

Лет.  
Ж-49

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

КЛИМАШЕВСКИЙ Леонид Михайлович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ,  
СОДЕРЖАЩИХ ПЯТИОКИСЬ ВАНАДИЯ

02.00.04 - "Физическая химия"

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 1981

Работа выполнена в Днепропетровском ордена Трудового  
Красного Знамени металлургическом институте.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Мирошниченко О.Я.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Дембовский С.А. (Институт общей и  
неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР),  
доктор технических наук Баринов Ю.Д. (Днепропетровский химико-  
технологический институт имени Г.Э.Дзержинского).

Ведущая организация:

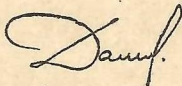
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов  
имени И.В.Гребенщикова АН СССР.

Защита состоится " 12 ноября 1981 г. в 10  
час. на заседании специализированного Совета К 002.37.02 по  
химии и технологии неорганических веществ ордена Ленина Инсти-  
тута общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР  
по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической  
литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31).

Автореферат разослан " 10 " октября 1981 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат химических наук



Данилов В.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие новых областей современной науки и техники приводит к необходимости создания материалов, обладающих особыми свойствами. Изыскание таких материалов часто идет по линии разработки новых композиций с участием компонентов и соединений, уже нашедших широкое применение в современной технике.

В настоящее время все шире применяются полупроводниковые элементы на основе оксидов, сульфидов и других соединений. Большое внимание уделяется синтезу и исследованию стеклообразных полупроводниковых материалов, которые имеют ряд отличительных особенностей: возможность варьирования свойств изменением состава в довольно широких пределах, малую зависимость электрических свойств от содержания микропримесей. Физико-химические характеристики стеклообразных полупроводниковых материалов позволяют применять их в довольно широком температурном интервале. При синтезе полупроводниковых стекол широко используются оксиды переходных металлов. Это определяет практическую актуальность вопроса о разработке методов синтеза и исследования свойств в боратных стеклах, содержащих  $V_2O_5$ . Изучение их строения и физико-химических свойств позволит расширить существующие теоретические представления об этом классе стекол.

### Цель работы.

1. Получение стеклообразной  $V_2O_5$ ; синтез и экспериментальное определение границ областей стеклообразования в трехкомпонентных системах  $B_2O_3-V_2O_5-R_xO_y$ , где  $R_xO_y$  — модифицирующий оксид.
2. Исследование комплекса физико-химических свойств этих стекол.
3. Изучение структуры стеклообразной  $V_2O_5$  и боратных ванадийсодержащих стекол.
4. Определение возможных областей применения исследованных боратных стекол, содержащих  $V_2O_5$ .

Научная новизна. Впервые методом закалки из расплава в стекло-

образном состоянии получена  $V_2O_5$  и изучены ее физико-химические свойства. Впервые определены границы областей стеклообразования для восьми трехкомпонентных систем типа  $B_2O_3-V_2O_5-R_nO_m$ , в которых в качестве оксидов-модификаторов использованы:  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CrO$ ,  $BaO$ ,  $CdO$ ,  $MnO$ ,  $Bi_2O_3$ . Для трехкомпонентных систем  $B_2O_3-V_2O_5-CaO$  ( $ZnO$ ) уточнены границы областей стеклообразования. Впервые рассмотрены вопросы строения боратных ванадийсодержащих стекол и влияния  $V_2O_5$  на структуру боратных стекол.

Практическая значимость. Разработанные составы трехкомпонентных стекол обладают полупроводниковыми свойствами. Поэтому на их основе могут быть созданы стеклообразные полупроводниковые материалы перспективные для применения в электронной и оптической технике. В частности, они могут использоваться в канальных умножителях электронов (фото-, экзо-, вторичных и других), газоразрядных индикаторных матрицах, полупостоянных запоминающих устройствах для спецпроцессоров, в светочувствительных системах полупроводник-металл. Они могут также использоваться в качестве материалов-приемников ионизирующего излучения большой мощности.

Эффективность использования боратных ванадийсодержащих стекол обусловлена в ряде случаев лучшей их технологичностью по сравнению с применяемыми кристаллическими соединениями.

Результаты проведенного исследования стеклообразной  $V_2O_5$  и трехкомпонентных систем включены в справочное издание по свойствам стекол и стеклообразующих расплавов и могут быть полезны, как инженерам-технологам, так и исследователям, работающим в области синтеза неорганических стекол.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на Первом Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Пермь, 1972 г.), Уш Украинской Республиканской конференции по неорганической химии (Днепропетровск, 1974 г.), Республиканской научно-технической конференции "Перспек-

тивные направления в развитии науки и технологии производства цемента, огнеупоров, стекла и эмалей" (Днепропетровск, 1975 г.)

Первой республиканской конференции молодых ученых-металлургов (Днепропетровск, 1969 г.), а также на областных научно-технических конференциях и научных конференциях ДМТИ (1970, 1976, 1978 гг.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи и 3 тезиса в сборниках трудов конференций и совещаний.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включающей также методики эксперимента, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 7 таблиц, 47 рисунков и 84 наименования источников литературы.

#### СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении (первая часть) определяется актуальность выбранного направления работы и намечены цель и задачи исследования.

Во второй части дан обзор литературы. Рассмотрены общие закономерности процесса стеклообразования. Приводятся результаты исследования строения и физико-химических свойств боратных стекол, а также стекол других систем, в состав которых входит  $V_2O_5$ . Отмечается отсутствие в литературных источниках систематизированных данных о характере областей стеклообразования для трехкомпонентных боратных ванадийсодержащих стекол, а также сведений о строении этих стекол и их свойствах.

