

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 660.01 + 543.42

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ БОРАТНЫЕ СТЕКЛА

Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10
Факс: (374 10) 231275, E-mail: ionx@sci.am

Поступило 15 V 2017

В обзоре представлены исследования, относящиеся к строению и свойствам оксифторидных боратных и боралюминатных стекол, к механизму вхождения иона фтора в координационное окружение катиона оксида стеклообразователя, к образованию оксифторидных групп катионов модификаторов. Рассмотрены особенности встраивания координационных полиэдров в пространственной структуре стекла и их влияние на свойства стекол нового класса. Показано, что дифференциация структурных групп в пространственном каркасе стекла обусловлена действием в них различных по характеру химических связей, достаточно прочных и обеспечивающих стабильность аморфной структуры при охлаждении расплава. Выявлены некоторые закономерности изменения свойств стекол от координационного состояния элементов в структуре стекол.

Разработаны новые оксифторидные боратные и боралюминатные стекла и стеклокристаллические материалы, обладающие высокими оптическими, электрическими и теплофизическими параметрами.

Рис. 10, библи. ссылок 82.

Оптическая и электронная промышленность, разные отрасли науки и техники требуют создания новых стекол с особыми оптическими и физико-химическими характеристиками, отличающихся оптической однородностью, высокой прозрачностью, кристаллизационной устойчивостью, возможностью формирования элементов сложной конструкции. Уникальные спектральные и электрические характеристики, широкая область изменения теплофизических параметров и легкоплавкость вы-

двинули стекла и стеклокристаллические материалы боратных систем в число наиболее перспективных для создания функциональных и конструкционных материалов. Создание принципиально новых по составу и свойствам стекол возможно только при изыскании новых, ранее не исследованных систем [1-4]. В оксидных стеклах частичная замена кислорода на фтор, отличающийся высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, позволяет синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения оптических и других физико-химических свойств. К настоящему времени оксифторидные стекла на основе типичных стеклообразующих оксидов и фторидов широко используются в технике. Ценность этих стекол определяется широким интервалом спектральной прозрачности ($160 \div 5000$ нм), минимальной дисперсией ($\nu = 70 \div 100$), высокой анионной проводимостью, повышенной химической устойчивостью к действию фторсодержащих реагентов, возможностью синтеза стеклокристаллических материалов с широким интервалом изменения свойств и др. Оксифторидные стекла ведут себя подобно оксидным, т.е. имеют непрерывную пространственную структуру, сравнительно высокую вязкость расплава и интервал стеклования. С другой стороны, присутствие в составах стекол до $70 \div 80$ мол.% фторидов, считающихся чисто ионными соединениями, предопределяет образование нового класса стекол с новой структурой, требующей иной трактовки особенностей химических связей, которые отличаются от таковых в чисто оксидных, фторидных и халькогенидных стеклах [5,6]. Предполагается, что в присутствии оксида или фторида в большинстве случаев стеклообразование связано с наличием связей смешанного ионно-ковалентного характера. Наименьшей склонностью к кристаллизации обладают расплавы, содержащие разнородные структурные группировки [7].

Особый интерес, несомненно, представляет также обратное явление, а именно, введение кислорода во фторидное стекло, способствующее процессу стеклообразования [8].

Оксифторидные стекла. Растворимость фтора в оксидных стеклах ограничена: в обычных силикатных стеклах количество растворимого фтора не превышает $3 \div 5$ масс.%. Избыток фтора, введенного в стеклообразующий расплав, выделяется в виде кристаллических фторидов, придавая стеклу опаловость или непрозрачность. На основе систематического изучения свойств стекол и расплавов систем $\text{SiO}_2\text{-MeO-MeF}$ было показано образование оксифторидных группировок $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$, $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_8]$, структурно не совместимых с кремнекислородными тетраэдрами [9]. Выявлено, что характер наблюдаемых явлений не изменяется при введении Al_2O_3 в системы $\text{Me}_2\text{O-MeF-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, и причиной ликвации стекол также является несовместимость оксифторидных и кремнекислородных группировок, несмотря на то обстоятельство, что избыточ-

ный фтор частично удерживается ионом алюминия и его количество в стекле может достигать до 16 масс.%. В большинстве работ преимущественная локализация фтора в расплаве и стекле объясняется с точки зрения правила "максимальной полярности", однако вопрос о существовании в стекле Si-F связи остается еще дискуссионным [10-12]. Рентгенографическими исследованиями обнаружено выделение из фторсодержащих силикатных стекол при их повторном нагревании кристаллических фаз фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также двойных солей и твердых растворов фторидов. Считается, что образование в структуре стекла микрообластей, обогащенных фторидными группами, является причиной развития и интенсивного протекания процесса кристаллизации, ионы фтора при этом защищают также растущие кристаллы от повторного растворения (резорбции) [13,14]. В качестве "глушителей" для молочных и опаловых стекол и эмалей используются криолит (Na_3AlF_6), кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), плавиковый шпат (CaF_2) в пределах 4 ÷ 15%, а введение в шихту до 1% фторидов способствует ускорению варки и осветлению стекла, не вызывая его глушение [15-17].

Свойство фтора и бора уменьшать показатель преломления плавящего кварца широко применяется при производстве оптических волноводов [18,19]. Введение фтора в пространственную структуру чистого кремнезема заметно понижает значение диэлектрической проницаемости (от 4.2 до 3.2), и такие модифицированные материалы используют при изготовлении микропроцессоров, а допированный фтором стеклообразный кварц – в производстве полупроводниковых электронных устройств методами литографии [20,21].

Большие возможности для создания новых оптических стекол открываются при совместном введении в состав стекла соединений фтора и фосфора. На основе алюмофторфосфатных систем впервые оптические стекла (флинты, крон-флинты, легкие флинты) с оптическими константами $n_D = 1.48 \div 1.60$ и $V_D = 40.1 \div 74.0$ были синтезированы сотрудниками фирмы Истмен-Кодак. Обширные исследования стеклообразующих систем на основе фторфосфатов проводились в Санкт-Петербургском технологическом университете, в ГОИ им. С.И. Вавилова, фирмой Шотт и др. Существование связи P-F и возможность вхождения фтора в анионную составляющую структуры фторфосфатных стекол исследовались методами ЯМР ^{19}F , ЭПР и ИК спектроскопии [22,23]. Исследователи пришли к выводу, что при замещении в составе стекла кислорода на фтор происходят разрыв цепей $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ и формирование различных фосфатных, оксидных и фторсодержащих фрагментов структуры, строение которых зависит от индивидуальных особенностей вводимых катионов. Выявлены, по крайней мере, две структурные позиции атомов фтора, которые связываются в структурные группы типа

$[\text{PO}_{3/2}\text{F}]\cdot\text{Me}^+(\text{Me}^{2+}_{1/2})$ и металлоксифторидные группы $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_n]$. Количество вводимого в стекло фторида в значительной степени определяется силой поля катиона. По мере увеличения содержания фтора в стекле повышается возможность образования кольцевых фосфорнокислородных группировок. При низком содержании фторидов (<40 мол.%) фтор локализуется в координационной сфере катионов модификаторов, а при высоком ($50 \div 70$ мол.%) — фтор частично входит в состав анионной составляющей структуры стекла в виде $[\text{PO}_{3/2}\text{F}]$ групп вместе с фосфорнокислородными группировками разной протяженности. В пространственной структуре стекол, содержащих $70 \div 90$ мол.% фторидов, присутствует собственная фторидная анионная сетка из вышеназванных фторидных, оксифторидных и оксидных групп, т.е. происходит постепенный переход по схеме: $[\text{MeO}_{4-6}] \rightarrow [\text{MeO}_x\text{F}_y] \rightarrow [\text{MeF}_4] \rightarrow [\text{MeF}_6]$ и $[\text{PO}_{4/2}] \rightarrow [\text{OPOO}_{2/2}]\cdot\text{Me}^+ \rightarrow [\text{PO}_{3/2}\text{F}]^2\cdot\text{Me}_2^+$. В таких структурах фосфатные и фторфосфатные группы оказываются как бы вкрапленными в общую структурную сетку стекол, обеспечивая стеклообразование и стабилизируя асимметрию мотива в целом [24,25]. В настоящее время не уменьшилось значение разработок новых видов оптических стекол на основе фторфосфатных систем, среди которых особое место занимают стекла, активированные редкоземельными элементами как наиболее перспективные для создания оптических квантовых генераторов (ОКГ), лазерных стекол с низкими значениями нелинейного показателя преломления. В каталог оптических стекол РФ введены фторфосфатные кроны ОК1, ОК2 ($n_D = 1.522 \div 1.55$, $\nu_D = 76.4 \div 72.9$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$); в каталог фирмы Шотт (Германия) — кроны FK50 и FK51 ($n_D = 1.486$, $\nu_D = 81.54 \div 84.5$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$), $\nu_D = 81.54 \div 84.5$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$), в каталог фирмы Соверель (Франция) — В-42 и PFC А-86 ($n_D = 1.542$, $\nu_D = 73.34$ ($n_d = 1.486 \div 1.542$, $\nu_d = 81.7$) и др. [26-28].

