

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.У.УМАРОВА**

На правах рукописи

УДК: 538.9; 538.95; 544.236.2

Кучакшоев Давлатназар Сохибназарович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЁКОЛ
НА ОСНОВЕ БОРАТОВ ВИСМУТА И НАТРИЯ**

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

**Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук**

Душанбе- 2025

Работа выполнена в лаборатории физики кристаллов Физико-технического института им. С.У.Умарова НАН Таджикистана.

Научный руководитель: **Холов Алимахмад** – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физики кристаллов ФТИ им. С.У.Умарова НАН Таджикистана

Официальные оппоненты: **Журихина Валентина Владимировна** - доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры функциональных микро- и наноматериалов Санкт- Петербургского политехнического университета Петра Великого;
Эгамов Мухтор Хасанович-кандидат физико-математических наук, СНС лаборатории физики Худжандского научного центра НАН Таджикистана.

Ведущая организация: Институт физико-технических наук Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилёва

Защита состоится « **10** » **февраля** 2026 г. в **10:00** часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.057.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Буни Хисорак, Студенческий городок, учебный корпус 16.

Отзывы направлять по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет 99.0.057.02, e-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета (www.tnu.tj).

Автореферат разослан «____» 2025 г.

Ученый секретарь объединённого
диссертационного совета 99.0.057.02,
кандидат физ.-мат. наук, СНС

Табаров С.Х.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Стекло является одним из наиболее универсальных и широко применяемых материалов благодаря сочетанию таких свойств, как прозрачность, твёрдость, химическая стойкость и технологическая доступность. Несмотря на активное развитие новых материалов, неорганические стёкла продолжают занимать важное место среди конструкционных и функциональных веществ. Их применение охватывает строительную и химическую промышленность, производство оптики, стеклянной тары, приборов и декоративных изделий.

Стеклообразное состояние характерно для широкого спектра неорганических веществ-от простых соединений до многокомпонентных систем. В стеклообразной матрице могут быть представлены практически все элементы периодической системы.

Стёкла на основе оксида висмута (Bi_2O_3) обладают высокой плотностью, большим показателем преломления, широкой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра, а также значительной диэлектрической проницаемостью. Эти характеристики делают их перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах, нелинейной оптике, сенсорах и в качестве отражающих покрытий. Кроме того, висмутовые стёкла рассматриваются как менее токсичная альтернатива свинцовым стеклам, обладая при этом улучшенными оптическими свойствами.

Боратные стёкла на основе оксида бора (B_2O_3) характеризуются способностью эффективно поглощать нейтроны, что позволяет использовать их в системах радиационной защиты. Для повышения этих характеристик в состав таких стёкол вводятся оксиды лития, бериллия, редкоземельных элементов и висмута.

Особый интерес представляют боратные стёкла, модифицированные оксидом висмута, поскольку они могут содержать нанокристаллические фазы с выраженным нелинейно-оптическими свойствами. После открытия значительных нелинейно-оптических эффектов в кристалле BiB_3O_6 исследования по синтезу новых стеклообразных и кристаллических материалов на основе систем $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ получили дополнительный импульс.

Цель работы. Изначально целью настоящего исследования было получение монокристаллов, содержащих В, Bi и Na. Однако попытка синтеза таких кристаллов оказалась неуспешной. Вместе с тем в ходе работы над бинарной системой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – Bi_2O_3 было установлено, что при содержании Bi_2O_3 менее 30 % возможно получение качественных прозрачных стёкол. В связи с этим окончательно сформулированной целью работы стало формирование соединений на основе систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при различных концентрационных соотношениях и исследование их теплофизических, оптических и электрических свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

-**синтез** и получение прозрачных стёкол систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при различных содержаниях Bi_2O_3 и NaOH ;

-**определение** состава, структуры, степени аморфности, температур стеклования и плавления образцов с использованием дифференциального-термического и рентгенофазового анализа;

-**установление** предельного содержания NaOH , при котором сохраняется аморфная фаза, исследование влияния щёлочи на образование кристаллических фаз;

-**исследование** влияния содержания Bi_2O_3 и NaOH на плотность и микротвёрдость стеклообразных образцов;

-**разработка** автоматизированной экспериментальной установки для измерения удельной теплоёмкости образцов при естественном воздушном охлаждении;

-**изучение** температурной зависимости электропроводности образцов при постоянной напряжённости электрического поля;

-**исследование** оптических свойств образцов в УФ-, видимом и ИК-диапазонах спектра при различных концентрациях Bi_2O_3 и NaOH .