В третьей части описаны методики синтеза и исследования физико-химических свойств боратных ванадийсодержащих стекол.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ОБЛАСТЕЙ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ (ЧЕТВЕРТАЯ ЧАСТЬ)

В литературе имеется ряд сообщений об электрофизических свойствах ванадиевоборатных стекол, однако строение и области

стеклообразования ванадиевообратных систем изучены недостаточно. Дентон и Роусон [1] определили область стеклообразования в системе  $V_2O_3-V_2O_5-ZnO$ , Кеннеди и Маккензи [2] изучали стеклообразование в системе  $V_2O_3-V_2O_5-CaO$ . Области стеклообразования были определены авторами недостаточно полно и имеют весьма ограниченные размеры.

В связи с отсутствием сведений о характере стеклообразования в других ванадиевообратных системах в настоящей работе была поставлена задача определения областей стеклообразования в трехкомпонентных системах типа  $V_2O_3-V_2O_5-RxOy$ . Третьим компонентом в системах являются оксиды щелочных ( $Li, Na, K$ ) и щелочноземельных ( $Ca, Sr, Ba$ ) металлов, а также оксиды  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Mn$ , относящиеся к оксид-модификаторам. Изучена также система с  $Bi_2O_3$ , который как и  $V_2O_5$ , является условным стеклообразователем.

Синтез сплавов осуществлялся путем плавления малых навесок исходных веществ (конечная масса сплава  $\sim 1$  г) в платиновых лодочках с последующим охлаждением расплавов на воздухе или закалкой в воду или охлаждающую смесь с температурой  $-50^\circ C$ . В первом случае скорость охлаждения составляет  $\sim 20$  град/сек. Получающиеся при этом режиме охлаждения стекла считались стабильными стеклами. Во втором случае скорость охлаждения достигала  $\sim 100$  град/сек, и получившиеся стекла отнесены к легкокристаллизирующимся.

Стеклообразная  $V_2O_5$  получена при закалке расплава в охлаждающую смесь с температурой  $-50^\circ C$ , когда скорость охлаждения достигает 150–200 град/сек.

Как следует из наших экспериментов (см. рис. 1–3), исследованные системы характеризуются наличием обширной области расслоения, примыкающей к стороне  $V_2O_5 - V_2O_3$ , что объясняется образованием ванадием катион-кислородных координационных полиэдров, отличных от боркислородных. Уменьшение несмешиваемости, наблюдаемое при введе-

нии модифицирующего оксида, связано со сближением полиэдров по форме и размеру.

В системах с оксидами щелочных металлов наблюдается закономерное уменьшение области расслоений при увеличении радиуса катодного модификатора (рис.1). Для разреза  $V_2O_5/B_2O_3 = 1/1$  в системе с  $Li_2O$  расслоение наблюдается при концентрации модификатора 36 мол.%, в системе с  $Na_2O$  - 32 мол.% и в системе с  $K_2O$  - 25 мол.%. Сжатие области расслоения сопровождается увеличением области стеклообразования. В системе с  $K_2O$  стекловидными являются сплавы с содержанием  $V_2O_5$  до 60 мол.%.

Вид областей стеклообразования в системах с оксидами щелочно-земельных металлов (рис.2) подобен виду областей систем  $B_2O_3-V_2O_5-R_2O$ . Замена модификаторов в ряду  $CaO-SrO-BaO$  также приводит к увеличению области стеклообразования. Область устойчивых стекол в этих системах несколько шире, чем в системах с оксидами щелочных металлов. Максимальная концентрация  $V_2O_5$  в стабильных стеклах возрастает при переходе от системы с  $CaO$  к системе с  $SrO$  и далее с  $BaO$  и составляет 65 мол.%  $V_2O_5$  в последней системе при  $BaO/B_2O_3 = 3/1$ .

Сопоставление области стеклообразования в системе  $B_2O_3-V_2O_5-CaO$  и диаграммы состояния бинарных систем  $B_2O_3-CaO$ ,  $V_2O_5-CaO$  (рис.4) показывает, что некоторые особенности диаграммы состояния (расслоение, области стеклообразования) обуславливают расположение соответствующих областей в изученной трехкомпонентной системе. Как видно, наибольшей устойчивостью в стеклообразном состоянии обладают составы, которые являются продолжением труднокристаллизующихся эвтектик в бинарных системах.

Оксиды цинка, кадмия, марганца и висмута обладают как модифицирующими, так и сеткообразующими свойствами. Это обстоятельство оказывает влияние на характер химического взаимодействия и вид

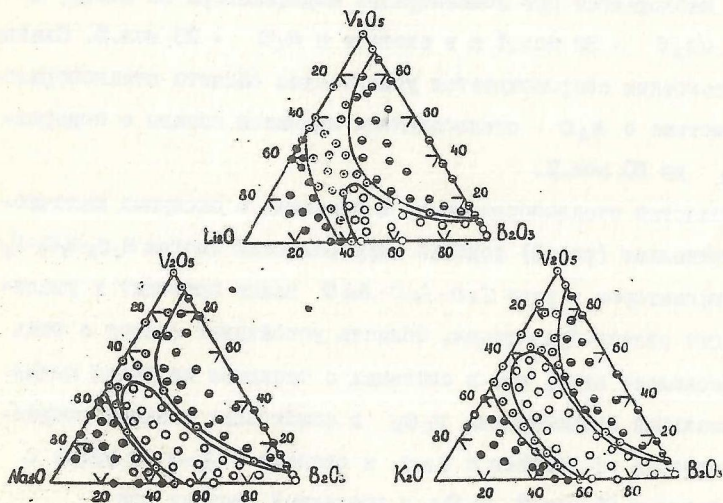


Рис. I. Области стеклообразования в системах  $B_2O_3-V_2O_5-R_2O$  ( $R=Li, Na, K$ ) при  $v_{охл} \sim 100 \text{ град}/\text{сек}$