Несмотря на то, что германатные системы являются основой для получения ИК прозрачных стекол, а метод галогенирования расплавов наиболее распространен для получения "сухих" стекол, круг работ, посвященных фторсодержащим германатным стеклам, ограничен. Исследования фторгерманатных стекол велись в двух направлениях. Первое направление заключалось в расширении каталога оптических стекол с высоким показателем преломления ($n_D = 1.80 \div 2.10$; $\nu_D = 36.5 \div 43.1$) и особых флинтгов с уменьшенной относительной частной дисперсией в синей части спектра; второе — в разработке стекол, прозрачных в ИК-области спектра до 6.0 мкм. Исследованиями стеклообразования и свойств стекол систем $\text{GeO}_2\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{GeO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{MeGeO}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$ было показано, что замена оксида на фторид приводит к снижению тугоплавкости системы и показателя преломления стекол, однако при этом расширяется область ликвации [29,30]. Из

данных ИК и КР спектров, а также спектрально-люминесцентных характеристик и ЯГР спектров стекол систем $\text{MeGeO}_3\text{-M}^{\text{I}}\text{e}_2\text{O}_3\text{-Me}^{\text{II}}\text{O-Me}_m\text{F}_n$ сделано заключение, что введение фторидов не приводит к существенной структурной перестройке в каркасе стекла, а способствует лишь некоторой деполимеризации метагерманатных цепей. Предполагается, что германий образует искаженный германийкислородный тетраэдр, а появление фтора не изменяет окружение атомов германия. Обнаружено, что фторидные или оксифторидные группы типа $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$ встраиваются в сетку фторгерманатного стекла и изменяют физико-химические свойства стекол в соответствии с парциальным вкладом вводимого фторида [31-33]. Особый интерес к использованию высокосвинцовых германатных систем для синтеза ИК прозрачных стекол объясняется пониженными значениями температур ликвидуса и стеклования, отсутствием склонности к самопроизвольной кристаллизации и способностью $[\text{Pb}(\text{O},\text{F})_4]$ групп принимать на себя функцию стеклообразователя. Происходящие структурные перестройки, а именно, появление сеткообразующих тяжелых анионных групп, позволяет синтезировать не только стекла с высоким пропусканием в ИК области спектра, но и материалы, поглощающие медленные нейтроны, рентгеновские и γ -лучи. При замене PbO на PbF_2 (до $50 \div 70$ мол.%) были получены устойчивые к кристаллизации стекла, прозрачные до 6.0 мкм; пропускание составляет 60-70% [34,35]. Спектры ЯМР ^{19}F выявили наличие во фторсодержащих свинцовогерманатных стеклах двух типов неэквивалентных фторных позиций, отличающихся химическими сдвигами. Слабополевая линия характерна для фтора, находящегося в координационном окружении модификатора $\text{F}(\text{Pb})$, а более сильная вторая линия — для иона фтора, вошедшего в состав монофторгерманатных $[\text{GeO}_{3/2}\text{F}]$ групп. В подсистеме ионов фтора в позициях $\text{F}(\text{Pb})$ наблюдается наиболее высокая диффузионная подвижность фтора, количество которого увеличивается при возрастании концентрации фторида. Сделано предположение, что повышение содержания фторида в стекле сопровождается уменьшением изолированных положений $\text{F}(\text{Pb})$ относительно других ядер фтора, а при высоких концентрациях PbF_2 (≥ 50 мол.%) ионы фтора могут образовывать непрерывный структурный мотив [36].

Оксифторидные боратные стекла. Синтез фторсодержащих боратных стекол связан со значительными трудностями из-за высокой летучести соединений бора и фтора, что препятствует получению стекол синтетического состава. В связи с этим при составлении шихт практических составов стекол вводится поправка на летучесть компонентов. В литературе отсутствует единство мнений относительно количеств и форм улетучивающихся фторсодержащих компонентов из расплавов, что в значительной степени связано с различными условиями варки и способами

введения компонентов в стекломассу. При синтезе стекол в открытых тиглях потери максимальны, а при использовании предварительно синтезированных боратов и изолированных варочных объемов потери можно свести к минимуму. На рис. 1 приведены обобщенные данные по улетучиванию фтора при синтезе боратных оксифторидных стекол двойных и многокомпонентных систем. В изотермических условиях процесс улетучивания подчиняется закону давления пара расплава, при этом компоненты расплава, вследствие их различий, улетучиваются избирательно. Среди летучих компонентов фторсодержащих боратных расплавов, по разным данным, встречаются HF, BF₃ фториды металлов. Обедненная некоторыми компонентами поверхность расплава конвекционными потоками втягивается в стекломассу, образуя свилю и пузыри, что затрудняет получение однородных стекол с воспроизводимыми оптическими постоянными. Поэтому исследование потерь стекломассы в процессе варки важно не только с точки зрения корректировки состава стекла, но и для получения стекол оптического качества. Как видно из рисунка, летучесть фтора из расплава при температурах T_L+ (100-150⁰C) зависит от химического состава стекла, ионного радиуса катиона вводимого фторида, а также от концентрации оксида алюминия в составе стеклообразующего расплава. Это связывается как с повышением вязкости расплава, так и с образованием в расплаве относительно устойчивых металлоксифторидных групп. Таким образом, при увеличении концентрации фтора и образовании устойчивых оксифторидных групп в расплаве стекла потери фтора от улетучивания значительно уменьшаются.

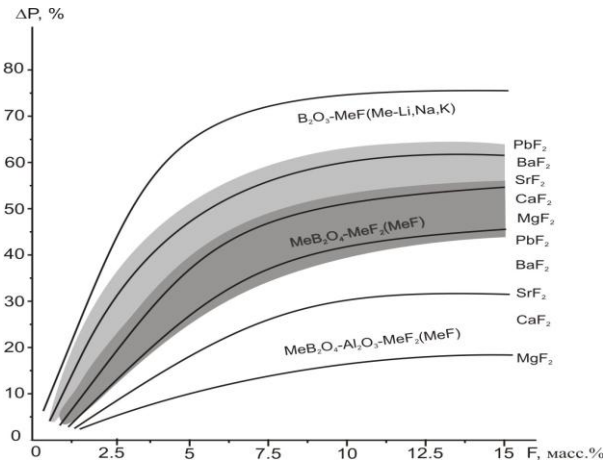


Рис. 1. Зависимость потерь фтора при синтезе фторборатных стекол от содержания фтора в системах: MeB₂O₄-MeF₂ (M¹eF); MeB₂O₄-Al₂O₃-MeF₂ (Me¹F) [37]; Na₂O-NaF-B₂O₃ [38]; NaF-B₂O₃ [39]; MeF (Li, Na, K) -B₂O₃ [40].

На рис. 2 представлена протяженность областей стеклообразования и расслаивания систем, содержащих B₂O₃, Al₂O₃, оксиды и фториды элементов I-IV групп. Равновесные расплавы оксидных систем с высоким содержанием B₂O₃ расслаиваются при охлаждении и образуют двухфазные стекла (область стабильного расслаивания показана пунк-

тирной линией). В подавляющем большинстве случаев обнаруживается одна и та же закономерность: для систем, содержащих оксиды крупных катионов модификаторов со слабым полем, характерны узкие области ликвации и большие области стеклообразования. Данное явление связано с относительно легкой отдачей вносимого кислорода или фтора многозарядным ионам (B^{3+} , Al^{3+}) для образования донорно-акцепторной связи. Как видно из протяженности границ образования стекол, во фторсодержащих системах области образования стекол значительно шире областей стеклообразования для чисто оксидных систем. Весьма вероятно, что одновременное присутствие оксидных и фторидных структурных групп одноименных катионов и образование концевых связей фтора приводят к увеличению межионных расстояний. Деполимеризация структуры стекла, сопровождающегося увеличением свободного объема, способствует оптимальному и энергетически выгодному распределению оксидных и оксифторидных групп катионов-модификаторов.

