

А.П.Молочко, канд.техн.наук, доц., Н.П.Соловей, мл. науч. сотр., И.Л.Раков, канд.техн.наук, доц., З.Н.Шалимо, канд. техн. наук, доц. (МРТИ), В.Н.Власенко, зам. гл. инж. (Минск. час. завод)

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Ранее нами были изучены стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системе  $\text{SrO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3$  при содержании  $\text{V}_2\text{O}_5$  0, 10 и 15 мол. % [1].

Предметом настоящего исследования явились определение ряда свойств синтезированных в этих сечениях стекол и установление зависимости этих свойств от состава. Определение коэффициента термического расширения, температуры начала размягчения, водоустойчивости и удельного электрического сопротивления проводилось по общепринятым методикам.

Важнейшими структурно-чувствительными свойствами стекла являются коэффициент термического расширения и температура размягчения. Зависимости этих свойств от состава представлены на рис. 1-3.

Замена  $\text{SrO}$  на  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  (см. рис. 1) вызывает уменьшение значений коэффициента расширения. Данное явление закономерно, так как замена большого с малой силой поля иона  $\text{Sr}^{2+}$  на небольшие и сильные ионы  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  ведет к увеличению силы связи и уменьшению средней свободной длины термического колебания частиц. Изменение отношения  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  почти не оказывает влияния на величину КТР, что связано, по видимому, с близостью радиусов и зарядов ионов фосфора и молибдена.

Следует отметить, что если с введением 10 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  коэффициент термического расширения заметно уменьшается, то при 15 мол. % он изменяется незначительно.

Температура размягчения стекол при увеличении отношения  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SrO}$  растет (см. рис. 2), причем наиболее значительно при 10 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Увеличение  $\text{P}_2\text{O}_5$  способствует стабилизации и упрочнению фосфатной структуры стекла. Ионы бора при содержании  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 10 мол. %, очевидно, способствуют увеличению степени связности и симметрии структурного каркаса стекла вследствие образования комплексов  $[\text{BPO}_4]$ . При этом происходит разрыв неподеленной электронной пары  $\text{P} = \text{O}$  и образующий ее вершинный ион кислорода превращается в мостиковый [2].

Рис. 1. Изменение коэффициента термического расширения стекол при введении  $P_2O_5$  вместо SrO. Содержание  $MoO_3$  (мол.%): 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40.

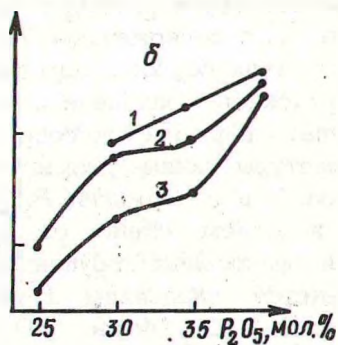
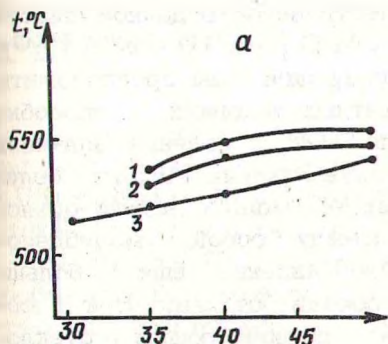
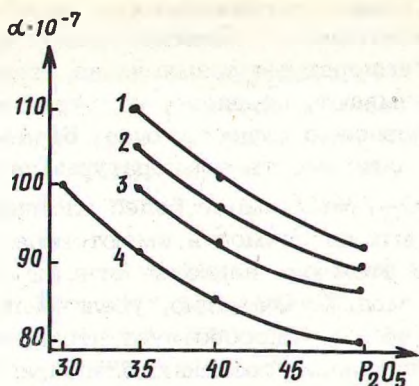


Рис. 2. Изменение температуры начала размягчения стекол при введении  $P_2O_5$  вместо SrO; содержание  $MoO_3$  (мол.%): 1 - 30; 2 - 35; 3 - 40; а -  $V_2O_5-O$ ; б -  $V_2O_5 - 10$  мол. %.

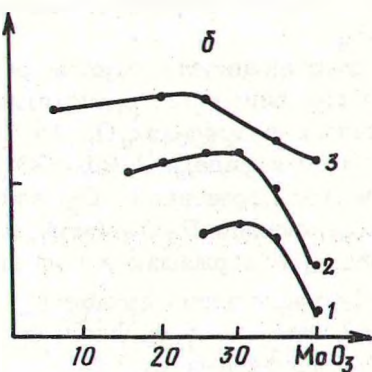
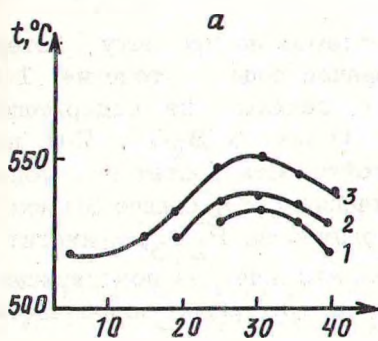


Рис. 3. Изменение температуры начала размягчения стекол при введении  $MoO_3$  вместо SrO; содержание  $P_2O_5$  (мол.%): 1 - 30; 2 - 35; 3 - 40; 4 - 50; а -  $V_2O_5-O$ ; б -  $V_2O_5 - 10$  мол. %.