- ⊖ — расслоение
- ⊙ — легкокристаллизующиеся стекла
- — стабильные стекла,  $v_{охл} \sim 20 \text{ град}/\text{сек}$
- — кристаллические сплавы



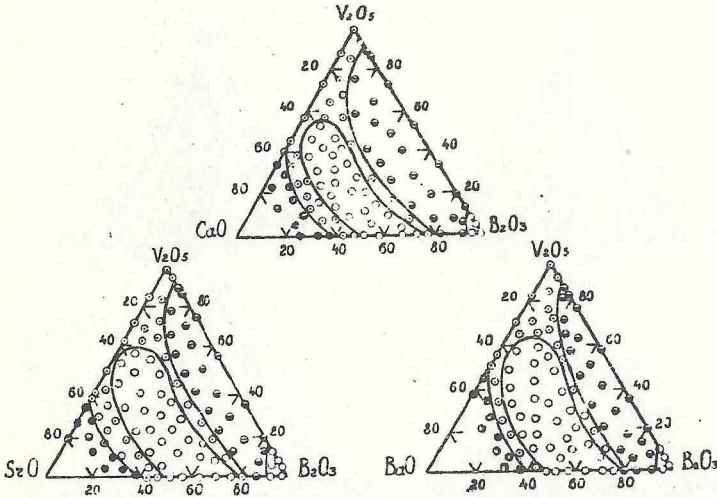


Рис. 2. Области стеклообразования в системах  $B_2O_3-V_2O_5-RO$  ( $R=Ca, Sr, Ba$ ) при  $V_{охл} \sim 100^\circ \text{град/сек}$  (обозначения см. рис. 1)

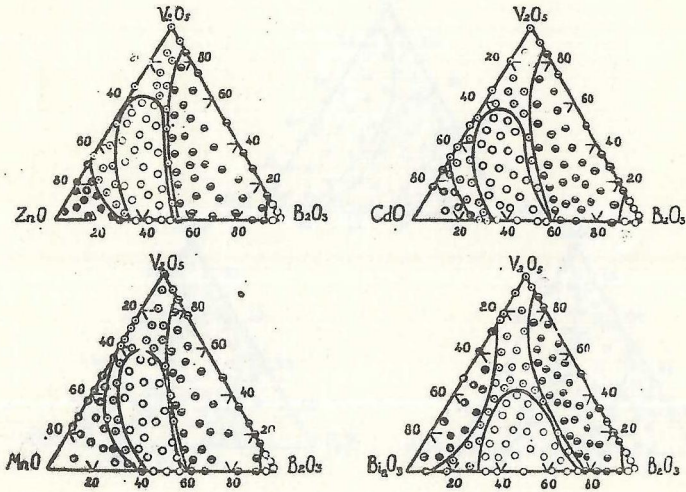


Рис.3. Области стеклообразования в системах  $V_2O_5-V_2O_5-R_xO_y$  ( $R=Zn, Cd, Mn, Bi$ ) при  $\dot{T}_{охл} \sim 100^{2p/28}$ /сек (обозначения см. рис.1)

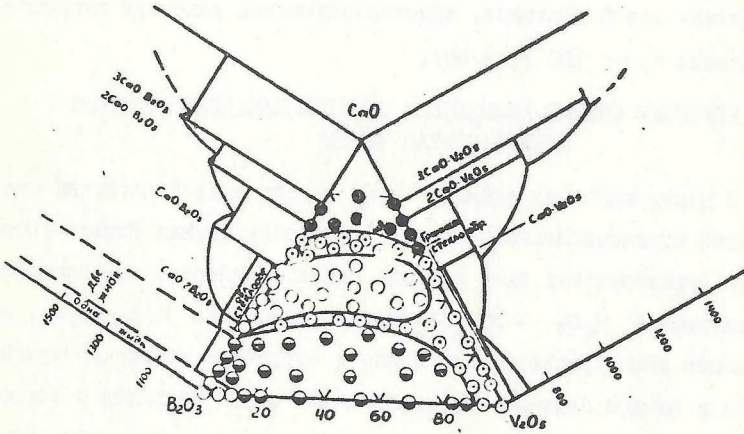


Рис. 4. Связь между областью стеклообразования и диаграмм состояния в системе  $B_2O_3 - V_2O_5 - CaO$

(Диаграмма  $CaO - B_2O_3$  приведена по Карлсону, диаграмма  $CaO - V_2O_5$  - по Морозову).

областей стеклообразования систем, содержащих указанные оксиды (рис.3). Область расслоения уменьшается в ряду  $ZnO-CdO-MnO-Bi_2O_3$ . Ее граница в системе  $B_2O_3-V_2O_5-Bi_2O_3$  проходит через состав с содержанием 25 мол.%  $Bi_2O_3$  при отношении  $V_2O_5/B_2O_3 = 1/1$

Во всех изученных системах область легкокристаллизующихся стекол достигает 100 %  $V_2O_5$  и со стороны модифицирующего оксида ограничена зоной составов, кристаллизующихся даже при скорости охлаждения в  $\sim 100$  град/сек.

#### О ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАНАДИЕВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ (ПЯТАЯ ЧАСТЬ)

С целью изучения влияния  $V_2O_5$  на строение и свойства стекол в каждой трехкомпонентной системе для исследования физико-химических характеристик была выбрана серия составов с изменяющейся концентрацией  $V_2O_5$  - при постоянном отношении  $RxOy/B_2O_3$ . Для выяснения роли третьего компонента в структуре ванадиевооборотных стекол в каждой системе изучались также серии составов с постоянной концентрацией  $V_2O_5$ , в которых проводилось изменение содержания модификатора за счет  $B_2O_3$ .

