

УДК 666. 112.9

М. З. Петросян, Н. Б. Князян, академик К. А. Костанян

Стеклование, структурные особенности и электропроводность стекол системы $V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$

(Представлено 28/VIII 2006)

Ключевые слова: *стеклообразование, электропроводность, бораты, фториды, ванадаты*

Оксиды B_2O_3 и V_2O_5 , значительно отличающиеся по строению, определяют сложность строения стекол на их основе, нелинейный характер изменения ряда свойств, особенно электрических, ввиду присутствия в составе стекол элемента переменной валентности. Наличие широких областей стеклообразования в ванадиевоборатных системах с щелочноземельными катионами и возможность получения стекол с высоким содержанием V_2O_5 и низким B_2O_3 позволяют полагать, что роль и положение ванадия в структуре таких стекол могут быть различны в зависимости от концентрации модификаторов.

В кристаллическом V_2O_5 группы VO^{3+} связаны посредством двух- и трехкоординированных ионов кислорода таким образом, что получается координационное число 5 по ванадию [1]. Группы VO_5 связаны друг с другом частично вершинами, частично ребрами и образуют слои, причем в каждой группе один атом кислорода немостиковый. По способности образовывать стекло B_2O_3 является типичным стеклообразователем. Оксид бора существует в двух кристаллических модификациях: гексагональной, структура которой построена из неправильных тетраэдров BO_4 , и орторомбической, где часть атомов бора находится в тройной координации. Систематические исследования стеклообразующих ванадатных систем с типичным стеклообразователем B_2O_3 , являющимся стабилизатором в многокомпонентных стеклах, свидетельствуют, что при изменении концентрации B_2O_3 и модифицирующего катиона могут реализоваться многообразные формы ближнего порядка (V^{IV} , V^V , B^{III} , B^{IV}) [2]. Вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих в стеклообразующем расплаве при высоких температурах, возможно также частичное выделение кислорода [3].

Целью данной работы являлось изучение стеклообразования и влияния фторида бария на фазовый состав продуктов кристаллизации и на электрические характеристики стекол системы $V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$. Синтез стекол с содержанием до 50 мол.% BaF_2 производился в корундовых тиглях в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах 800-1000°C с выдержкой 60 мин. Стекла синтезировались из химически чистых реактивов V_2O_5 , H_3BO_3 и BaF_2 . Дериватограммы порошков стекол сняты на дериватографе Q-1500, скорость нагрева

$10^{\circ}\text{мин}^{-1}$. Рентгенограммы порошков закристаллизованных стекол получены на дифрактометре ДРОН 2 с медным излучением ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с никелевым фильтром, скорость съемки $2^{\circ}/\text{мин}$.

Электрические свойства в температурном интервале от комнатной до температуры стеклования измерены при постоянном и переменном напряжении, электроды графитовые.

На рис. 1 приведены область стеклообразования в системе $V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$ и составы исследованных стекол.

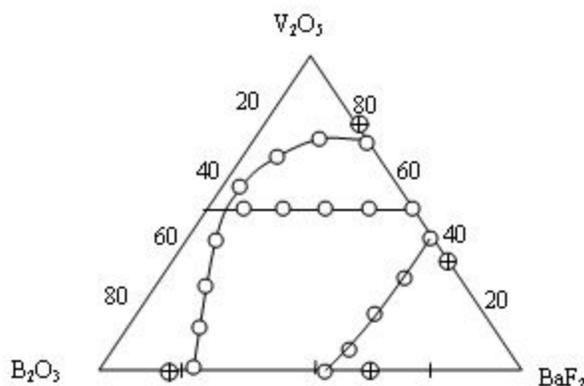


Рис.1. Область стеклообразования:
 \oplus - стеклосодержащие кристаллические включения;
 \circ - стекло.

Трехкомпонентные системы, содержащие два стеклообразующих оксида (B_2O_3 и V_2O_5), сохраняют общую тенденцию в образовании двух областей стеклообразования, которые обусловлены стремлением (B^{III}, B^{IV}) и (V^{IV}, V^V) к образованию в стекле своего характерного кислородного (в нашей системе оксифторидное) окружения. Основное отличие фторсодержащей системы от оксидной - это расширение областей стеклообразования в бинарных системах $B_2O_3 - BaF_2$ и $V_2O_5 - BaF_2$, что, по всей вероятности, обусловлено координационным сдвигом $BO_3 \rightarrow BO_4$, $VO_4 \rightarrow VO_5$ в сторону образования групп BO_4 и VO_5 и уменьшением склонности расплавов к расслоению.

