

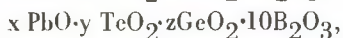
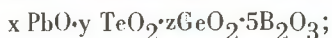
Г.Е.РАЧКОВСКАЯ, канд. техн. наук (БТИ),  
 В.И.ШАМКАЛОВИЧ, Л.А.АКСЕНОВИЧ,  
 канд. техн. наук, Н.А.ВАШКЕВИЧ (БПИ)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

Свинцово-теллуридные стекла представляют определенный интерес с точки зрения их оптических характеристик. Высокий показатель преломления, прозрачность в видимой области спектра создают перспективу для их использования в оптической электронике, например в интегральной оптике. Кроме того, свинцово-теллуридные стекла характеризуются пониженной температурой размягчения, что дает возможность применить их в качестве защитных покрытий, припоев.

В основу нашего исследования положена четырехкомпонентная система  $PbO-TeO_2-GeO_2-B_2O_3$ , выбор которой обоснован высокими показателями преломления оксидов свинца, теллура и германия.

Синтез стекол осуществлялся в следующих сечениях системы:



где  $x$  изменялся в пределах 40–70 мол. дол., %;  $y$  — 5–35 и 5–35 мол. дол., %.

Опытные стекла варились в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л в электрической печи с силитовыми нагревателями. Максимальная температура варки составляла 900–950 °С, время выдержки 15–30 мин.

Все составы быстро проварились, осветлились и при охлаждении образовали прозрачные стекла. С технологической точки зрения все стекла характеризовались пониженной вязкостью.

Нами синтезированы стекла с высоким суммарным содержанием  $PbO$  и  $TeO_2$ , равным 80 мол. дол., % при сравнительно небольшом содержании стеклообразователей  $B_2O_3$  и  $GeO_2$ . Это свидетельствует о том, что оксиды свинца и теллура принимают участие в построении структурной сетки стекла, выступая в роли стеклообразователей. Литературные данные подтверждают наше предположение. Известно, например, что  $PbO$  в стеклах может играть различную роль, выступая в качестве модификатора в виде групп  $[PbO_6]$  и стеклообразователя  $[PbO_4]$  структурной сетки стекла [1–3].

Диоксид теллура относится к так называемым "условным" стеклообразователям, которые, в отличие от классических стеклообразователей ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ), в чистом виде стекла не образуют [4]. По мнению А.К. Яхкинда [5], причиной такого по-

ложения является асимметричная пространственная структура  $\text{TeO}_2$  вследствие односторонней направленности связей  $\text{Te}-\text{O}$ . Введение же небольших добавок других оксидов приводит к созданию ионизированных структурных комплексов  $[\text{TeO}_{3/2}\text{O}]$ , обладающих большей возможностью взаимного смещения для образования бесконечной пространственно неупорядоченной структурной сетки стекла. Изучив влияние  $\text{TeO}_2$  на стеклообразование и кристаллизационную способность боросиликатных стекол, авторы работы [6] предположили существование в структуре этих стекол теллур-содержащих фрагментов типа  $[\text{TeO}_{4/2}]^{4-}$ , в которых теллур участвует в построении полиэдров, необходимых для стеклообразования, и отметили эффективное влияние  $\text{TeO}_2$  на процесс стеклообразования в боросиликатной системе.

Кристаллизационная способность опытных стекол определялась методом градиентной кристаллизации в интервале температур