Стекла варились в платиновой посуде в течение двух часов. В конце плавки образцы отливали в металлическую форму. Затем образцы отжигали и шлифовали, после чего они были готовы для проведения измерений. В работе осуществлен синтез свыше 180 стекол, для которых определен комплекс физико-химических свойств.

Температура стеклования.  $B_2O_3$  имеет весьма низкую температуру плавления ( $450^\circ C$ ) и часто используется как компонент понижающий температуру стеклования ( $T_g$ ). Это свойство  $B_2O_3$  объясняется тем, что тригональные почти плоские группы  $[BO_3]$  не способны придавать структуре стекла такую же прочность, как, например, тетраэдры  $[SiO_4]$ , связи которых распространяются в

трех измерениях, а не в двух.

Бинарные боратные стекла с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов имеют более высокие значения  $T_g$  ( $\sim 550-650^\circ\text{C}$ ), чем стеклообразная  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Повышение  $T_g$  связано с упрочнением пространственной структуры. При введении модификатора, как установлено многими исследователями, происходит переход части атомов бора из тройной координации в четверную. При этом возникают дополнительные связи  $\text{B}-\text{O}$ , причем не в плоскости  $sp^2$  гибридных связей, а перпендикулярно им.

При введении  $\text{V}_2\text{O}_5$  в двухкомпонентные стекла  $T_g$  образующихся трехкомпонентных стекол существенно понижается по сравнению с соответствующим двухкомпонентным стеклом и достигает  $300-350^\circ\text{C}$  при 50 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  в случае боратных стекол с оксидами  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , и  $200-250^\circ\text{C}$  для щелочноборатных стекол.

Понижение  $T_g$  трехкомпонентных ванадийсодержащих стекол можно объяснить, исходя из особенностей строения катионов бора и ванадия. Катион  $\text{B}^{3+}$  имеет завершенную электронную оболочку и небольшой ионный радиус ( $r_{\text{B}^{3+}} = 0,20 \text{ \AA}$ ). Катион  $\text{V}^{5+}$  больше по размеру ( $r_{\text{V}^{5+}} = 0,59 \text{ \AA}$ ) и имеет незавершенную, внешнюю электронную оболочку, что предопределяет легкую его поляризуемость; последнее подтверждается значительным молярным коэффициентом преломления катиона ванадия  $\text{V}^{5+}$ . Анионы кислорода, окружающие катион ванадия, ввиду малой его поляризующей силы, деформированы незначительно, и поэтому обладают большой остаточной способностью к поляризации. Экранирующая способность электронной оболочки катионов и анионов возрастает с увеличением их склонности к поляризации. Увеличение же степени экранирования ядра электронами или катиона анионами, как известно, способствует понижению  $T_g$ , что, по-видимому, объясняет влияние  $\text{V}_2\text{O}_5$  на снижение  $T_g$  в трехкомпонентных системах.

В системах с оксидами щелочноземельных металлов уменьшение концентрации  $B_2O_3$  за счет увеличения содержания модификатора при постоянной концентрации  $V_2O_5$  сопровождается понижением  $T_g$ . При этом увеличение радиуса катиона способствует понижению  $T_g$ .

Плотность стекол. При изучении плотности трехкомпонентных стекол установлено, что в серии с постоянной концентрацией  $V_2O_5$  во всех случаях, кроме систем с оксидами щелочных металлов, увеличение содержания  $V_2O_5$  вызывает уменьшение плотности. Особенно сильное уменьшение плотности отмечается для стекол с оксидами  $Bi_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ . Плотность кальциевых стекол при увеличении концентрации  $V_2O_5$  не изменяется. В системах с оксидами щелочных металлов рост концентрации  $V_2O_5$  приводит к увеличению плотности. Причем, если в литиевой и натриевой системах наблюдается линейное возрастание плотности, то в калиевой системе зависимость плотности от состава носит более сложный характер.

При известной плотности и мольном составе стекла можно рассчитать объем стекла, занимаемый молекулами анионов кислорода ( $V_o$ ). Учитывая, что анионы кислорода имеют гораздо больший размер ( $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ ), чем все остальные присутствующие в стекле ионы, по изменению величины  $V_o$  можно составить представление о изменениях, производимых  $V_2O_5$  в структуре боратных стекол.

Было установлено, что в большинстве систем увеличение концентрации  $V_2O_5$  при постоянном отношении  $R_xO_y/B_2O_3$  приводит к росту  $V_o$ , что свидетельствует о разрыхлении структуры стекла. Уменьшение  $V_o$  при замене части  $B_2O_3$  и оксида-модификатора на  $V_2O_5$  отмечается для стекол с оксидами  $K$ ,  $Ba$  и  $Bi$ , имеющими значительные размеры катиона ( $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ba^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$ ,  $r_{Bi^{3+}} = 1,20 \text{ \AA}$ ). В этих случаях вероятно происходит уплотнение структуры стекла.

Микротвердость стекол. Определялась микротвердость для всех систем, за исключением систем с  $N_2O$  и  $K_2O$ . Для этих систем изучение свойств не проводилось вследствие их низкой химической устойчивости. Для всех исследуемых систем установлено, что введение  $V_2O_5$  в состав бинарного стекла приводит к понижению микротвердости. У стекол с оксидом лития микротвердость уменьшается с 4500  $Mn/m^2$  для бинарного стекла состава  $Li_2O \cdot B_2O_3$  до 2300  $Mn/m^2$  при содержании 25 мол.%  $V_2O_5$ . В системах с оксидами щелочноземельных металлов величина микротвердости составляет 7000–6000  $Mn/m^2$  при концентрации 10 мол.%  $V_2O_5$  и уменьшается до 3000–3500  $Mn/m^2$  при увеличении содержания  $V_2O_5$  до 40–50 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации  $V_2O_5$  до 70% микротвердость остается в этих пределах и затем падает до 1000  $Mn/m^2$  при достижении 100%  $V_2O_5$ . Сходный характер изменения микротвердости стекол наблюдается и для стекол с оксидами  $ZnO$ ,  $B_2O_3$ ,  $CaO$  и  $MnO$ . Обращает на себя внимание близкие значения микротвердости стекол различных систем при равной концентрации  $V_2O_5$ . При увеличении концентрации модификатора в стекле, вводимого вместо  $B_2O_3$ , также наблюдается тенденция к понижению микротвердости.