В бинарных системах $B_2O_3 - BaF_2$ и $V_2O_5 - BaF_2$ стекла образуются при содержании от 32 до 54 мол.% и от 27 до 52 мол.% BaF_2 соответственно. Отсутствие гомогенных стекол в бинарной системе $B_2O_3 - V_2O_5$ и тройной, примыкающей к двойной системе $V_2O_5 - B_2O_3$ объясняется ограниченной взаимной растворимостью компонентов в субсолидусной области и широкой областью метастабильной ликвации в бинарной системе [4].

На основании кристаллохимического подхода к трактовке структуры борванадатных стекол, включающего изотермическую обработку стекол при температурах экзотермических эффектов на ДТА стекол с последующей идентификацией образовавшихся кристаллических фаз, определены доминирующие структурные мотивы на основе бора и ванадия при увеличении концентрации BaF_2 по разрезу $V_2O_5 = 50$ мол.%.

На кривых ДТА порошков стекол (рис.2), содержащих до 30 мол.% BaF_2 , проявляются

широкие пики с малой высотой, указывающие на высокие величины активационного барьера кристаллизации.

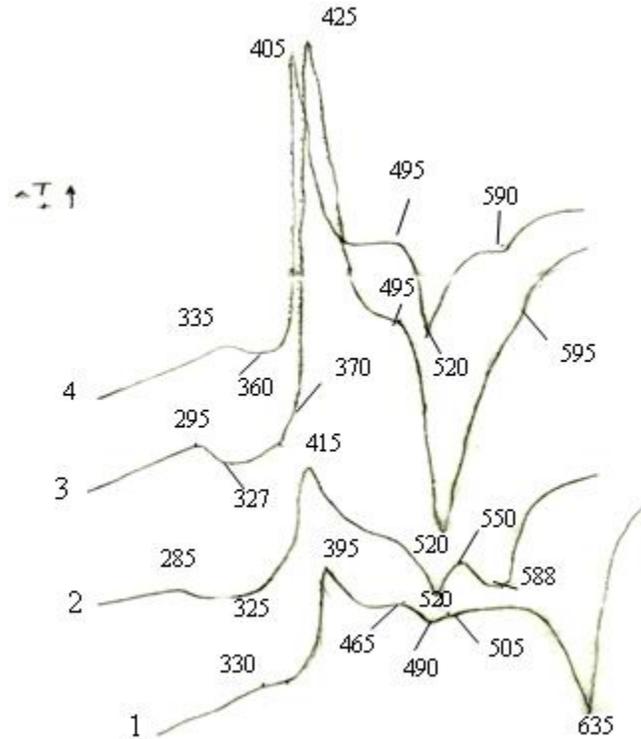


Рис. 2 Кривые ДТА стекол по разрезу $V_2O_5 = 50$ мол.%, содержащих:
1- $BaF_2 = 20$ мол.%, 2- $BaF_2 = 30$ мол.%, 3- $BaF_2 = 40$ мол.%, 4- $BaF_2 = 50$ мол.%.

Увеличение в стекле количества фторида, участвующего в образовании оксифторидных группировок, по-видимому, приводит к уменьшению процесса трехмерного структурирования каркаса стекла за счет увеличения конечных связей фтора и смещения равновесия координационных переходов $BO_4 \rightarrow BO_3$, $VO_4 \rightarrow VO_5$. Деполимеризация пространственной структуры приводит к значительному уменьшению температуры стеклования стекол (t_g) примерно на $50^\circ C$ и температуры ликвидуса системы (t_λ) на $45^\circ C$.