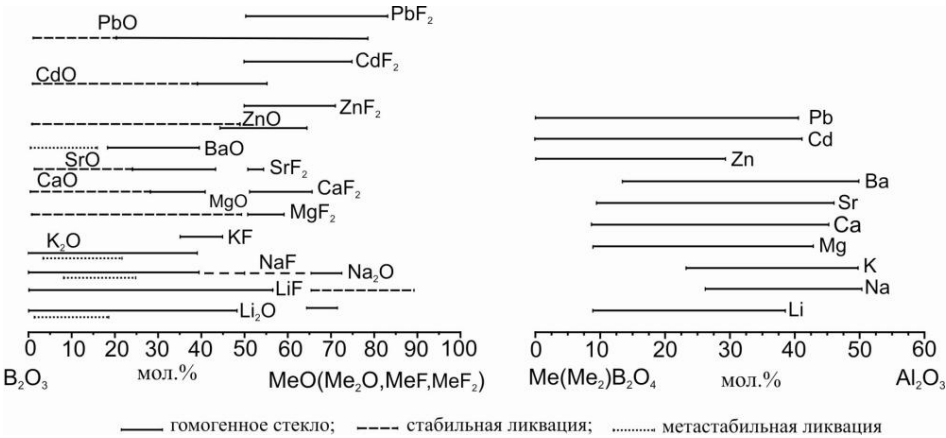
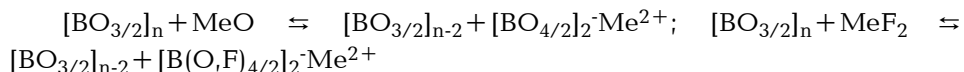


Рис. 2. Протяженность областей стеклообразования и ликвации для систем: а) B_2O_3 - MeO (MeF) [40-45] и б) $Me(Me_2O)$ - B_2O_4 - Al_2O_3 [42,46,47].

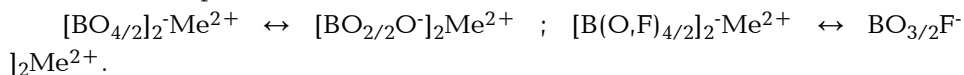
Важнейшими факторами, обуславливающими стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, являются происходящие в них процессы комплексообразования. Известно, что бораты (большинство силикатов, фосфатов) диссоциируют при плавлении, и этот процесс проявляется на диаграмме плавкости соответствующих систем плавным изменением температурных максимумов, отвечающих плавлению соединений. При введении до 20-25 мол.% оксидов или фторидов в расплав B_2O_3 часть бора меняет координацию с тройной на четверную, а при бóльшей концентрации Me_2O , $Me^I O$ (MeF , $Me^I F_2$) происходит распад ранее образовавшихся тетраэдров. Наиболее значи-

мы для оксифторидных расплавов реакции, образующие оксифторидные группы [48,49].

Реакция основного стеклообразователя и модификатора:



Специфично также равновесие в расплаве между B^{111} и $\text{B}^{1\text{V}}$ состояниями иона бора:



Таким образом, особенностью фторсодержащих боратных стекол является возможность изменения в них координационного состояния бора и способность ионов фтора входить в координационное окружение бора. Расширение областей стеклообразования при одновременном введении в систему оксидов и фторидов одноименных катионов позволяет предположить, что роль и положение фтора в структуре оксифторидных боратных стекол отличаются от обычного деполимеризующего действия аниона при образовании в структуре концевых связей. Известно, что усложнение системы, т.е. увеличение количества компонентов, способствует стеклообразованию из-за расширения возможностей для возникновения различных структурных конфигураций с различной энергией единичных связей. Образование в структуре расплава дополнительно фторидных и оксифторидных групп способствует стеклообразованию и расширяет область стекол, однако эти связи должны быть достаточно прочными, чтобы обеспечить стабильность стеклообразного состояния.

Отсутствие трансляционной структуры стеклообразных веществ затрудняет однозначное высказывание о способах распределения ионов и структурных групп, выводах о ближайшем окружении атомов, способах сочленения областей ближнего порядка с использованием прямых методов исследования. Это приводит к необходимости привлекать комплекс методов исследования: спектроскопия ИК, КР, ЯМР и ЯГР, дифракционные методы. Соотношение количеств B^{111} и $\text{B}^{1\text{V}}$ в структуре стекла, а также образование В-Ф связи зависят от соотношения $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeF})/\text{B}_2\text{O}_3$, и обнаружить изменения соотношения боратных групп возможно при закреплении (равновесии) данного соотношения.

Анализ ИК-спектров поглощения оксифторидных боратных стекол и продуктов их кристаллизации показывает, что проявляются полосы поглощения, характерные для состояния бора в тройной BO_3 и в четверной координации $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$. Полосы поглощения с максимумами в диапазоне $1360 \div 1150 \text{ см}^{-1}$ вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В-О в треугольниках BO_3 , а с максимумами в диапазоне $1100 \div 800 \text{ см}^{-1}$ — к колебаниям связей В-О в тетраэдрах $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$. Область $700 \div 400 \text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных

колебаний В-О и В-Ф в боратных группировках. Валентные колебания связей Ме-О, Ме-Ф в оксифторидных группах модификаторов проявляются в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$ [50-52].

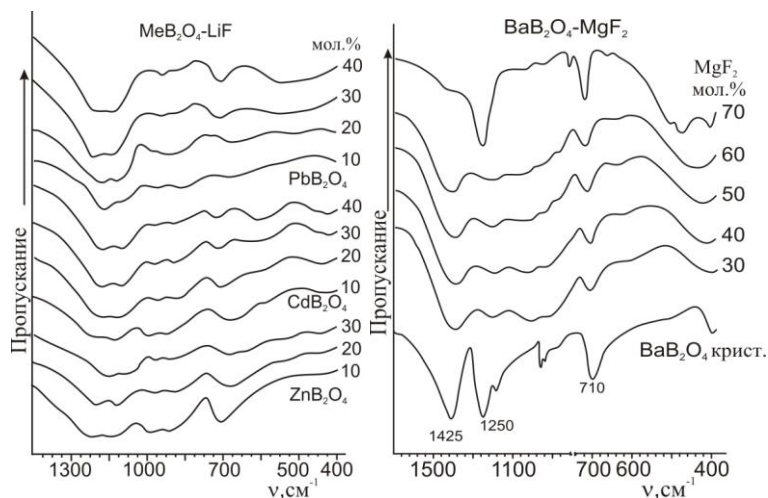


Рис. 3. ИК-спектры поглощения стекол систем $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{MeF}_2$ [53,54].

Исходя из вида спектров поглощения стекол псевдобинарных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{MeF}_2$ (рис.3) можно сделать заключение о последовательном уменьшении соотношения $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]/[(\text{BO}_3 + \text{B}(\text{O},\text{F})_4)]$ при увеличении концентрации фторида. Наблюдающееся общее уменьшение интенсивности поглощения в области $1100 \div 800 \text{ см}^{-1}$ связано с уменьшением количества тетраэдров $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$. Одновременно растет поглощение в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$, которое с учетом результатов исследования продуктов принудительной кристаллизации стекол (помимо боратов, обнаружены фторобораты и фториды) связано с колебаниями связей в оксифторидных группах $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$, $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$.

Наиболее значительным изменением спектра КР стекол, вследствие введения в стеклообразный B_2O_3 оксида или фторида модификаторов, является постепенное исчезновение узкой линии 808 см^{-1} и появление, сопровождающееся увеличением ширины и интенсивности, линии $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$. Как указывается во многих работах, в спектрах стекол, содержащих $\sim 30 \div 40 \text{ мол.}\%$ Me_2O и $\text{Me}^{\text{I}}\text{O}$ (MeF , $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}_2$), проявляется только линия $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$. Высказано предположение, что, помимо BO_3 треугольников, бороксольные кольца содержат один или два тетраэдра $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ [55,56]. Как видно из приведенных спектров КР (рис. 4) стекло составов метаборатов, не содержащих оксид алюминия или фторид, изменение катиона приводит лишь к некоторым изменениям в области $700 \div 600 \text{ см}^{-1}$, а в области $900 \div 1100 \text{ см}^{-1}$ конфигурация полос практически сохраняется неизменной. В спектрах КР стекол на основе щелочно-земельных боратов интенсивными являются полосы для стекол системы

с CaB_2O_4 $510 \div 560$, $780 \div 760$, $940 \div 980 \text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивной является полоса $780 \div 760 \text{ см}^{-1}$, которая с увеличением Al_2O_3 уменьшается по интенсивности и смещается в низкочастотную область спектра. Наряду с этим заметно уменьшается интенсивность полос, расположенных у 560 и 980 см^{-1} .