Результаты измерения микротвердости свидетельствуют о значительном влиянии, оказываемом  $V_2O_5$  на прочность стекла. Ослабление прочности структурной сетки может быть связано с увеличением доли связей V-O ( $E_{св} = 398$  кДж/моль), имеющих меньшую прочность, чем прочность связей B-O ( $E_{св} = 502$  кДж/моль).

Химическая устойчивость. Боратные стекла отличаются пониженной устойчивостью к воздействию различных реагентов. Некоторые из них разрушаются при кипячении в воде. Химическая устойчивость стекол тесно связана со структурой и наличием в стекле химических соединений. Мазелевым [3] высказано мнение, что химическая устойчивость боратных стекол максимальна, если 1/5 часть атомов бора

находится в структуре стекла в виде групп  $[BO_4]$ . Образование химических соединений также способствует повышению устойчивости стекла.

Нами проводилось определение устойчивости стекол к разрушению при кипячении их в воде. Для бинарных щелочноборатных стекол, содержащих 50 % модификатора, установлено снижение водоустойчивости при замене модифицирующего оксида на другой, с большим ионным радиусом. Литиевое стекло отличается повышенной прочностью, по сравнению с другими бинарными щелочноборатными стеклами, вследствие малых размеров катиона и способностью его встраиваться в борнокислородный каркас.

Введение  $V_2O_5$  в состав борнолитиевого стекла сопровождается понижением химической устойчивости, что согласуется с установленным разрыхляющим действием  $V_2O_5$  на структуру в этой системе. Для стекол с оксидами  $Na_2O$  и  $K_2O$  уменьшение концентрации этих легкорастворимых компонентов за счет роста концентрации  $V_2O_5$  приводит к некоторому повышению водоустойчивости.

В системах с оксидами  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  повышение концентрации  $V_2O_5$  до 30 мол.% не вызывает значительного изменения водоустойчивости. При более высоких концентрациях  $V_2O_5$  устойчивость стекол понижается. Особенно ярко это проявляется для стекол с  $CaO$ .

В системах с оксидами  $ZnO$ ,  $CdO$ ,  $MnO$  существенное понижение водоустойчивости также отмечается при концентрации  $V_2O_5$  выше 30-35 %. Эти результаты свидетельствуют о том, что при большем содержании  $V_2O_5$  в стекле происходит значительное снижение прочности и поэтому устойчивость к воздействию реагентов резко снижается.

Увеличение концентрации  $Li_2O$  при неизменной концентрации  $V_2O_5$  повышает водоустойчивость стекол. В натриевой и калиевой системе увеличение содержания оксида-модификатора приводит к более легкому разрушению стекла. В системах с оксидами щелочноземельных металлов замена  $B_2O_3$  на модификатор повышает водоустойчивость стекол.



Показатель преломления. Иммерсионным методом был определен показатель преломления ( $n_D$ ) и установлена взаимосвязь между этим свойством и составом стекла. Было определено, что во всех системах увеличение содержания  $V_2O_5$  вызывает рост  $n_D$ . Для стекол с  $Li_2O$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $Bi_2O_3$  и  $MnO$   $n_D$  линейно возрастает при увеличении содержания  $V_2O_5$ . В системах с оксидами щелочноземельных металлов зависимость  $n_D$  от концентрации  $V_2O_5$  носит более сложный характер. В этих системах отмечается также рост  $n_D$  при увеличении радиуса катиона-модификатора.

По величинам  $n_D$  и плотности для исследуемых стекол были рассчитаны удельная и молярная рефракции, коэффициент электронной поляризации, а также средняя рефракция аниона кислорода в стекле.

Для всех систем установлены весьма близкие значения молярной рефракции при равной концентрации  $V_2O_5$ . Это свидетельствует о том, что легкая поляризуемость катиона ванадия оказывает преобладающее влияние на рефракцию стекла. Об этом же говорит тот факт, что при постоянной концентрации  $V_2O_5$  увеличение содержания модификатора за счет  $B_2O_3$  не приводит к значительному изменению молярной рефракции. Эта тенденция наблюдается для всех систем, за исключением систем с  $Bi_2O_3$  и  $Li_2O$ . В системе с  $Li_2O$  происходит некоторое уменьшение рефракции, а в системе с  $Bi_2O_3$  рост отношения  $Bi_2O_3 / B_2O_3$  приводит к значительному повышению молярной рефракции, что связано с ростом концентрации сильно поляризующегося катиона  $Bi^{3+}$ .

Средняя рефракция аниона кислорода ( $R_{O^{2-}}$ ) была рассчитана для стекол с оксидами  $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$  и  $Li_2O$ , которые имеют малые величины рефракции свободного иона. Для этих систем установлен рост  $R_{O^{2-}}$  при увеличении концентрации  $V_2O_5$ , что свидетельствует об уменьшении поляризации кислородного иона и повышении степени ионности связей. При повышении степени ионности связей, как

известно, затрудняется процесс стеклообразования. Поэтому, как показано выше, при увеличении концентрации  $V_2O_5$  в трехкомпонентных системах стекла получаются только при увеличении скорости охлаждения расплава.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛООБРАЗНОЙ $V_2O_5$ (ШЕСТАЯ ЧАСТЬ)

При резкой закалке расплава (скорость охлаждения достигала  $\sim 150-200$  град/сек)  $V_2O_5$  была получена в стеклообразном состоянии. Образцы представляли собой тонкие пластинки ( $\sim 0,2$  мм) черного цвета. Аморфное состояние  $V_2O_5$  было подтверждено рентгенографически. Стекло отличается низкой термической устойчивостью. Кристаллизация начинается уже при  $180^\circ C$ , при  $200^\circ C$  кристаллическая фаза появляется через 10 часов, а при  $250^\circ$  уже через полчаса.