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

-**определены** предельные концентрации Bi_2O_3 и NaOH , при которых возможно получение прозрачных аморфных образцов в системах $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-$

α) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (Bi_2O_3 - $2\text{B}_2\text{O}_3$)+ β NaOH , ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ - B_2O_3)+ β NaOH ;

-установлены закономерности влияния Bi_2O_3 и NaOH на фазовые превращения (стеклование, кристаллизацию, плавление), а также соотношение аморфной и кристаллической фаз в исследованных системах;

-выявлены корреляции между плотностью, микротвёрдостью и показателем преломления исследуемых стёкол, обусловленные концентрациями Bi_2O_3 и NaOH ;

-установлен кластерный механизм молекулярной подвижности, сохраняющийся вплоть до температур плавления и определяющий высокую вязкость и длительные времена релаксации получаемых стёкол;

-показано, что электропроводность указанных систем носит ионный характер с переносом заряда ионами Na^+ , а изменение энергии активации связано с перестройкой структурных кластеров;

-разработана методика и создана установка для измерения удельной теплоёмкости стёкол при непрерывном естественном охлаждении;

-доказано влияние термоотжига и термозакалки на оптическую однородность и механические характеристики стёкол.

Положения, выносимые на защиту:

-методика синтеза прозрачных аморфных стеклообразных материалов в системах $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (Bi_2O_3 - $2\text{B}_2\text{O}_3$)+ β NaOH , ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ - B_2O_3)+ β NaOH ;

-фазовый состав, степень аморфности, температуры стеклования и плавления стёкол систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (Bi_2O_3 - $2\text{B}_2\text{O}_3$)+ β NaOH , ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ - B_2O_3)+ β NaOH ;

-закономерности влияния соотношений Bi_2O_3 и NaOH на плотность, микротвёрдость и показатель преломления стёкол систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (Bi_2O_3 - $2\text{B}_2\text{O}_3$)+ β NaOH , ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ - B_2O_3)+ β NaOH ;

-температурные и концентрационные зависимости удельной теплоёмкости, кластерный механизм молекулярной подвижности и способность атомов бора образовывать соединения в третьей и четвёртой координации.

Теоретическая и практическая значимости. Результаты работы способствуют развитию технологий получения функциональных боратных стёкол, модифицированных различными элементами. Полученные данные дополняют сведения по стеклообразованию в указанных системах и могут быть использованы при разработке материалов для нелинейной оптики, сенсоров, оптических и электронных устройств, а также в качестве экологически безопасной альтернативы свинцовым стёклам. Материалы исследования применимы в образовательном процессе при подготовке студентов и магистрантов.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных средств экспериментального анализа, их хорошей воспроизводимостью, многократной апробацией в ходе рецензирования и обсуждения на научных конференциях и в профильных журналах.