В продуктах кристаллизации этих стекол кроме бората и ванадата бария идентифицированы также фторсодержащие бораты и ванадаты. Присутствие в продуктах кристаллизации мета-Ва $(VO_3)_2$, пиро- $Ba_2V_2O_7$ и орто- $Ba_3(VO_4)_2$ ванадатов бария свидетельствует о том, что последовательность образования основной единицей структуры стеклообразного каркаса при уменьшении количества стеклообразующего оксида B_2O_3 зависит от концентрации вводимого катиона модификатора (Ba^{2+}). При высоком соотношении B_2O_3/V_2O_5 , по-видимому, пространственная структура стекла строится преимущественно из цепочек BO_3 и VO_3 групп, связанных общими вершинами, при этом катионы модификатора располагаются в пустотах решетки. Одновременно происходят координационные переходы $BO_3 \rightarrow BO_4$ [2]. Переход

атомов бора в четверную координацию может быть двояким: донорно-акцепторная связь $V^{IV}-O$ может являться боковой и мостиковой. Только во втором случае эта связь приводит к дополнительному пространственному увязыванию ванадатных и боратных групп $V(O,F)_4$ и $V(O,F)_4$. Образование оксифторидных боратных и ванадатных групп подтверждается наличием в продуктах кристаллизации стекол соединений $BaVO_3F$ и $Ba_5F(VO_4)_3$. Переход в многофторидную область составов выражается в крутом подъеме ветвей экзоэффектов (увеличение кристаллизационной способности стекол) и снижением температуры ликвидуса системы. Начиная с определенной концентрации BaF_2 часть фтора, вводимого с модификатором, превращается в немостиковый по схеме $[B(OF)_{4/2}]_2^- Ba^{2+} \rightleftharpoons [BO_{3/2}F^-]_2 Ba^{2+}$ и приведенное равновесие смещается вправо, т.е. образование боратных тетраэдров уменьшается [5].

Деполимеризация структуры стекла, при которой значительная часть фтора (частично и кислорода) может стать концевой, локализоваться близ катиона модификатора (Ba^{2+}) и в координационном окружении ванадия, способствует получению многофторидных ванадатных стекол. По сравнению с чисто оксидной системой $BaO - V_2O_5$ температура ликвидуса снижается на 115-120°C [6], что способствует получению стекол, содержащих до 55 мол.% BaF_2 . То обстоятельство, что все ванадаты бария плавятся инконгруэнтно с образованием расплава и BaO , создает возможность активного участия иона модификатора в координационных переходах бора и ванадия с компенсацией электрического заряда. При постепенном уменьшении B_2O_3 в составе стекол большое значение для получения устойчивых стекол приобретают степень диссоциации V_2O_5 и состав анионов в стеклообразующем расплаве. По-видимому, при соотношении $B_2O_3/V_2O_5 \approx 1$ и низком содержании BaF_2 в структуре стекла образуется в целом "слоистая" структура, включающая полиэдры бороксольных колец B_3O_6 и тетраэдрические группы BO_4 и VO_4 . При малом содержании VO_4 групп каждое пятиугольное пространство, образованное атомами кислорода, входящими в состав полиэдров VO_4 , и плоские B_3O_6 кольца соединяются щелочноземельными металлами, осуществляющими одновременно связь между слоями [7]. По мере уменьшения соотношения B_2O_3/V_2O_5 при увеличении BaF_2 в центральной области составов системы в продуктах кристаллизации преобладают боратные соединения бария (βBaB_2O_4 , $BaVO_3F$) и $Ba(VO_3)_2$, где бор находится и в четверной, и в тройной координации, а ванадий преимущественно в четверной координации. Т.е. можно предположить, что взаимодействие между боратной и ванадатной составляющими стекла реализуется в результате образования чередующихся связей $B - O - V$, приводящих к трехмерному увязыванию каркаса. Совместимость структурообразующих групп увеличивает температурную область трансформации стекол ($t_g - t_f$) от 15 до 40°C. При меньшем содержании в стекле B_2O_3 (< 10 мол%) основными кристаллическими фазами являются ванадаты бария.

На кривых ДТА этих стекол имеются экзотермические эффекты при 405-425 и 495-500°C, обусловленные образованием вначале мета-, а затем пированадата бария. При 590-595°C наблюдаются эндотермические эффекты перитектического плавления метаванадата.

Ответственными при образовании каркаса многованадатных стекол могут являться VO_4 тетраэдры, тригонально бипирамидальные и тетрагонально пирамидальные группы VO_5 . В работе [2] не исключается возможность образования групп VO_6 в стеклах, содержащих V_2O_5 50 мол.% и более.