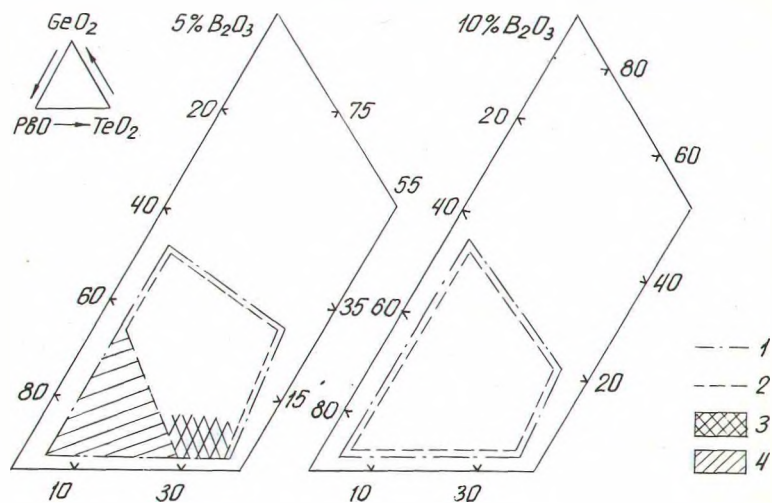


Рис. 1. Стеклообразование и кристаллизационные свойства стекол системы  $\text{PbO}-\text{TeO}_2-\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ :

1 — граница области изученных составов; 2 — граница области прозрачных стекол; 3 — стекла, кристаллизующиеся с образованием кристаллической корки; 4 — стекла, кристаллизующиеся при выработке.

$300-600^\circ\text{C}$  в течение двухчасовой выдержки. Результаты варочных и кристаллизационных свойств синтезированных стекол представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, область стеклообразования в пределах изученных концентраций увеличивается с повышением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Если в сечении с 5 мол. дол., %  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеются кристаллизующиеся при выработке составы, то в сечениях с 10 мол. дол., %  $\text{B}_2\text{O}_3$  все стекла прозрачные. Область кристалли-

зующихся при обработке стекол существует только в сечении с 5 мол. дол., %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и примыкает к стороне  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$ . С повышением содержания борного ангидрида, т.е. при переходе ко II сечению, все стекла прозрачны, устойчивы к кристаллизации. Г. Роусон [4] объясняет устойчивость к кристаллизации борсодержащих стекол аномально высоким отношением прочности связи к температуре плавления.

Стабильность стекол исследуемой системы можно объяснить с точки зрения высокой поляризуемости катионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ . По мнению Дж. Стенворта и Н. Крейдла [7], высокая поляризуемость катионов обуславливает большую направленность связей  $\text{Pb}-\text{O}$ ,  $\text{Te}-\text{O}$ ,  $\text{Ge}-\text{O}$ . При кристаллизации перегруппировка структурных элементов, соединенных направленными связями, затруднена в большей степени, чем в случае ненаправленного характера этих связей.

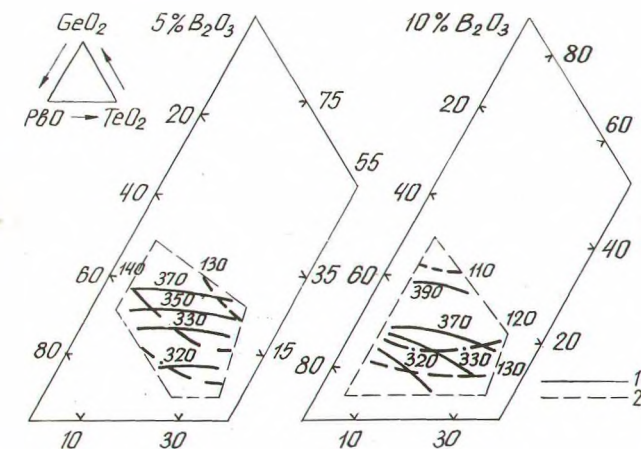


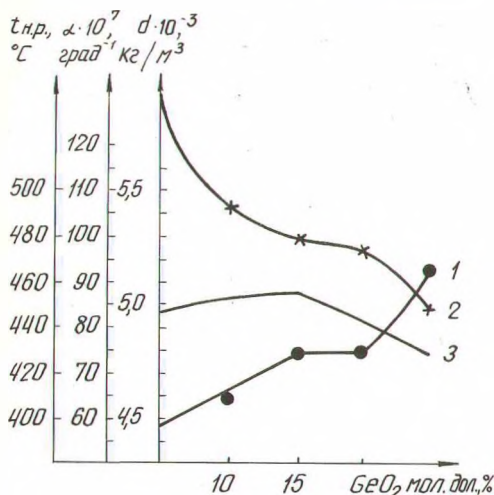
Рис. 2. Зависимость свойств синтезированных стекол от их состава: 1 — температура начала размягчения; 2 — температурный коэффициент линейного расширения.