Личный вклад. Автором самостоятельно выполнены патентно-информационный поиск, аналитический обзор литературы, формулировка целей и задач исследования, а также проведение основного комплекса экспериментальных работ. В ходе исследования разработаны и собраны экспериментальные установки, предназначенные для измерения удельной теплоёмкости, электропроводности и коэффициента поглощения. Обработка экспериментальных данных и формулировка выводов проводились при консультативном участии научного руководителя и консультанта.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на: IV международной конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2015); международной конференции «Актуальные проблемы современной физики» (Душанбе, 2018); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы физика полупроводников» (Куляб, 2019); республиканской научно-практической конференции «Проблемы современной физики в процессе индустриализации Республики Таджикистан» (Худжанд, 2020); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния и ядерной физики» (Душанбе, 2020); VII международной конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2020); международной научно-практической конференции «Современные проблемы физики, техники и технологии полупроводников»

(Худжанд, 2021); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы развития естественных наук: перспективы дальнейшего развития» (Бохтар, 2021); республиканской научно-практической конференции «Академик С.К.Каримов и его вклад в развитии науки Таджикистана» (Куляб, 2021); международной научно-практической конференции «Наука и технологии» (Алматы, 2022); VIII международной конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2022); республиканской научно-практической конференции «Двадцатилетие изучения и развития естественных, точных и математических наук в системе образования» и «Годы развития промышленности» (Худжанд, 2023); международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (Душанбе, 2023); IX международной конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2024); международной конференции «Физические и технические науки в пространстве СНГ: проблемы и перспективы развития» (Душанбе, 2024); Материалы международной научно-теоретической конференции «Исследование физических и химических основ формирования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов» (Куляб, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных трудов, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах из Перечня ВАК РФ и 12 статей в материалах конференций.

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 138 страницы, включая 44 рисунок, 11 таблиц и 170 источника.

Ключевые слова: стекло, стеклообразование, плотность, микротвердость, теплопёмкость, электропроводность, энергия активации, фаза, кластерная подвижность, показатель преломления, спектроскопия.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе приведён литературный обзор из 5 разделов. В первом разделе приведено общее представление о боратных стёклах и кристаллических образованиях в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}+\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$. Во втором разделе рассмотрены некоторые механические свойства боратных стёкол. В третьем, четвертом и пятом разделах рассмотрены оптические, электрические и теплофизические свойства боратных стёкол.

Вторая глава посвящена описанию процессов синтеза исходных соединений, использованных методик исследования, формированию и подготовке образцов и их физико-химических характеристик. В качестве исходных веществ использовались оксид бора (B_2O_3), оксид висмута (Bi_2O_3), декагидрат тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и гидроксид натрия (NaOH).

Образцы разного состава формовались в керамических тиглях при различных температурах и временах выдержки в состоянии расплава. Все получаемые образцы условно были разделены на три типа. Образцы I типа (система $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) получали при температурах от 800 до 900 °C с выдержкой от 1 до 19 часов. Образцы II типа ($(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) получали при 750 °C с выдержкой 7 часов; Образцы III типа ($(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) формировали при этих же условиях. Все образцы после термообработки быстро охлаждались до 500 °C.

Было установлено, что в образцах типа I при мольной концентрации Bi_2O_3 менее 30% формируются однородные, прозрачные стёкла высокого качества. Такие образцы являются аморфными и содержат лишь незначительное количество кристаллической фазы. Во всех образцах соотношение натрия к бору оставалось постоянным и составляло 1:2. Было интересно проследить за влиянием ионов натрия на физические свойства бората висмутового стекла, для чего и были синтезированы образцы второго ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3$) и третьего ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) типов.

Состав ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ – B_2O_3) склонен к образованию объёмного кристалла $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$, тогда как симметричный состав Bi_2O_3 – $2\text{B}_2\text{O}_3$ (брутто-формула $\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_9$) образует однородные прозрачные стеклообразные материалы. Содержание кристаллических и аморфных фаз определялось методом рентгенофазового анализа.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию влияния оксида висмута и натриевых добавок на механические свойства исследуемых стеклообразных материалов, в частности, их плотность и микротвёрдость.

Графическое представление данных на рис. 1 показывает взаимосвязь между составом, плотностью и микротвёрдостью стёкол. В образцах типа I с увеличением содержания Bi_2O_3 плотность возрастает, а микротвёрдость уменьшается, что связано с изменением структуры стеклосетки: более высокая плотность обусловлена участием атомов висмута в образовании плотной матрицы. Более высокая прозрачность стёкол с увеличением доли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ объясняется меньшим количеством дефектов в структуре.