Установлено, что электрическая проводимость ванадатных стекол определяется присутствием ионов V^{4+} и V^{5+} , и полупроводниковый характер политемпературной проводимости, низкая подвижность носителей заряда объясняются перескоковым механизмом проводимости. В соответствии с этим проводимость ванадатных стекол (ванадатов) обусловлена перескоками поляронов между ионами V^{4+} и V^{5+} . Вклад ионной составляющей с ростом температуры может возрастать или уменьшаться в зависимости от вида модифицирующего катиона [3]. Политемпературные проводимости исследованных стекол приведены на рис. 3.

Удельная проводимость (σ) на постоянном токе, в целом, имеет экспоненциальную зависимость от $1/T$ с энергией активации $E_{\sigma} = 0.079$ эв. Более резкий спад на политемпературе проводимости в области температуры 25-100°C связан, по-видимому, с изменением электронной составляющей проводимости. Считают, что в ванадатных стеклах и кристаллах электроперенос связан с переносом электронов по локализованным состояниям, а рост электронной составляющей и уменьшение энергии активации проводимости с увеличением температуры - с увеличением вероятности перескоков за счет

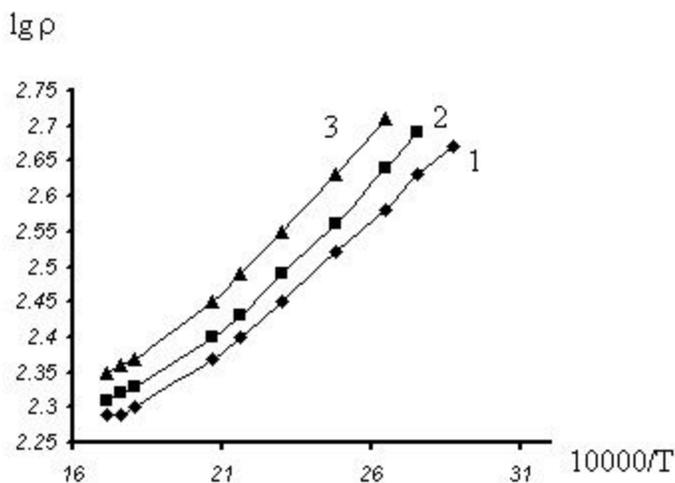


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол от температуры:

1- $V_2O_5 : B_2O_3 = 5 : 3$, 2- $V_2O_5 : B_2O_3 = 5 : 2$, 3- $V_2O_5 : B_2O_3 = 5 : 1$.

перекрывания молекулярных орбиталей [8]. На политемпературах можно отделить два линейных участка: область высоких температур, где проводимость осуществляется преимущественно электронами, локализованными на ионах ванадия ($E_{\sigma} = 0.047$ эв), и область низких

температур, где преобладает ионная составляющая по фтору ($E_{\sigma} = 0.079\text{эВ}$). Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь приведены на рис. 4.

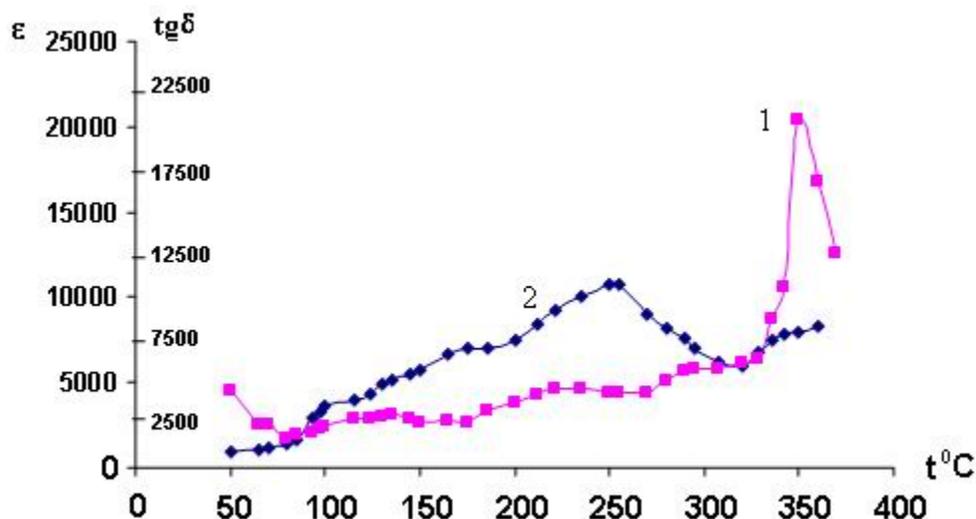


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (1) ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь (2).