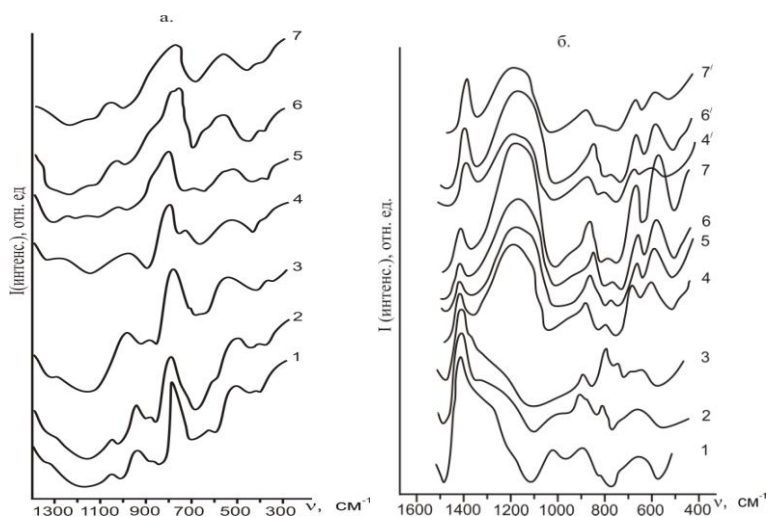


Рис. 4. КР-спектры стекол систем а. - $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}$) [56], Система $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1.-10; 2.-15; 3.-20 мол. % Al_2O_3 . Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4.-10; 5.-20; 6.-30; 7.-40 мол. % Al_2O_3 б. - $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2(\text{PbO})$ [57], 1.- CdB_2O_4 ; 2.- $\text{CdB}_2\text{O}_4\text{-ZnB}_2\text{O}_4$; 3.- ZnB_2O_4 ; 4.- $50\text{ZnB}_2\text{O}_4\cdot 50\text{PbO}$; 5.- $40\text{ZnB}_2\text{O}_4\cdot 60\text{PbO}$; 6.- $50(\text{CdB}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnB}_2\text{O}_4)\cdot 50\text{PbO}$; 7.- $40(\text{CdB}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnB}_2\text{O}_4)\cdot 60\text{PbF}_2$. 4¹.- $50\text{ZnB}_2\text{O}_4\cdot 50\text{PbF}_2$; 6¹.- $50(\text{CdB}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnB}_2\text{O}_4)\cdot 50\text{PbF}_2$; 7¹.- $50(\text{CdB}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnB}_2\text{O}_4)\cdot 60\text{PbF}_2$

Для стекол системы с BaB_2O_4 сохраняются полосы $510 \div 560$, $780 \div 760 \text{ см}^{-1}$, а смещение третьей интенсивной полосы в высокочастотную область ($1000 \div 1080 \text{ см}^{-1}$) связано более слабым взаимодействием Ba^{2+} с кислородом по сравнению с Ca^{2+} . В спектре стекла, содержащего 40 мол. % Al_2O_3 , узкой полосы при $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$ уже не наблюдается, что подтверждает преимущественное присутствие в структуре стекол $[\text{BO}_3]$ и $[\text{AlO}_4]$ групп. Вследствие предпочтительного образования тетраэдрических групп $[\text{AlO}_4]$, по сравнению с $[\text{BO}_4]$, катионы Me^{2+} преимущественно локализуются у алюминатных групп, компенсируя их избыточный отрицательный заряд. Есть основание считать, что интенсивную и уширяющуюся полосу в области $510 \div 560 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям атомов в алюмоборатных группировках, учитывая способность $[\text{AlO}_4]$ групп выполнять сеткообразующую функцию в боратной матрице стекла с образованием $\text{B}-\text{O}-\text{Al}$ связей [46, 56, 44]. Усиление в спектрах антисимметричного валентного колебания связей $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ ($1200 \div 1230 \text{ см}^{-1}$) и антисимметричного деформационного колебания связей $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ ($650 \div 680 \text{ см}^{-1}$) вместе с сужением всех линий указывает на увеличение степени упорядоченности структурной сетки стекол по сравнению с исходной сеткой стеклообразных метаборатов при вве-

дении Al_2O_3 . Для свинецсодержащих стекол введение более 40 мол.% соединения свинца (PbF_2, PbO) полностью меняет характер спектра, вызывая существенное перераспределение интенсивности полос. Значительно уменьшается общая интенсивность полосы в области $1350 \div 1400 \text{ см}^{-1}$ и одновременно наблюдается низкочастотное смещение этой полосы. Резко возрастает интенсивность группы полос, расположенных в областях $600 \div 700$ и $1100 \div 1350 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о повышении соотношения $[\text{BO}_3]/[(\text{BO}_3 + \text{B}(\text{O},\text{F})_4)]$. Смещение полосы $1000 \div 1350 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область свидетельствует об изменении положения в матрице стекла тригонально координированных атомов бора и вхождении групп $\text{Pb}(\text{O},\text{F})_4$ в анионный каркас стекла [29,58].

Методами ЯМР ^{11}B , ^{10}B и ^{19}F исследованы как структурные особенности оксифторных боратных и боралюминатных стекол, так и подвижность ионов фтора, анионный обмен между оксидными и фторидными составляющими стекла [59-61]. Используя данные исследований методом ЯМР, Брей с сотр. показали, что при введении и увеличении концентрации оксида модификатора в B_2O_3 доля четырехкоординированных атомов бора (N_{BO_4}) возрастает, проходит через максимум, после которого уменьшается, и не зависит от того, оксид какого щелочного или щелочноземельного металла вводится. Относительная доля ядер бора в тетраэдрических позициях к общему числу определена из соотношения площадей под соответствующими линиями спектра ЯМР $^{11}\text{B}-\text{N}_4 = [\text{BO}_4] / [\text{BO}_3 + \text{BO}_4]$ [62,63].

Концентрационное поведение спектров стекол ЯМР ^{11}B во всех исследованных системах указывает на то, что с введением и увеличением концентрации оксидов или фторидов координационные изменения бора подчиняются единому закону. Для близких стеклообразующих систем механизмы реакций стеклообразователя и модификаторов идентичны, и введенные оксиды и фториды используются для модифицирования боратной сетки. На рис. 5 представлены зависимости изменения $N(\text{BO}_4)$ от концентрации модификаторов (оксидов, фторидов) и "условного" стеклообразователя Al_2O_3 в структуре стекол бинарных и тройных систем. Видно, что доля атомов бора, перешедших в четверную координацию на границе области стеклообразования системы, значительно меньше трехкоординированных, и прекращение стеклообразования следует рассматривать как проявление несовместимости BO_3 групп с оксифторидными полиэдрами модифицирующих катионов при низком содержании $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ ($N_{\text{BO}_4} \leq 0,1$).

Плавное снижение соотношения $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]/[\text{BO}_3 + \text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ после определенной концентрации модификаторов связано с переводом мостикового аниона в немостиковый по схеме $[\text{BO}_{4/2}]\text{Me} \rightarrow [\text{BO}_{3/2}\text{O}^-]\text{Me}^+$ (или $[\text{BO}_{3/2}\text{F}^-]\text{Me}^+$). Деполимеризация трехмерной структуры стекла протекает до прекращения стеклообразования. Если для составов мета-

боратов в зависимости от ионного радиуса катиона параметр $N_4 \approx 0.25 \div 0.30$, то для стекол, содержащих высокие концентрации фторидов, этот параметр соответственно уменьшается до $0.08 \div 0.10$ [6, 46, 61, 64].

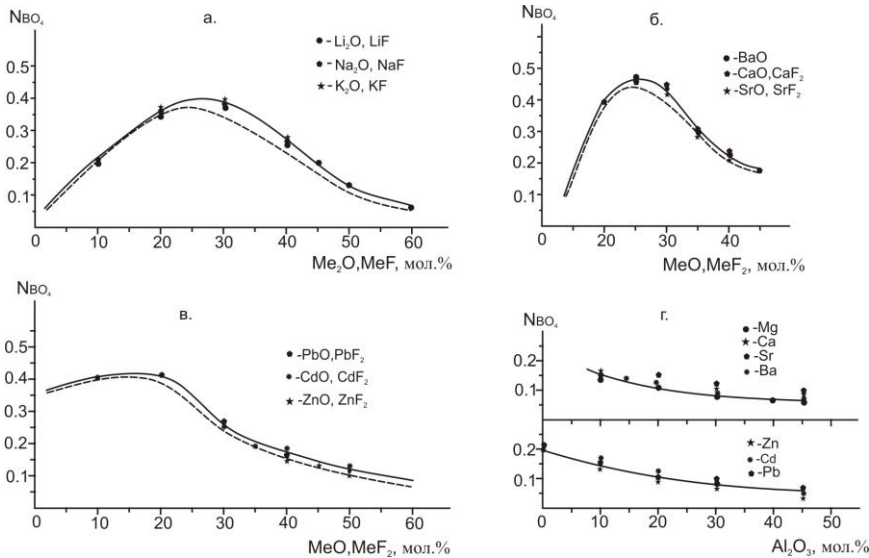


Рис. 5. Доля четырёхкоординированных атомов бора $N(BO_4)$ в зависимости от концентрации модификатора в стеклах систем $B_2O_3-Me_2O(Me^I F)$, $B_2O_3-MeO(Me^I F_2)$, $MeB_2O_4-Al_2O_3$, $MeB_2O_4-MeF_2$, $MeB_2O_4-Al_2O_3-MeF_2$ (где Me^I – Li, Na, K; Me – Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb).