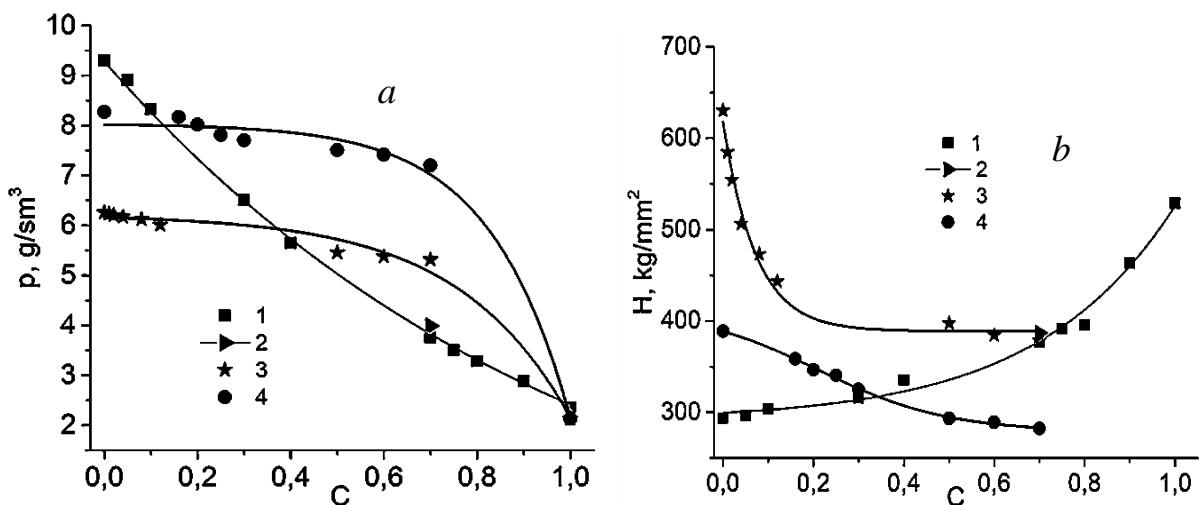


Рис. 1. Зависимость плотности (a) и микротвердости (b) стеклообразных образцов от их состава: 1—система $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2—стекло того же состава при 0.3 моль Bi_2O_3 полученное без предварительной выдержки в расплаве; 3—система $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$; 4—система $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$.

Также установлено, что плотность и микротвёрдость стёкол, полученных без предварительного твердофазного синтеза и выдержки в расплаве, несколько выше, чем

у образцов, подвергнутых длительной термической обработке. Это связано с более медленным структурным перестроением в процессе синтеза, что подчёркивает значимость условий термообработки для механических свойств стёкол.

В образцах второго ($(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) и третьего ($(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) типов с ростом содержания NaOH снижаются плотность и микротвёрдость. Причиной служит разрыхляющее действие натриевых добавок, приводящее к разрушению кристаллической фазы и увеличению аморфности структуры.

В четвертой главе представлены результаты исследования теплоёмкости, электропроводности и оптических свойств полученных стёкол. В рамках исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости особое внимание было уделено релаксационным процессам, протекающим при охлаждении расплава и формировании стеклообразного состояния.

Концентрационные соотношения компонентов, температуры плавления и условия термической выдержки приведены в табл. 1, а экспериментальные результаты – на рис. 2-4; номера образцов в таблице соответствуют номерам на рисунках.

Таблица 1

Концентрационное соотношение состава всех типов образцов, температура расплава и время выдержки расплавов

Образцы	Концентрация, % Bi_2O_3 , α^* , NaOH , β^{**}	Температура расплава, °C	Время выдержки расплава, час
Образцы I типа $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			
1	0	900	2
2	10	800	7
3	20	800	7
4***	30	800	0
5	30	800	7
Образцы II типа $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$			
6	0	750	7
7	1	750	7
8	2	750	7
9	4	750	7
10	8	750	7
11	12	750	7

Образцы III типа ($2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$) + βNaOH				
12	0	750	7	
13	16	750	7	
14	20	750	7	
15	25	750	7	
16	30	750	7	

*Для образцов I типа; ** Для образцов II и III типов; *** Без выдержки расплава.