На кривых зависимостей $\text{tg } \delta = f(t)$ и $\epsilon = f(t)$ фиксируются четко выраженные максимумы в области температур 240-350°C. Такое резкое изменение кривых, по мнению многих исследователей [9], свидетельствует об изменении характера релаксационных процессов и типа проводимости при нагревании образца. О механизме проводимости можно также судить по величине энергии активации процесса и электропроводности стекла.

Низкие значения $E_{\sigma} (< 0.079\text{эВ})$ и удельного сопротивления определяют электронный характер проводимости стекол [10].

Государственный инженерный университет Армении

Մ. Զ. Պետրոսյան, Ն. Բ. Կնյազյան, ակադեմիկոս Կ. Ա. Կոստանյան

$V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$ համակարգի ապակիների ապակեզոյացումը, կառուցվածքային առաձևահատկությունները և էլետրահաղորդականությունը

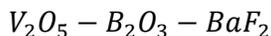
Հետազոտվել են $V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$ համակարգի ապակեզոյացումն ու ապակիների հարկադրական բյուրեղացման արգասիքները: Դիֆերենցիալ թերմիկ և ռենտգենաֆազային անալիզի եղանակներով ուսումնասիրվել են համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանը, սինթեզված ապակիների բյուրեղացման ջերմաստիճանային տիրույթը և բյուրեղային ֆազերի բաղադրությունը:

Բացահայտվել է, որ BaF_2 -ի կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում տեղի է ունենում V^{5+} և V^{4+} փոփոխական վալենտականության մետաղների իոնների վերադասավորում ապակեզոյացնող ցանցում, իսկ էլետրական հատկությունների փոփոխությունը որոշվում է գլխավորապես V^{5+}/V^{4+} հարաբերությամբ:

Քննարկվել է բոր և վանադիում իոնների կոորդինացիոն վիճակը ապակու կառույցում: Էլետրահաղորդականության և պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի արժեքների հիման վրա հիմնավորված է հաղորդականության էլետրոնային ձևը հետազոտված բորվանադատային ապակիներում:

M. Z. Petrosyan, N. B. Knyazyan, academician K. A. Kostanyan

Glassformation, Structural Features and Electrical Conductivity of Glasses of System



It is investigated the glassforming and products of compulsory crystallization of system $V_2O_5 - B_2O_3 - BaF_2$. The methods of differential thermal and rentgen analyses investigate the changes of liqvidus temperature, area of cristallisation of the synthesized glasses, and mixture of cristal phases.

It is revealed that at increase in concentration BaF_2 there is an embedoling of ions transitive metals (V^{5+}, V^{4+}) in glassforming network, and caracter of change of electric properites it is defined mainly by ratio V^{5+}/V^{4+} .

The question on a coordination condition of ions of a pine forest and vanadium in a grid of a glass is considered.

On a basis of electrocommunication and on a process of activation energy, the assumption of electronic mechanizm of communication glasses is made.

Литература

1. *Абдулаев А. А., Кисловский Л. П.* - Кристаллография. 1970. Т. 15. С. 988.
2. *Hubert T., Mosel G., Witke K.* - Физика и химия стекла. Т. 27. N2. 2001. С. 172.
3. *Фотиев А. А., Слободин Б. В.* Ванадаты, Состав, синтез, структура, свойства. М. Наука. 1988. 272 с.
4. *Мальцев В. Т., Чобанян П. М.* - Журн. неорганической химии. 1974. Т.19. N 6. С. 1617-1620.
5. *Костанян К. А., Князян Н. Б., Гаспарян Л. А.* - Хим. журнал Армении. 2004. Т. 57. N 1-2. С. 14.
6. *Фотиев А. А., Макаров В. Л.* - Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. N 1. С. 277-281.
7. *Красненко Т. И., Фотиев А. А.* - Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. N5. С. 803.
8. *Attos O., Massot M., Balkanski M., Haro-Poniatowski E., Asomoza M.* - J. Non-Crystalline Solids. 1997. V. 210. P. 163-170.
9. *Ingram M. D.* - Phys. Chem. Glasses. 1987. V. 28. P. 215.
10. *Гречаник Л. А., Файнберг Е. А., Зерцалова И. Н.* В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М. - Л. Химия. 1964. С. 30.