Фторборатные стекла обладают высокой катион-анионной проводимостью и перспективны для создания аккумуляторных батарей с высокой плотностью энергии. Анализ концентрационной зависимости спектров ЯМР ^{19}F показал, что ионы фтора занимают две структурно неэквивалентные позиции. Первая позиция соотносится со спектральной компонентой, имеющей ширину, характерную для структур с высоким содержанием оксифторных групп модифицирующих катионов, вторая позиция отнесена к ионам фтора, входящим в состав групп $[BO_3/2F]$. При определенной концентрации вводимого фторида в структуре стекол образуется фторсодержащая анионная непрерывная подсистема. Повышение концентрации фторида и образование фторсодержащей анионной непрерывной подсистемы приводит к резкому снижению энергии активации диффузии и существенно меняет форму спектров ЯМР ^{19}F (рис. 6).

В спектре стекол с низким содержанием фторидов ($<10 \text{ мол.}\%$) наблюдается одна линия, которую, судя по ХС ($480 \pm 10 \text{ м.д.}$), можно отнести к ионам фтора в позициях F(Pb). При более высокой концентрации фторидов в спектре стекол появляется вторая компонента, сдвинутая в сильное поле ($ХС \approx 600 \pm 10 \text{ м.д.}$), характерная для кристаллического фто-

рида алюминия, и соответствующая ионам фтора в положении F(Al). Таким образом, сильнополевая компонента спектра связана с сигналом от анионов фтора, принимающих участие в формировании каркасных оксифторных групп $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$.

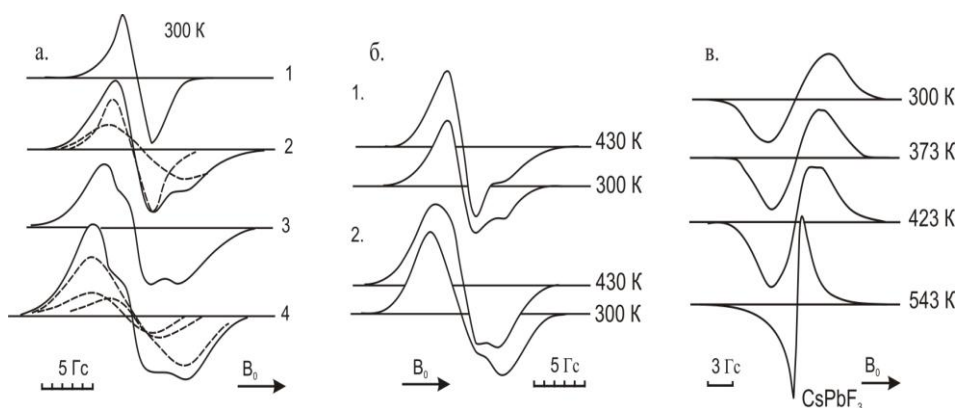


Рис. 6. Зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F стекол: (а) – системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--PbF}_2/\text{AlF}_3$ (1-5; 2-20; 3-30; 4-40 мол.% $\text{PbF}_2/\text{AlF}_3$) [30, 59, 60]. (б) – $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{--AlF}_3$ (1- 20; 2- 40 мол.% AlF_3 [65]. и (в) – температурная зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F стекла 60 PbB_2O_4 40LiF[53].

Ослабление упругих сил решетки стекла в связи с увеличением количества концевых связей кислорода и фтора, препятствие катионов изменению углов связей сетки снижают температуру стеклования и увеличивают тепловое расширение стекла. Тепловое расширение стекол рассматривается как результат двух процессов: изменение средних межатомных расстояний и изменение конфигурации структурных групп [67,68]. Аномально высокий ТКЛР стеклообразного B_2O_3 по сравнению с SiO_2 , учитывая близость энергии связей В-О и Si-О, объясняется присутствием в решетке относительно слабо связанных цепочечно-структурных мотивов. Однако введение и увеличение содержания Al_2O_3 в боратных стеклах приводит к монотонному снижению их температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и повышению температуры стеклования (T_g) стекол. При высоком соотношении $\text{MeO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$ ионы Al^{3+} встраиваются в сетку стекла в виде $[\text{AlO}_4/2]_2\text{Me}^{2+}$ групп, повышая степень ее связности и прочности, что и приводит к повышению T_g и снижению ТКЛР стекол. По эффективности воздействия на ТКЛР в сторону его увеличения щелочноземельные катионы располагаются в ряду $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$, а металлы побочных групп – $\text{Pb} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$. Причем, чем больше содержание алюминатных группировок с компенсирующими ионами, тем меньше влияние ионного радиуса катиона на значения ТКЛР стекол. Симбатность изменения хода кривых ТКЛР в зависимости от состава указывает на то, что

координационное состояние Al^{3+} во всех исследованных стеклах одинаково. Наличие во фторсодержащих боросиликатных и боралюминатных системах явления метастабильной ликвации облегчает возникновение зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке [54]. Из рис. 7 видно, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 в стекле ТКЛР закристаллизованных стекол в интервале 20-300°C уменьшаются практически линейно и ход их изменений одинаков.

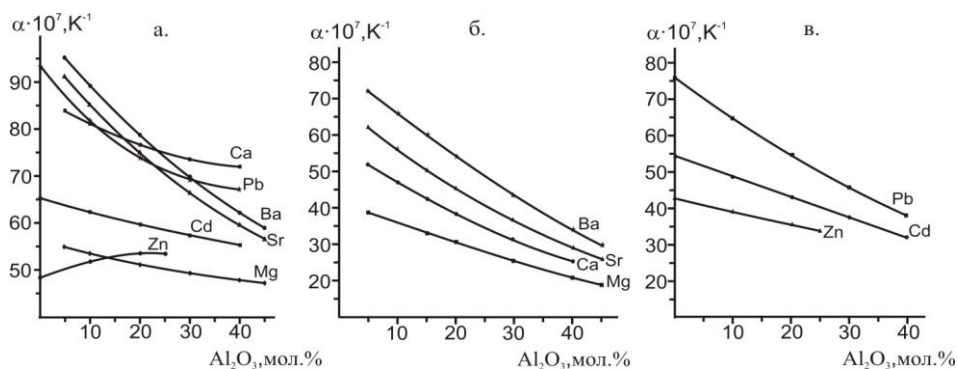


Рис. 7. Зависимости ТКЛР исходных (а) и закристаллизованных стекол (б, в) систем $MeB_2O_4-Al_2O_3-MgF_2(LiF)$ (Me-Mg, Ca, Sr Ba, Zn, Cd, Pb) от состава.

Стеклокристаллические материалы (ситаллы) являются гетерогенными материалами и их ТКЛР складывается из термического расширения составляющих фаз (кристаллы, остаточная стеклофаза). Выявлено, что продуктами кристаллизации стекол являются бораты: $Mg_2B_2O_5$, MgB_4O_7 , $\alpha-CaB_2O_4$, $Ca_2B_2O_5$, SrB_4O_7 , BaB_4O_7 , BaB_4O_7 , $\alpha-Zn_5B_4O_{11}$, $Cd_2B_2O_5$, CdB_4O_7 , $\alpha-Pb_2B_2O_5$, $\alpha-Pb(BO_2)_2$ и алюмобораты: соединение $MgAlBO_4$ выделяется одновременно с бинарными боратами при содержании Al_2O_3 более 25 мол.%, $\beta-CaAl_2B_2O_7$ наряду с $\alpha-CaB_2O_4$ и $Ca_2B_2O_5$ образуется при введении Al_2O_3 более 30 мол.%. Выделение $SrAl_2B_2O_7$ и $BaAl_2B_2O_7$ фиксируется при содержании Al_2O_3 более 35 и 40 мол.%, соответственно, в цинковоалюмоборатной системе при высоком содержании LiF, помимо $ZnAl_2B_2O_7$, выделяется фторалюмоборат состава $Li_2Zn[Al_2B_6O_{13}F]_2$. Пространственная структура алюмоборатов строится из цепочек, в которых $[AlO_4]$ группы соединены между собой вершинами и каждый — с изолированным $[BO_3]$ -треугольником. В структуре ситалла цепочки образуют колонны, соединяемые между собой атомами щелочноземельных элементов. Значительная асимметрия строения кристаллической решетки $MeAl_2B_2O_7$ обуславливает низкие значения термического расширения ситаллов в широком интервале температур. Управляя процессами кристаллизации щелочноземельных алюмоборатных стекол (стехиометрического и нестехиометрического составов) на стадии образования определенных кристаллических фаз и температур-

но-временными параметрами термообработки, были получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(7,0 \div 48,0) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Синтезированные ситаллы обладают наиболее низкими значениями диэлектрических характеристик ($\varepsilon = 5 \div 7$ и $\text{tg } \delta = 9 \div 15 \cdot 10^{-4}$), а исходные стекла имеют более низкую температуру варки ($1400 \div 1450^\circ\text{C}$) из всех известных ситаллов с низкими значениями ТКЛР [4,69].