Полученные результаты показывают, что температурные зависимости удельной теплоёмкости стеклообразных образцов обладают некоторыми характерными особенностями. Показано, что при охлаждении расплава удельная теплоёмкость сначала уменьшается до минимума в интервале 950–1000 K, затем возрастает, достигая максимума при 600–650 K. При дальнейшем охлаждении она снова падает, достигая минимума около 400 K, а затем растёт до комнатной температуры.

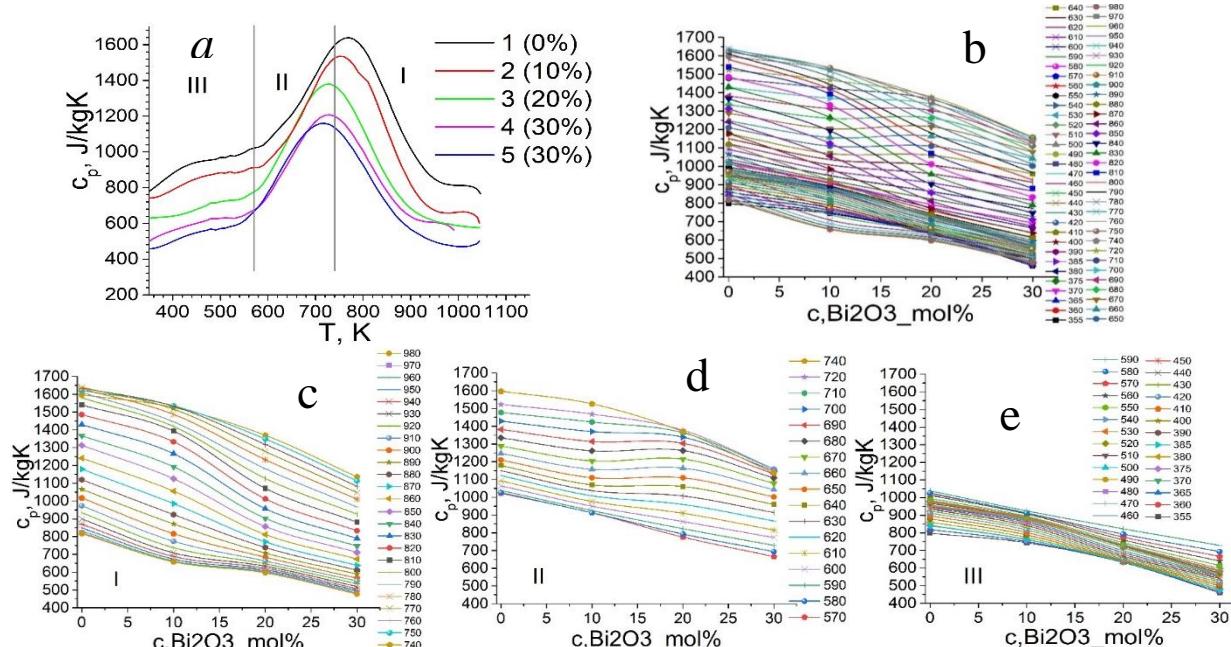


Рис. 2. Температурные (a) и концентрационные (b) зависимости удельной теплоёмкости образцов $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с α молей Bi_2O_3 ; c, d, e - концентрационные зависимости удельной теплоёмкости для температурных интервалов, обозначенных теми же цифрами на рис. 2 a.