Резкое увеличение кристаллизационной способности [1] и незначительное изменение коэффициента термического расширения и температуры размягчения стекол, содержащих 15 мол. %  $V_2O_5$ , указывают, очевидно, на стремление ионов бора образовывать независимо существующую боратную структуру.

Зависимость температуры начала размягчения от отношения  $MoO_3 / SrO$  имеет более сложный характер (см. рис. 3). На кривых зависимости имеются перегибы при 30–35 мол. %  $MoO_3$ . При этом они наиболее отчетливы при содержании  $P_2O_5$  менее 40 мол. %. Очевидно, увеличение содержания  $MoO_3$  свыше 30 мол. % способствует полимеризации молибдено-кислородных группировок, созданию благоприятных условий для изоморфного замещения ионов фосфора молибденом и появлению все большего количества групп  $[MoO_4]$  [3]. Существование в данной системе стекол с содержанием 75 мол. %  $MoO_3$  при 10 мол. %  $P_2O_5$  и отсутствии борного ангидрида [1] позволило нам предположить, что трехокись молибдена в благоприятных условиях способна выступать в роли стеклообразователя. Резкое падение значений температуры начала размягчения при увеличении  $MoO_3$  более 30 мол. % и содержании  $P_2O_5$  менее 40 мол. % можно объяснить наличием слабо связанных между собой молибденовых и фосфорных группировок. Это явление еще больше усиливается введением  $V_2O_5$  в состав стекла. При содержании  $P_2O_5$  более 40 мол. % доминирующим стеклообразователем являются группы  $[PO_4]$ , структурная сетка стекла стабилизируется. Она в меньшей степени подвержена изменению состава стекла.

Высказанное предположение подтверждается и характером зависимости температуры размягчения от соотношения  $MoO_3 / P_2O_5$ .

Водоустойчивость стекол, определяемая по проценту потерь массы при кипячении в дистиллированной воде в течение 1 ч, изменялась в пределах 0,21–30 в сечении, не содержащем борного ангидрида, и 1,21–50 при 10 мол. %  $V_2O_5$ . При постоянном содержании  $MoO_3$  водоустойчивость растет при повышении отношения  $P_2O_5 / SrO$ . Увеличение  $MoO_3$  свыше 30 мол. % в стеклах, содержащих небольшие количества  $P_2O_5$ , приводит к резкому увеличению процента потерь, что еще раз подтверждает высказанные нами предположения о структурных особенностях молибденфосфатных стекол.

Удельное электрическое сопротивление определялось в интервале 400–500°C в сечении с 10 мол. %  $V_2O_5$  и изменялось в зависимости от состава от  $10^{11}$  до  $10^{14}$  Ом·см



при 100°C. В основном на величину  $\rho_V$  оказывает влияние соотношение между окислами  $\text{MoO}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Упрочнение каркаса стекла при увеличении содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и содержании  $\text{MoO}_3$  не более 30 мол. % препятствует свободному движению носителей тока и приводит в свою очередь к увеличению значений  $\rho_V$ . Повышение  $\text{MoO}_3$  сверх указанного количества способствует разрыхлению структуры и увеличению электропроводности.

Таким образом, установленные зависимости изменений свойств молибденфосфатных стекол от состава позволили нам высказать некоторые предположения о роли окислов в построении структурной сетки стекла. В частности, сделана попытка объяснить сложные зависимости свойств его структурными изменениями, обусловленными содержанием трехоксида молибдена и фосфорного ангидрида.

### Л и т е р а т у р а

1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системах  $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  и  $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ / А.П.Молочко, Н.П.Соловей, З.Н.Шалимо и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 10, с. 15.
2. Кутукова Е.С., Сырицкая З.М. Структурная химия стеклообразных борофосфатов. - В сб.: VI. Всесоюз. совещ. по стеклообр. состоянию. Л., 1975, с. 78-80.
3. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе  $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ . - В сб.: Физика и химия стеклообразных систем. Рига, 1977, вып. 5, с. 50-59.

УДК 666.112.9.666.117.9

З.Н.Шалимо, канд.техн.наук, доц.,  
А.П.Молочко, канд.техн.наук, доц.,  
И.Л.Раков, канд.техн.наук, доц.,  
Н.П.Соловей, мл. науч. сотр.,  
Е.В.Горбачева, ассист. (МРТИ),  
В.Н.Власенко, зам. гл. инж.  
(Минск. час. завод)

### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3$

Стекла, применяемые в микроэлектронике в качестве защитных диэлектрических покрытий для герметизации и пассивации поверхности полупроводниковых приборов, должны быть легко-