К настоящему времени установлено, что введение в стекла оксидов и фторидов щелочных металлов снижает их электросопротивление, а при введении одновременно нескольких оксидов щелочных металлов наблюдается полищелочной эффект, заключающийся в повышении сопротивления стекла. Катионная проводимость при длительном действии постоянного электрического поля вызывает опасность протекания электролиза, особенно при повышенных температурах. Сведения о природе носителей заряда в бесщелочных стеклах не столь определены — в одних стеклах носителями считают электроны, в других — ионы двухвалентных металлов. Из-за сильного кулоновского взаимодействия двух и более зарядных катионов с отрицательным зарядом сетки стекла их подвижность оказывается на несколько порядков ниже подвижности однозарядных катионов [70]. Эта особенность определяет существование высокоомных оксидных стекол, обладающих запрещенной зоной, достаточно широкой для того, чтобы термическая активация носителей была практически исключена.

Существование анионной проводимости в стеклах установлено сравнительно недавно [13], и в оксидных стеклах, содержащих анионы (фтор, хлор и т.д.), часто тип проводимости рассматривается как смешанный. Альтернативой предположению о возможности участия ионов Me^{2+} в электропереносе в бесщелочных стеклах является заключение о примесном характере проводимости в них, осуществляемой ионами H^+ и OH^- , образующимися при диссоциации структурно-связанной воды [71,72]. В литературе приводятся также результаты исследований, в которых имел место переход от протонной проводимости к проводимости, обусловленной как протонами, так и ионами фтора, причем доля последних в электропереносе возрастает с возрастанием концентрации фтора в стекле [73]. В последние десятилетия интенсивно изучаются транспортные процессы и высокопроводящие материалы, особенно анионопроводящие, среди которых особое место занимают стекла, нашли применение в качестве твердых электролитов в химических источниках тока, ионоселективных электродов, электрохимических индикаторных устройствах и т.п. [74].

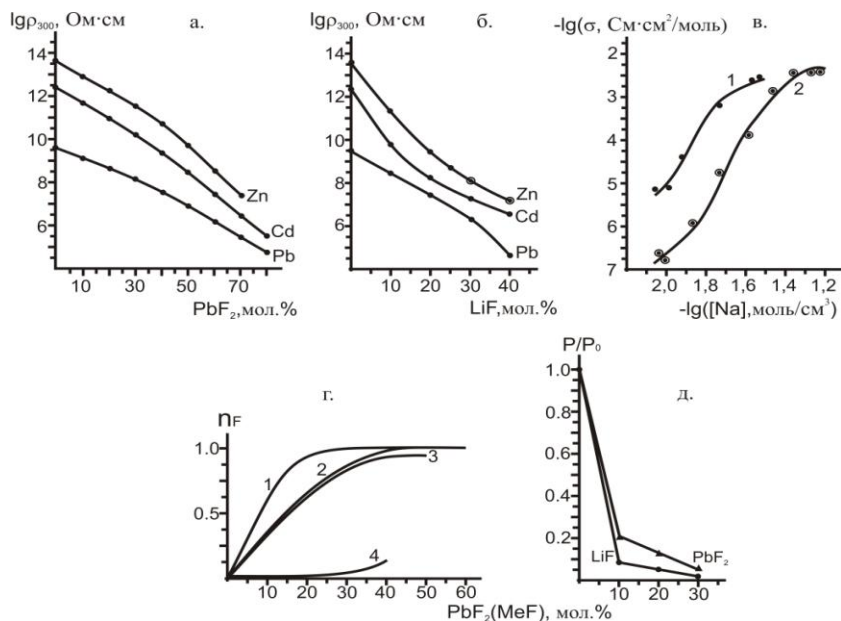


Рис. 8. Зависимости $\lg \rho_{300}$ от состава стекол систем: а – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$); б – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$); в – $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ (1), $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (2); в – изменение относительного содержания воды в стеклах: P_0, P – интегральные интенсивности полос поглощения с максимумом 2900 см^{-1} , г – число переноса ионов фтора в стеклах систем: 1) $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ [75], 2) $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$, 3) $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ [76], 4) $\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$; д – изменение относительного содержания воды в стеклах: P_0, P – интегральные интенсивности полос поглощения с максимумом 2900 см^{-1} .

Характер концентрационной зависимости электрического сопротивления (рис. 8, а, б, в) и числа переноса ионов фтора свидетельствуют о том, что уже первые добавки фторида приводят к деполимеризации структуры стекла, и при содержании $35 \div 40\text{ мол.}\%$ PbF_2 достигается униполярная проводимость по фтору (рис. 8г). В работе [77] установлено, что проводимость в галоидсодержащих щелочноборатных стеклах обусловлена миграцией ионов лития и натрия. Степень закрепления носителя заряда зависит от природы галогена, но проводимость остается униполярной. В аналогичных боратных и силикатных стеклах при содержании $\sim 20\text{ мол.}\%$ PbF_2 обнаружена униполярная проводимость по фтору [78]. Во второй области составов стекол при высоком содержании фторида ($40\text{ мол.}\%$ и более) ионы фтора более активно принимают участие в построении структурных единиц типа $[\text{Me}(\text{O}, \text{F})_{4-6}]\text{Me}^{2+}$, где ионы фтора являются "мостиковыми". Степень диссоциации этих единиц ниже, чем в $[\text{BO}_{3/2}\text{O}]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$, однако высокие концентрации оксифторных группировок двухвалентных катионов и высокая диффузионная подвижность анионов фтора по позициям $\text{Me}(\text{F})$ приводят к заметному росту проводимости стекол. Разница электросопротивления стекол с $40\text{ мол.}\%$ вводимого компонента для фторсодержащего и оксидного стекол составляет примерно 0.7-1.2 порядка, а для стекол, содержащих

80 мол.% PbO и PbF_2 , эта разница достигает до 2.2 порядка [74,79]. ИК-спектроскопические исследования показали незначительное содержание OH^- групп в структуре многофторидных стекол (рис. 8д), следовательно, участие H^+ и OH^- в электропереносе исследованных стекол незначительное, по крайней мере, при высоких концентрациях фтора.

Одной из важнейших задач в области создания новых оптических систем, лишенных хроматических aberrаций и вторичного спектра, является разработка стекол с высоким показателем преломления, особым ходом дисперсии, а также малым и большим коэффициентом относительных частных дисперсий в синей части спектра. Стеклообразный V_2O_5 отличается уменьшенной относительной дисперсией в указанной области, которую он сохраняет и в стеклах сложного состава, а введение в оксидное стекло фторидов, обладающих большим коэффициентом дисперсии, открывает большие возможности для создания стекол с новыми оптическими параметрами [80].

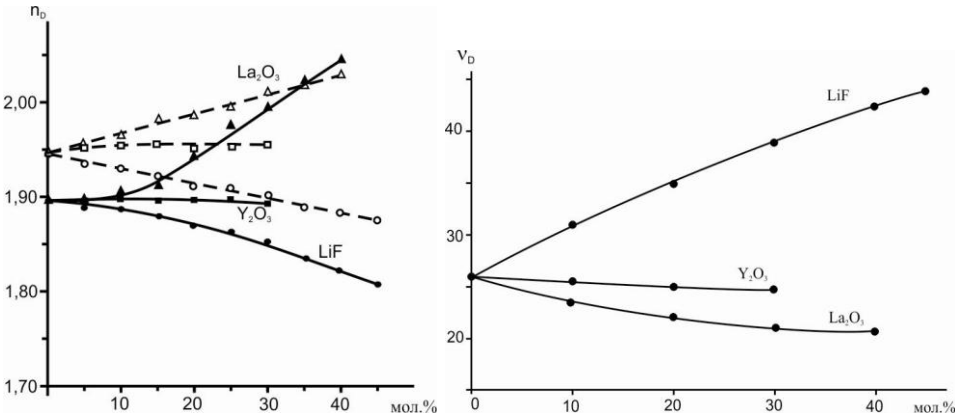


Рис. 9. Зависимость показателя преломления (n_D) и коэффициента дисперсии (v_D) стекол систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ (La_2O_3) и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ от состава.

Исследования стекол систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ показали, что показатель преломления изменяется в широких пределах ($n_D = 1.78\text{-}2.05$), при этом они обладают относительно низкими значениями коэффициента дисперсии ($v_D = 20\text{-}43$). По значениям n_D и v_D они относятся к флинтам и тяжелым флинтам, и Y_2O_3 -содержащие стекла с тем же показателем преломления отличаются от стекол с La_2O_3 большими значениями коэффициента дисперсии, т.е. они расположены ближе к легким флинтам. При замене PbB_2O_4 на La_2O_3 и Y_2O_3 наблюдается уменьшение v_D , что связано с увеличением средней дисперсии ($n_F\text{-}n_C$). В системе $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ увеличение значений v_D от 26 до 45 связано не только с введением в структуру стекла слабополяризуемого фтора, но и с координационными переходами $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$, увеличивающих количество $[\text{BO}_3]$ групп, имеющих более низкие значения n_D по сравнению с $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ группами (рис. 9). На зависимостях пред-

ставлены также расчетные величины n_D (пунктирные линии), используя парциальные свойства отдельных компонентов [80]. Значительное различие экспериментальных и расчетных величин свойств стекол еще раз указывает на существование единого стеклообразного пространственного каркаса. В присутствии крупных катионов Pb^{2+} вполне реально вхождение $[Li(O,F)_4]$ групп в пространственную структуру стекла, что, по-видимому, является результатом односторонней деформации относительно сильного катиона лития, образующей направленную связь, способную в целом сохранять непрерывность трехмерного каркаса стекла. Сказанное подтверждается увеличением областей стеклообразования трехкомпонентных систем, примыкающих к бинарной системе PbB_2O_4 -LiF в области высоких концентраций фторида [81,82].