Такой необычный характер расчётной удельной теплоемкости связан с неравновесными условиями эксперимента: при высокой скорости охлаждения (~2000 K/мин) и низкой теплопроводности расплава температура не успевает выравниваться по объёму образца и тигля. Поэтому рассчитанная удельная теплоёмкость отражает не истинное, а

эффективное (кажущееся) значение. Она служит индикатором молекулярных процессов, сопровождающих изменение подвижности и структуры стёкол при быстром охлаждении расплава. В дальнейшем под удельной теплоёмкостью будет подразумеваться её кажущееся значение.

Поскольку температурные зависимости весьма сложны, они были разобраны на слои (рис. 2 *c–e*), соответствующие интервалам, обозначенным римскими цифрами I–IV (рис. 2 *a*). Из этих рисунков видно, что температурные зависимости удельной теплоёмкости стекол состава $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ имеют общие черты с другими системами, но отличаются при изменении содержания Bi_2O_3 . Во-первых, увеличение концентрации Bi_2O_3 приводит к уменьшению удельной теплоемкости, что может являться следствием эффекта замещения легких атомов бора на тяжелые атомы висмута. Во-вторых, увеличение концентрации оксида висмута приводит к сдвигу максимума температурной зависимости удельной теплоемкости в сторону низких температур. В-третьих, уменьшение удельной теплоемкости в области расплава происходит до значений, наблюдавшихся при низких температурах для каждой концентрации вводимого оксида висмута.

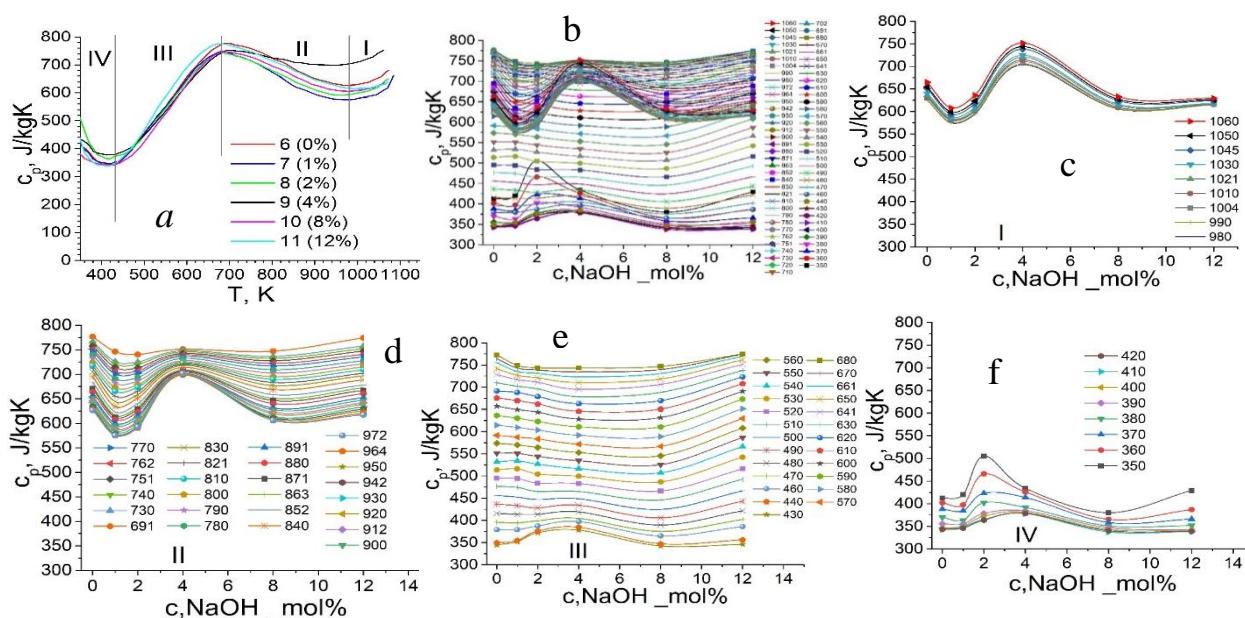


Рис. 3. Температурные (*a*) и концентрационные (*b, c, d, e*) зависимости удельной теплоёмкости образцов $\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_9$ с β молями NaOH ; *b*—концентрационная зависимость, построенная для всей области изменения температуры; *c, d, e, f*—концентрационные зависимости удельной теплоёмкости, соответствующие температурным интервалам, обозначенные теми же цифрами на рис. 3 *a*.

