрической решеткой. Ион висмута, очевидно, выступает преимущественно в 3-валентном состоянии, поскольку эта область спектра характеризуется [3] наличием трехвалентных катионов.

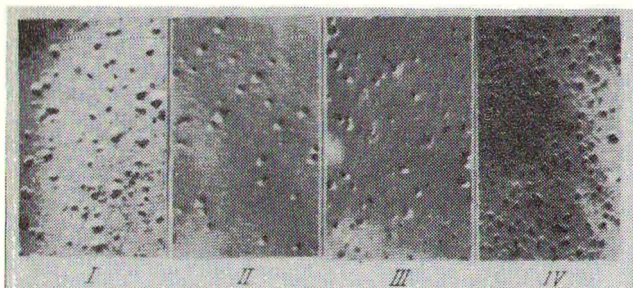


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол III-VI.

На электронно-микроскопических снимках стекол (рис.2) отчетливо просматриваются округлые микронеоднородности, похожие на ликвационные, несмотря на то что стекла характеризуются повышенной устойчивостью к кристаллизации. Они остаются прозрачными при 2-часовой градиентной обработке в интервале 300-1000°С (до полного расплавления).

#### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. и Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970.
2. Погожев Ю.Н., Клыкова Г.П. Приповерхностное стекло. А.с. (СССР) 450782.-Бюл.изобр. 1974, № 43.
3. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры силикатов. - М., 1967; Инфракрасные спектры минералов. - М., 1977.
4. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М., 1975. с. 423-435.
5. Флоринская В.А. и Печенкина Р.С. Инфракрасные спектры натриевосиликатных стекол и связь их со структурой.- Оптика и спектроскопия, 1956, т. I, вып. 5, с. 690-709.
6. Колосова В.А. Инфракрасные спектры поглощения бариево- и стронциевосиликатных стекол. - Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат-лы, 1968, т. 4, № 9. с. 1612-1614.
7. Кузнецова Г.Н., Хойфец В.С., Шевяков А.М. Исследование структуры натриевоцирконосиликатных стекол методом инфракрасной спектроскопии. - Стеклообразное состояние. Тр. IУ Всесоюз.совещ.-

М.-Л., 1965, с. 224-226. 8. Колебательные спектры и строение стеклообразующих окислов в кристаллическом и стеклообразном состояниях. Е.П.Маркин, В.В.Обухов - Денисов, Т.А.Сидоров и др. - Тр. 3-го Всесоюз. совещ. М.,-Л., 1960, с. 207-213. 9. Adli M. Bishay. Vismuth lead borate glass dosimeter for highlevel gamma measurements. Physics and Chem. Glass, 1961, 2, N 2, p. 33-38. 10. Janakirama B.V. Ra O. Dielectric Properties of Classes in the Systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  and Their Relation to the Structure of Glasses. - Journ. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, N 11, p. 555-563.

УДК 666.117.3

Н.Н.Ермоленко, А.М.Науменко, Е.Ф.Карпович  
**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ  
 СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
 $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Развитие различных отраслей народного хозяйства, в том числе химической и авиационной промышленности, выдвигает перед исследователями задачи синтеза новых стеклообразных высокотемпературных материалов, работающих при повышенной температуре.

Определенный интерес с этой точки зрения представляет система  $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , в которой в результате систематического исследования зависимостей свойств от состава [1] разработаны химически устойчивые стекла [2] с коэффициентом теплового расширения  $(20-27) \cdot 10^{-7} \text{ гр}^{-1}$  и температурой начала размягчения  $870-890^\circ\text{C}$ . Ранее эта система не изучалась. Известны лишь отдельные исследования частных четырехкомпонентных систем:  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [3-6,14],  $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [5] и  $\text{MgO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [7].

Настоящая работа посвящена изучению стеклообразования и кристаллизационных свойств стекол системы  $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в области составов, характеризующихся следующим содержанием окислов: 65-75  $\text{SiO}_2$ ; 2,5-7,5  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 2,5-30  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,5-30  $\text{MgO}$  и от 0 до 5 мол.%  $\text{SrO}$  (рис.1).