В оптической системе для исключения вторичного спектра необходимо выбирать стекла с близкими значениями относительных частных дисперсий (γ) при большой разнице коэффициентов дисперсии. Как видно из приведенных кривых, значения n_D и ν_D в зависимости от состава стекла имеют разные функциональные зависимости, что способствует выбору компонентов для получения стекол с требуемыми значениями n_D , ν_D и относительной частной дисперсией — γ_{g-F} (область от g- 435.8 до F- 486.13 нм). На рис.10а приведены зависимости γ_{g-F} стекол от состава, из которых видно, что замена PbB_2O_4 на Y_2O_3 , La_2O_3 и LiF приводит к снижению значений γ_{g-F} , и наиболее низкими значениями дисперсий отличаются фторсодержащие стекла. Однако повышение содержания LiF в составе стекол для разработки флинтгов с низкими значениями γ_{g-F} увеличивает их склонность к кристаллизации и опалесценции.

Для получения флинтгов с устойчивыми оптическими постоянными и высокими значениями γ_{g-F} следует B_2O_3 частично заменить на PbO (1% ~ оксида увеличивает n_D ~0.002) при относительно высоком содержании La_2O_3 и Y_2O_3 . На рис. 10б приведена диаграмма, связывающая значения γ_{g-F} и ν_D исследованных (затемненная область) и известных стекол и соединений, показано расположение разработанных стекол на диаграмме. В области исследованных оксифторидных стекол расположены стекла марок ЛФ, ОФ и ТФ, отличающиеся высокими значениями n_D и относительно низкими значениями ν_D . Следует особо отметить положение B_2O_3 и боратных групп на диаграмме γ_{g-F} - ν_D : при практически одинаковом значении γ_{g-F} разница значений ν_D $[BO_3]$ и $[BO_4]$ групп значительная. Следовательно, образование оксифторидных боратных групп, характер их пространственного расположения и способ связывания координационных полиэдров играют существенную роль в формировании оптических характеристик стекол.

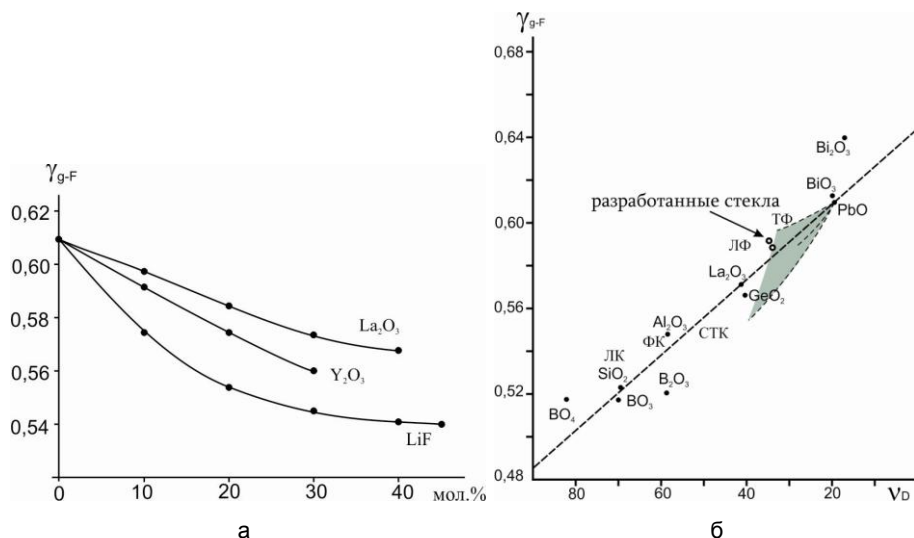


Рис. 10. а. – Зависимость относительной частной дисперсии (γ_{g-F}) стекол систем PbB_2O_4 - Y_2O_3 (La_2O_3) и PbB_2O_4 -LiF от состава; б. – диаграмма “относительная частная дисперсия (γ_{g-F}) – коэффициент дисперсии (ν_D)”: ЛК – легкий крон; ФК – флинткрон; СТК – сверхтяжелый крон; ЛФ – легкий флинт; ТФ – тяжелый флинт.

Из диаграммы также можно сделать вывод, что при разных значениях коэффициентов дисперсий стекол значения их относительных частных дисперсий не могут быть одинаковыми. Таким образом, для исправления вторичного спектра оптической системы необходимо разработать стекла с различными оптическими постоянными, высокими значениями ν_D и близкими значениями относительной частной дисперсии.

В заключение следует отметить следующее. Введение фтора в оксидные стеклообразующие боратные и алюмоборатные системы позволяет синтезировать оксифторидные стекла с новой структурой и особенностями ионно-ковалентных связей, отличающихся от таковых в чисто оксидных стеклах. Расширение возможностей образования различных оксифторидных групп способствует образованию полимерно-сетчатых расплавов с высокой вязкостью и возрастанию их стеклообразующей способности. Роль $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_{4-6}]$ групп заключается в образовании мостиков между отдельными ковалентными фрагментами $[\text{BO}_3]$, $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$, обеспечивая связность стеклообразного каркаса. Вхождение иона фтора, отличающегося низкой поляризуемостью и образующего в структуре стекла концевые и мостиковые связи, разные структурные состояния сеткообразующих боратных и алюминатных групп способствуют получению легкоплавких стекол с широким интервалом изменения физико-химических свойств стекол и ситаллов на их основе. Все вышесказанное необходимо учитывать при выборе стеклообразующей системы для синтеза стекол с определенной структурой и

физико-химическими параметрами, а также дополнительных компонентов, введение которых в исходную систему будет способствовать улучшению технических параметров стекол.

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ

Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված են հետազոտություններ, որոնք վերաբերվում են բորատային և ալյումաբորատային ապակիների կառուցվածքին և հատկություններին, ֆտոր-իոնի ներմուծման մեխանիզմին՝ ապակեպայանող օքսիդի կատիոնի կոորդինացիոն տիրույթ և կատիոն մոդիֆիկատորների օքսիֆտորիդային խմբերի առաջացմանը: Դիտարկված է ապակու տարածական կառուցվածքում կոորդինացիոն պոլիէդրերի տեղաբաշխումը և դրանց ազդեցությունը նոր դասի ապակիների հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ ապակու տարածական կառուցվածքում կառուցվածքային խմբերի տարբերակումը պայմանավորված է դրանցում տարբեր բնույթի քիմիական կապերի ազդեցությամբ, որոնք ամուր են և ապահովում են ամորֆ կառուցվածքի կայունությունը հալույթի սառեցման դեպքում: Բացահայտված են ապակիների հատկությունների փոփոխության որոշ օրինաչափություններ կախված տարրերի կոորդինացիոն վիճակից:

Մշակվել են նոր օքսիֆտորիդային բորատային և ալյումաբորատային ապակիներ և ապակեբյուրեղային նյութեր, որոնք օժտված են բարձր օպտիկական, էլեկտրական և ջերմաֆիզիկական հատկություններով:

INORGANIC OXYFLUORIDE BORATE GLASSES

N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA

10, Argutyan Str., Lane 2, Yerevan, 0051, Armenia

Fax: (37410)231275, E-mail: knigo51@mail.ru

E-mail: ionx@sci.am

The researches presented refer to the structure and properties of oxyfluoride borate and alumina-borate glasses, the mechanism of inclusion of the fluoride ion into the coordination range of glass formation oxide cation and the formation of oxyfluorine groups of cations modifiers. The distribution of coordination polyhedra in the spatial structure of glass and its influence on the properties of glasses of a new class has been considered. The differentiation of structural groups in the spatial structure of glass was shown to be due to the action of the various chemical bonds in it, which are strong enough and provide the stability of amorphous structure when the melt is cool. Some patterns of changes of properties of glasses depending on the coordination state of elements have been revealed.