Изотермы $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ заметно отличаются от изотерм стекол $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$. Так, на участке I (рис. 3 c), в интервале 1060–964 К максимум расположен при ~4 мол.%, с понижением температуры уменьшается его высота и увеличивается полуширина. При дальнейшем охлаждении (рис. 3 d, 950–691 К) теплоёмкость растёт, максимум остаётся при 4 мол.%, но его высота падает почти до нуля, а ширина увеличивается. На изотерме 680 К максимум вырождается в горизонтальный участок (рис. 3 e). В диапазоне 680–420 К наблюдается смещение исходного максимума к 1 мол.%, формирование нового максимума около 4 мол.% (рост высоты, уменьшение ширины), который при 420 К становится доминирующим. При дальнейшем переходе к участку охлаждения IV (рис. 3 f, 420–350 К), удельная теплоёмкость вновь возрастает. Максимум сдвигается в область 2 мол.%, его высота увеличивается, а полуширина уменьшается.

Для стекол $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$ (рис. 4) при изменении концентрации модифицирующей добавки от 0 до 30 мольных % NaOH температурные зависимости в целом подобны рис. 3, но имеются свои отличия: максимумы меньше по величине и смещены к низким температурам из-за повышенного содержания висмута. Более выраженное падение теплоёмкости при ~1000 К связано с большей вязкостью расплава. Концентрационная зависимость (рис. 4 b) носит многослойный характер и существенно отличается от случая на рис. 3. При содержании NaOH от 0 до 16 мол.% теплоёмкость меняется слабо, при 16–30 мол.% форма изотерм существенно изменяется. С увеличением NaOH доля кристаллической фазы уменьшается (от 16,58 % до 2,65 %). На участке II (рис. 4 d, 680–400 К) изотермы при 0–16 мол.% смещаются вниз параллельно, при 20–25 мол.% формируется широкий максимум, который постепенно растёт и сужается. Подобное изменение повторяет картину для $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$ (рис. 3 e), отражающая влияние щелочного модификатора на молекулярную структуру и молекулярную подвижность увеличивающейся аморфной стеклообразной фазы образца в силу разрушающего действия Na. На последнем участке охлаждения – рис. 3 e, в температурном интервале 400 – 350 К высота максимума в области 20 – 25 мол.%

продолжает расти, его полуширина уменьшается, однако в этом случае удельная теплоемкость увеличивается с уменьшением температуры также, как и в случае $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{-NaOH}$ с максимумом 4 – 2 мол.% на рис. 3 f.