Для стеклообразной  $V_2O_5$  были определены плотность, микротвердость, электропроводность, изучены ИК- и ЭПР-спектры.

Орторомбическая элементарная ячейка кристаллической  $V_2O_5$  (пространственная группа  $R_{mm}$ ) содержит четыре атома ванадия. Каждый атом ванадия окружен пятью атомами кислорода, образующими двойную трехгранную пирамиду. Эти пирамиды располагаются слоями, что приводит к сланности по плоскостям  $abc$ . Шестой атом кислорода находится дальше от атома ванадия, и слои соединяются этими слабыми связями. Таким образом, атом ванадия в кристаллической решетке окружен сильно искаженным кислородным октаэдром  $[VO_6]$ . Можно предположить, что при плавлении  $V_2O_5$  происходит разрыв наиболее слабой связи  $y-o$  с образованием отдельных, не связанных между собой двумерных слоев из бипирамид  $[VO_5]$ . Произшедшее разупорядочение структуры фиксируется при закалке расплава. Значительное понижение плотности ( $d_{кр} - 3,33$  г/см<sup>3</sup>,  $d_{ст} - 2,89$  г/см<sup>3</sup>) и микротвердости ( $H_{кр} - 1120$  Мн/м<sup>2</sup>,  $H_{ст} - 560$  Мн/м<sup>2</sup>) стеклооб-

разной  $V_2O_5$  подтверждает предположение о существенном разрыхлении структуры.

Инфракрасный спектр кристаллической  $V_2O_5$  характеризуется узкой очень интенсивной полосой  $1020 \text{ см}^{-1}$  (связь  $V-O$ ), широкой полосой  $822 \text{ см}^{-1}$  (связь  $V-O$ ) и сплошной областью поглощения в интервале  $640-400 \text{ см}^{-1}$  (колебания решетки). В ИК-спектре стеклообразной  $V_2O_5$  кроме слабой полосы при  $1020 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса поглощения в интервале  $1040-750 \text{ см}^{-1}$ , максимум которой приходится на  $930 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что при переходе  $V_2O_5$  в стеклообразное состояние кислородные полиэдры претерпевают значительные искажения.

Плавление  $V_2O_5$  сопровождается частичной ее диссоциацией, что обуславливает появление в стекле парамагнитных центров. Спектр ЭПР стеклообразной  $V_2O_5$  характеризуется анизотропной сверхтонкой структурой. Для его описания может быть использован тот же спиновой гамильтониан, что и для описания спектра монокристалла. Это говорит о сохранении аксиальной симметрии в стекле. Однако, значения параметров спектра стеклообразной  $V_2O_5$  существенно отличаются от параметров спектра монокристалла. Изменение констант СТС указывает на увеличение локализации электрона на атоме ванадия, что соответствует увеличению доли ионности связи атома ванадия с соседними лигандами в стеклообразном состоянии по сравнению с кристаллическим.

Удельная электропроводность стеклообразной  $V_2O_5$  при комнатной температуре на два порядка меньше, чем у кристалла. Характер температурной зависимости электропроводности свидетельствует о наличии полупроводниковых свойств у  $V_2O_5$  в стеклообразном состоянии. Понижение электропроводности при переходе в аморфное состояние может быть объяснено изменением ближнего порядка (образованием искаженных полнэдров  $[VO_5]$ ), разрыхлением структуры, а также более прочной связью между неспаренным электроном и ядром катиона  $V^{4+}$ , по-

скольку проводимость осуществляется за счет перескоков электронов между катионами ванадия  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  [4].

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВАНАДИЕВОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ И ОБСУЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ ИХ СТРОЕНИЯ

Исследование физико-химических свойств трехкомпонентных ванадийсодержащих стекол показало, что  $V_2O_5$  оказывает значительное влияние на изученные характеристики. Поэтому весьма важно было выяснить роль  $V_2O_5$  в строении ванадиевооборотных стекол. С этой целью были изучены ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектры для стекол двух систем:  $B_2O_3 - V_2O_5 - Li_2O$  и  $B_2O_3 - V_2O_5 - BaO$ . Так же как и в каждой системе была взята серия с переменной концентрацией  $V_2O_5$ , а также серия с постоянным содержанием  $V_2O_5$ , в которой изменялась концентрация модификатора, вводимого вместо  $B_2O_3$ .

Изучение структуры бинарных щелочнооборотных стекол показало [5], что увеличение концентрации модифицирующего оксида способствует переходу бора из тройной координации в четверную:  $[BO_3] \rightarrow [BO_4]$ . Содержание групп  $[BO_4]$  в стекле возрастает при увеличении концентрации модифицирующего оксида до 30-35 мол.%. При этом доля  $[BO_4]$  в структуре стекла достигает 0,45. В высокощелочных стеклах непосредственный контакт групп  $[BO_4]$  становится неизбежным и начинается распад этих структурных единиц. При концентрации щелочного оксида 50 мол.% доля  $[BO_4]$  составляет уже только 0,25.