Высокая поляризуемость катионов определяет и низкую температуру плавления стекол. Температура начала размягчения опытных стекол в зависимости от химического состава изменяется в пределах от  $320$  до  $390^\circ\text{C}$ . Причем в большей степени оказывает влияние  $\text{PbO}$ , с увеличением концентрации которой  $t_{\text{н.р.}}$  снижается.

Приведенные на рис. 2 изотермы температур начала размягчения располагаются в концентрационной зависимости от  $\text{PbO}$ . Замена  $\text{PbO}$  оксидами теллура и германия приводит к росту температуры начала размягчения, что объясняется большей прочностью связей  $\text{Te}-\text{O}$  и  $\text{Ge}-\text{O}$  по сравнению с  $\text{Pb}-\text{O}$ . (Прочность связи  $\text{Te}-\text{O}$  88 ккал,  $\text{Ge}-\text{O}$  84,  $\text{Pb}-\text{O}$  36 ккал.).

Изолинии одинаковых значений температурного коэффициента линейного расширения стекол располагаются в зависимости от содержания  $\text{TeO}_2$  и  $\text{PbO}$ . В области концентрации  $\text{TeO}_2$  до 30 мол. дол., % в большей степени сказывается влияние оксида свинца; изолинии располагаются вдоль концентрационных зависимостей  $\text{PbO}$ . Свыше 30 мол. дол., %  $\text{TeO}_2$  проявляется влияние оксидов теллура. ТКЛР опытных стекол лежит в пределах  $110\text{--}150 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Влияние диоксида германия на свойства свинцово-теллуридных стекол изучены нами на серии стекол с постоянным соотношением оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{TeO}_2:\text{PbO}$ , равным 0,5:0,5:2, и возрастающим содержанием  $\text{GeO}_2$  от 5 до 25 мол. дол., % (рис. 3).



На кривых зависимости температуры начала размягчения, ТКЛР и плотности от содержания оксида германия имеются изломы в пределах концентрации  $\text{GeO}_2$  15–20 мол. дол., %, что, вероятно, вызвано изменением координационного состояния иона германия.

Рис. 3. Влияние концентрации  $\text{GeO}_2$  на свойства стекол системы  $\text{PbO}\text{--}\text{TeO}_2\text{--}\text{GeO}_2\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$ : 1 — температура начала размягчения; 2 — температурный коэффициент линейного расширения; 3 — плотность.

Опытные стекла характеризуются высоким показателем преломления, который изменяется в широких пределах — от 1,71 до 2,09 и увеличивается с ростом  $\text{TeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ .

В результате выполненного исследования в системе  $\text{PbO}\text{--}\text{TeO}_2\text{--}\text{GeO}_2\text{--}\text{V}_2\text{O}_5$  синтезированы прозрачные, некристаллизующиеся стекла, которые характеризуются низкой температурой начала размягчения  $320\text{--}390$  °C, ТКЛР в пределах  $110\text{--}150 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , показателем преломления 1,7–2,1. Разработанные стекла должны представить интерес с точки зрения использования их в опто- и микроэлектронике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брауэр П., Зевенталь М., Ноппер Н. О. Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of lead borate glasses. — *Physics and Chemistry of Glasses*, 1963, v. 4, N 2, p. 47–66.
2. Гречаник Л. А., Файнберг Е. А., Зерцалова И. Н. Электропроводность стекол в системе. — *ЖПХ*, 1963, 36, № 1, с. 91–94.
3. Fajans K., Kreidl N. I. Stability of Lead Glasses and Polarization of Ions. — *Journal of*