New oxyfluoride borate and alumina-borate glasses and glass-crystals, which possess high optical, electrical and thermophysical properties have been developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, 312 с.
- [2] Imaoka M., Yamazaki T. // Repor Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, №3, p. 267.
- [3] Райт А., Сиклер Р., Гримли Д. // Физика и химия стекла, 1996, т. 22, №4, с. 364.
- [4] Князян Н.Б., Оганесян Р.М., Костанян К.А. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 648.
- [5] Uhlmann D.R. // J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, №2, p. 95.
- [6] Брей Ф.Дж., Харрис И.А., Бухольц Ф., Гайсбергер А.Е. Исследование структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса / В кн. Стеклообразное состояние, 1983, с. 55.
- [7] Дембовский С.А., Четветкина Е.А. Стеклообразование. М., Наука, 1990, 279 с.
- [8] Полищук С.А., Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В., Бузник В.М. // Физика и химия стекла, 2011, т.37, №1, с. 3.
- [9] Kiczinski T.J., Du Lin-Shu, Stebbins J.F. // J. Non-Crystalline Solids, 2004, v.337, p.142.
- [10] Stebbins J.F., Zeng Q. //J. Non-Crystal. Solids, 2000, v. 262, p. 1.
- [11] Киприанов А.А., Панкратова Н.М. // Физика и химия стекла, 2014, т. 40, №2, с. 169.
- [12] Anselm I., Frischat G.H. // J. Non-Crystalline Solids, 2001, v. 213-214, p. 375.
- [13] Cheng K., Wan J., Liang K. // Mater. Lett., 2001, v. 47, p. 1.
- [14] Rabinovich E.M. // Phys. Chem. Glasses, 1983, v. 24, №2, p. 52.
- [15] McMillan P.W. Glass-ceramic. London: Academic Press, 1979, 285 p.
- [16] Juma Q.A., Parker J.M. Nucleation and crystallization in glass // Amer.Ceram. Soc., 1982, p. 218.
- [17] Спиридонов А.С., Иельмина В.В. // Стекло и керамика, 1957, №9, с. 4.
- [18] Fleming J.W., Wood D.L. // Appl. Opt., 1983, v.22, p. 3102.
- [19] Lucas J., Smektala F., Adam J.L. // J. Fluor. Chem., 2002, v. 114, №2, p. 113.
- [20] Kim J.-H., Seo S.-H., Yun S.-H., Chang H.-Y. // Appl. Phys. Lett., 1996, v. 68, p. 1507.
- [21] Smith Ch. M., Moore L.A. // J. Fluor. Chem., 2003, v.122, №1, p. 81.
- [22] Халилев В.Д. Фторфосфатные стекла / В кн. Свойства и разработка новых оптических стекол, Л., 1977, с. 62.
- [23] Урусовская Л.Н., Смирнова Е.В. // Физика и химия стекла, 1995, т.21, №2, с. 162.
- [24] Гурова Н.Н., Вопилов В.А., Бузник В.Н., Урусовская Л.Н. // Физика и химия стекла, 1993, т.19, №6, с. 871.
- [25] Юмашев Н.Н., Пронкин А.А. // Физика и химия стекла, 1995, т. 21, №3, с. 279.
- [26] А.С. 268619 СССР, Б.И., 1970, 14.
- [27] Патент 2423459 Франция
- [28] Патент 2717916 ФРГ
- [29] Арутюнян Н.М., Оганесян Р.М., Халилев В.Д. // Физика и химия стекла, 1986, т. 12, №5, с. 579.
- [30] Margaryan A., Pilavin M. Germanat glasses: Strukture, spektroskopy and properties. London, 1993, 84 p.
- [31] Григорьян С.А., Князян Н.Б., Халилев В.А. // Арм. хим. ж., 1988, № 6, с. 326.
- [32] Ковешникова И.Д., Петровская М.Л., Еремина Г.П. // Химия и технология стекла и ситаллов / Сб. науч. трудов ГНИИС, М., 1983, с. 97.
- [33] Вопилов В.А., Изосимова М.Г., Бузник В.М., Богданов В.Л. // Физика и химия стекла, 1986, т.12, № 2, с.238.

- [34] *Dumbaygh Welliann H.* // Emerg. opt. mater. San Diego. Calif., 1981, p. 80.
- [35] А.С. №1150895 СССР, Б.И., 1984, 12.
- [36] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Бузник В.М., Богданов В.Л., Халилев В.Д.* Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР. Красноярск, 1984, 38 с.
- [37] *Князян Н.Б.* // Вестник ГИУА, 2012, вып.15, №4, с. 23.
- [38] *Jager Chr., Haubereiser V.* // Phys. chem. glasses, 1985, v. 26, №5, p. 152.
- [39] *Жуковец Ж.Т.* // Физика и химия стекла, 1975, т.1, №3, с. 285.
- [40] *Banerjee B.K.* // Indian Assosi for the cultivation of science. Proc. Inst. Sci. India, 1959, A2, №3, p.155.
- [41] *Levin E.M., Block S.J.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, №3, p. 95.
- [42] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, Спр. 1979, т. II, ч. 2, 486 с.
- [43] *Осипов А.А., Еремяцев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М.* // Физика и химия стекла, 2016, т. 42, №3, с. 323.
- [44] *Poch W.* //Glastechn. Ber., 1967, v.40, p. 261.
- [45] *Матевосян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 2016, т.69, №4, с. 446.
- [46] *Muller-Warmath W., Poch W., Sieleff G.* // Glastechn. Ber., 1970, v. 43, p. 5.
- [47] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1-2, с.36.
- [48] *Itaoka M., Yamazaki T.* // Repor Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, №3, p.267.
- [49] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, 198 с.
- [50] *Griscom D.L.* Borate glasses structure, Washington, 1986, 149 p.
- [51] *Чеховский В.Г.* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11, №1, с. 24.
- [52] *Kostanyan K.A., Khalilev V.D., Oganessian R.M., Knyazyan N.B., Toroyan V.P., Tarlakov H.P.* // J. Non-Crystal. Solids., 1980, v. 38, №39, p.153.
- [53] *Князян Н.Б., Костанян К.А., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, №1-2, с.76.
- [54] *Столяр С.В., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла, 2011, т. 37, №3, с. 393.
- [55] *Konijnendijk W.L., Stevels J.M.* // J. Non-Crystal. Solids, 1975, v. 18, №3, p.153.
- [56] *Чеховский В.Г., Колобкова Е.И., Кейис Ю.Я., Фокин Ф.И.* // Физика и химия стекла, 1992, т. 8, №2, с.146.
- [57] *Жмырева И.А., Карпов С.В., Князян Н.Б., Колобков В.П., Халилев В.Д.* // Физика и химия стекла, 1980, т. 6, №5, с.593.
- [58] *Pisarska J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W.* // J. Non-Cryst. Solids, 2011, v. 356, p.1228.
- [59] *Вопилов В.А., Бузник В.М., Мацулев* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11-12, с.162.
- [60] *Гурова Н.Н.* Автореф. дисс. "Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР", канд. физ.-мат. наук, Красноярск, 1990, 23с.
- [61] *Bray P.J., Feller S.A., Jellison G.E., Yun Y.H* // J. Non. Cryst. Solids, 1980, v.38-39, №4, p.93.
- [62] *Bray P.J.* // J. Non-Cryst. Solids, 1987, v.95-96, p. 46.
- [63] *Jellison G.E., Panec L.W., Bray P.J., Rouse G.B.* //Chem. Phys., 1974, v.66, №2, p.802.
- [64] *Clarida W.J., Berryman J.R., Affatigato M., Feller S.A.* // Phys. Chem. Glasses, 2003, v. 44, №3, p.215.

- [65] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н.* / Мат. Всесоюзн. конф. «Применение ЯМР в народном хозяйстве». Казань, 1988, ч. 2, с.153.
- [66] *Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Тепловое расширение стекла. Л., Наука, 1989, 216 с.
- [67] *Джавукян С.Г.* // ЖПХ, 1986, т.59, №6, с.1333.
- [68] *Лисиненков А.А.* // Физика и химия стекла, 1986, т.12, №2, с.579.
- [69] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2011, т.64, №2, с.211.
- [70] *Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы, М., 1987, 328 с.
- [71] *Teke M., Chadwick A.V.* // Materials Science Forum, 1997, v. 239-241, p. 421.
- [72] *Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, №5, с. 424.
- [73] *Schubert D.M., Smith R.A., Visi M.Z.* // Glass Technol., 2004, v. 45, №2, p. 63.
- [74] *Пронкин А.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А.* // Физика и химия стекла, 2009, т. 26, №3, с. 385.
- [75] *Mustarelli P., Infante Garcia M.P.* // Phys.Chem. Glasses, 2003, v.44, №2, p. 159.
- [76] *Dyre J.C.* // Phys. Rev. B., 1993, v.48, №17, p.1211.
- [77] *Соколов И.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2000, т.26, №6, с. 848.
- [78] *Пронкин А.А., Нараев В.Н., Цой Тонг Бин, Елисеев С.Ю.* // Физика и химия стекла, 1992, т. 18, №4, с. 52.
- [79] *Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, №5, с. 433.
- [80] *Князян Н.Б.* // Физика и химия стекла, 1985, т.11, №1, с.64.
- [81] *Кочарян Г.Л., Арутюнян Н.М., Тороян В.П., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №1, с.41.
- [82] *Кочарян Г.Л., Арутюнян Н.М., Тороян В.П., Князян Н.Б.* // Вестник ГИУА, 2014, вып.17, №1, с.16.