Для исследованных нами бинарных боратных стекол, содержащих 50 мол.%  $Li_2O$  или  $BaO$ , ИК-спектр характеризуется интенсивными полосами поглощения, максимумы которых приходятся на 720, 1031, 1233 и 1401  $cm^{-1}$ ; первую и последнюю полосу обычно связывают с колебаниями групп  $[BO_3]$ . Вид спектра, таким образом, свидетельствует о значительной концентрации бора в тройной координации. Введение в состав этих стекол  $V_2O_5$  приводит к уменьшению интенсивности по-

лос, относящихся к колебаниям групп  $[VO_2]$  и смещению их максимумов поглощения в область более низких частот. Увеличение концентрации  $V_2O_5$  в щелочнообратных стеклах сопровождается сужением полосы, имеющей максимум поглощения при  $960 \text{ см}^{-1}$ , и усилением ее интенсивности. Эта полоса отвечает симметричным колебаниям тетраэдров  $[VO_4]$ . На основании этого можно сделать предположение, что высокая концентрация щелочного оксида в стекле создает благоприятные условия для образования структуры типа ванадата, в которой атом ванадия имеет четверную координацию. Таким образом, встраиваясь в боркислородный каркас стекла, полиэдры ванадия частично претерпевают координационное превращение, связанное с понижением симметрии окружения атома ванадия.

Полоса (изгиб) при  $1015 \text{ см}^{-1}$ , относимая к колебанию связей  $V=O$ , свидетельствует о том, что часть ванадия входит в структуру стекла также в виде октаэдрических комплексов  $[(VO)O_5]$ .

Захват подобным комплексом электрона приводит к появлению в стекле парамагнитных центров. Спектры ЭПР стекол системы  $B_2O_3-V_2O_5-BaO$  имеют сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $^{51}V$  и представляют собой результат сложной суперпозиции компонент СТС от ионов  $V^{4+}$ , находящихся в полях лигандов, от которых произвольно ориентированы во внешнем магнитном поле. Вид спектров позволяет описывать их спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии. Соотношение параметров СТС позволяет отнести спектр к ванадил-иону. Это свидетельствует о сохранении аксиального искажения групп  $[VO_6]$  в структуре ванадийобратного стекла. Рост концентрации  $V_2O_5$  приводит к уменьшению числа компонент СТС и уширению линий за счет спин-спинового взаимодействия. При увеличении концентрации  $V_2O_5$  растет число парамагнитных центров и происходит их сближение.

Спектры ЯМР на ядрах  $^{51}V$  являются суперпозицией двух компо-

мент - широкой и узкой. Широкую линию дают ядра бора в группировке  $[BO_3]$ , а узкую - группы  $[BO_4]$ . Сравнение спектров ЯМР показывает, что с ростом концентрации  $V_2O_5$  при постоянном отношении

$BaO/B_2O_3$  происходит увеличение концентрации групп  $[BO_4]$ . Для стекла, содержащего 10 мол.%  $V_2O_5$ , доля групп  $[BO_4]$  равна 0,18. При увеличении концентрации  $V_2O_5$  до 50% доля групп  $[BO_4]$  возрастает до 0,33, а при дальнейшем повышении концентрации  $V_2O_5$  начинает понижаться. Если учесть, что концентрация  $V_2O_5$  в стекле возрастает за счет модифицирующего оксида и  $B_2O_3$ , то вероятно, что повышение координационного состояния бора может происходить как за счет кислорода модифицирующего оксида, так и за счет кислородного окружения ванадия. Это позволяет предположить в структуре боратного стекла наличие равновесия между полиэдрами ванадия с различной локальной симметрией.

Спектры ЯМР серии стекол с постоянной концентрацией 50 мол.%  $V_2O_5$  свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации число групп  $[BO_4]$  остается неизменным, составляя 30-35% от общего числа атомов бора.

В связи с тем, что ванадиевооборотные стекла обладают полупроводниковыми свойствами, представляет интерес изучение их электропроводности. Исследовалась температурная зависимость электропроводности для стекол с оксидами  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$  и  $MnO$ .

Бинарные боратные стекла относятся к диэлектрикам. При введении в их состав  $V_2O_5$  и увеличении ее концентрации электропроводность стекол существенно возрастает. Для всех изученных трехкомпонентных стекол установлена экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры. На проводимость ванадиевооборотных стекол оказывает влияние природа модифицирующего катиона. Замена одного модификатора на другой, с большим радиусом иона, приводит к понижению электропроводности. Обращает на себя внимание гораздо

большая, по сравнению с другими стеклами, проводимость марганцевых стекол при малой концентрации  $V_2O_5$ . Причиной этого может быть участие катионов марганца в процессе проводимости.

На графике зависимости  $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  при температурах 120-200°C имеется изгиб, который может быть объяснен, если считать, что механизм проводимости в стеклах описывается с позиций теории малых поляронов. В этом случае изгиб соответствует переходу от проводимости, которая сохраняет энергию сетки постоянной, к проводимости, характеризующейся изменением фононного состояния. Проводимость при низких температурах является низкоэнергетическим процессом по сравнению с высокотемпературной проводимостью. На 1 установлено, что с повышением концентрации  $V_2O_5$  энергия активации высокотемпературного участка закономерно уменьшается, приближаясь к значению энергии активации проводимости при низких температурах. Это может быть связано со сближением атомов ванадия, участвующих в проводимости.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые получена закалкой расплава стеклообразная  $V_2O_5$  и изучено ее строение, физико-химические и электрические свойства. Установлено, что при переходе кристалл-расплав-стекло происходит существенное изменение ближнего порядка, сопровождающееся понижением координационного числа атома ванадия и разрыхлением структуры стекла по сравнению с кристаллическим состоянием. Это приводит к существенному понижению плотности, микротвердости и электропроводности стеклообразной  $V_2O_5$ .

2. В трехкомпонентных системах типа  $B_2O_3-V_2O_5-RxOy$ , где  $RxOy - Li_2O, Na_2O, K_2O, SrO, BaO, CdO, Bi_2O_3, MnO$  впервые установлены границы областей стеклообразования, а для систем  $B_2O_3-V_2O_5-CaO$  и  $B_2O_3-V_2O_5-ZnO$  эти границы уточнены. Во всех

изученных системах обнаружены обширные области расслоения, примыкающие к стороне  $V_2O_5 - B_2O_3$  концентрационного треугольника. В системах с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов происходит закономерное сжатие этой области и расширение области стеклособразования при переходе к модификатору с большим радиусом катиона.

3. Изучено строение ванадиевообратных стекол методами ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Установлено наличие координационных эффектов, происходящих между полиэдрами типа  $[VO_3] \rightleftharpoons [BO_4]$  и  $[VO_6] \rightleftharpoons [VO_4]$  и их взаимное влияние, а также влияние модифицирующего оксида на происходящие превращения. Показано, что увеличение концентрации  $V_2O_5$  в стекле при постоянном отношении  $R_{KOH}/B_2O_3$  приводит к повышению концентрации групп  $[BO_4]$ . Включение ванадиевых полиэдров снижает степень полимеризации боркислородных группировок. Образующаяся смешанная ванадиевообратная сетка имеет меньшую прочность, чем структура исходного боратного стекла. Высокая концентрация модифицирующего оксида в серлях изученных стекол создает предпосылки для образования в стеклах ванадатной структуры, в основе которой лежит  $[VO_4]$ .

4. Впервые проведено систематическое исследование физико-химических свойств ванадиевообратных стекол. Обнаружено существенное влияние  $V_2O_5$  на характеристики стекла. Увеличение концентрации  $V_2O_5$  при постоянном отношении  $R_{KOH}/B_2O_3$  вызывает понижение  $T_g$ , микротвердости и водоустойчивости в большинстве изученных систем, что, вероятно, связано с уменьшением прочности смешанной ванадиевообратной сетки стекла. Рост концентрации  $V_2O_5$  вызывает увеличение показателя преломления стекол и повышение плотности щелочнообратных стекол. В остальных системах плотность уменьшается с ростом концентрации  $V_2O_5$ .

5. Исследование электропроводности трехкомпонентных стекол, содержащих  $V_2O_5$ , показало наличие у них полупроводниковых



свойств. Рост концентрации  $V_2O_5$  приводит к повышению электропроводности. Ванадиевое стекло, можно рассматривать как раствор  $V_2O_5$  в изолирующей стеклообразной матрице. На проводимость стекол оказывает влияние природа модифицирующего оксида. Замена модификатора другим, с большим радиусом катиона, приводит к понижению электропроводности. Механизм проводимости может быть описан с позиций теории малых поляронов.

6. Установлено, что в изученных системах могут быть синтезированы стекла, которые являются перспективными для применения в электронной и оптической технике.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Мирошниченко О.Я., Климашевский Л.М. Стекло из пятиокиси ванадия. - Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер., 1970, т.4, №10, с.1893-1895.

2. Мирошниченко О.Я., Климашевский Л.М. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - Me_2O$  - Химия и технология ванадиевых соединений. - Пермь, 1974, с.295-298.

3. Климашевский Л.М., Мирошниченко О.Я. Стеклообразование в системах  $B_2O_3 - V_2O_5 - R_nO_n$ . - Рукопись депонирована в Государственной республиканской научно-технической библиотеке УкрНИИТИ Госплана УССР. - Киев, 1975, Рег. № 250.

4. Мирошниченко О.Я., Климашевский Л.М. Применение пятиокиси ванадия для получения полупроводниковых стекол в системах  $V_2O_5 - B_2O_3 - MeO$  - УИ Украинская Республиканская конференция по неорганической химии: Тез. докл. - Днепропетровск, 1974, с.16.

5. Мирошниченко О.Я., Климашевский Л.М. Стеклообразование и физико-химические свойства стекол в системе  $V_2O_5 - B_2O_3 - Me_2O$  - I Всесоюзное совещание по химии, технологии и применению ванадиевых соединений: Тез. докл. - Пермь, 1970, с.99-100.

6. Климашевский Л.М., Мирошниченко О.Я. Исследование температурной зависимости электропроводности борнованадиевых стекол. - Республиканская научно-техническая конференция "Перспективные направления в развитии науки и технологии производства цемента, огнеупоров, стекла и эмалей": Тез. докл. - Днепрпетровск, 1975, с.57.

#### Цитируемая литература

1. Denton E.P., Rawson H. Low expansion 'solder' in the system  $ZnO-B_2O_3-V_2O_5$ . - *J. Soc. Glass Technol.*, 1956, v. 40, n/4, p. 252-259.
2. Kennedy T.N., Mackenzie J.D. Role of network former in semiconducting oxide glasses. - *Phys. Chem. Glasses*, 1967, v. 8, n/5, p. 169-115.
3. Мазель Л.Я. Обратные стекла. - Минск, Изд. АН БССР, 1958. - 156с.
4. Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. Полупроводниковые свойства и отклонение от стехиометрии расплавленной  $V_2O_5$ . - Известия АН СССР. Неорган. матер., 1968, 4, XII, с.1960-1965.
5. Greenblatt S., Bray P.J. Trends for application of NMR for structural analysis. - *Phys. and Chem. Glasses*, 1967, v. 8, n/6, p. 213-217.

Подписано в печать 6.10.1981. БТ20184.  
 Формат 60x84/16. Бумага типогр. № 2. Печать офсетная.  
 1,35 усл.печ.лст., 1,1 уч.-изд.лст. Тираж 150 экз.  
 Заказ № 1886. Бесплатно.

Днепропетровский металлургический институт,  
 320005, Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

Ротапринт ОЗ ДМетИ, 320005, Лошманское шоссе, 3-б.