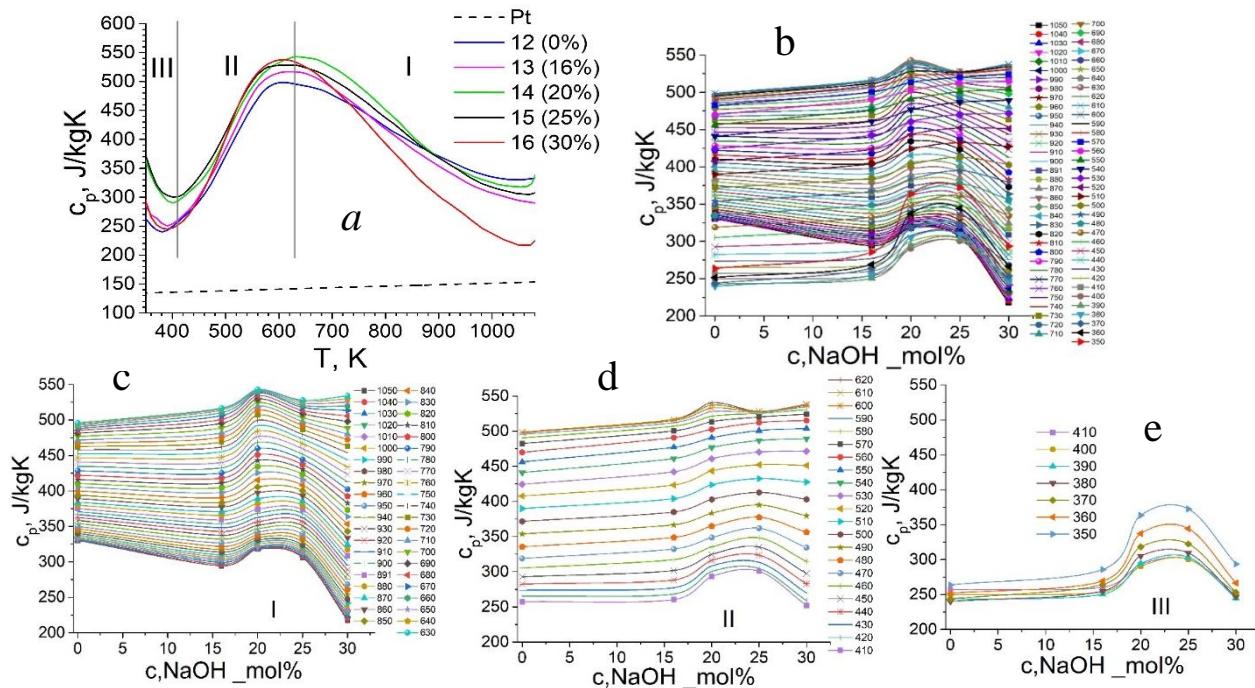


Рис. 4. Температурная (a) и концентрационная (b, c, d, e) зависимости удельной теплоёмкости образцов $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ с β молей NaOH ; b – концентрационная зависимость, построенная для всей области изменения температуры; c, d, e – концентрационные зависимости, соответствующие температурным интервалам, обозначенные теми же цифрами на рис. 4 a.

Перечисленные особенности изменения элементов изотерм и учет кластерного характера молекулярной подвижности в стеклах, обладающих большой вязкостью, дают основание для физической интерпретации процессов в каждом температурном интервале охлаждения расплава стеклообразных образцов. На начальной стадии охлаждения (скорость охлаждения ~ 2000 К/мин) наблюдается запаздывание теплообмена: температура тигля падает быстрее, чем в равновесии, что приводит к занижению теплоёмкости. Степень занижения расчетной удельной теплоемкости от истинной, рассчитанной для равновесного случая, зависит от различия времен отбора и компенсации тепловой энергии, то есть глубина минимума уменьшения удельной

теплоемкости будет определяться в конечном счете температурой и молекулярной (кластерной) подвижностью стекла и его расплава. Минимум выражен слабее у образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + 4\% \text{NaOH}$ с низкой вязкостью и сильнее у образца $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + 30\% \text{NaOH}$ и всех стекол на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, обладающих высокой вязкостью. В этих случаях значения теплоёмкости в минимуме приближаются к значениям при комнатной температуре, что указывает на динамическое замораживание кластерной подвижности.

На участке II скорость охлаждения падает, происходит частичное «размораживание» подвижности, теплоёмкость достигает максимума, затем снижается из-за стеклования и релаксационных процессов. Для разных составов смещение максимумов различно (рис. 3 e, 4 d). В области 20–25 % NaOH также фиксируется максимум, связанный с ростом молекулярной подвижности при охлаждении до ~400 K.

На заключительном этапе охлаждения (до комнатных температур) в образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ максимум на изотермах при 4 мол.% смещается в область 2 мол.%, а в образцах $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ наблюдается рост максимума в области концентраций Na 20–25 мол.%, сопровождающийся уменьшением полуширины пиков и увеличением удельной теплоёмкости.

Такое поведение, на первый взгляд парадоксальное, объясняется кластерным характером подвижности боратных стекол: при быстром охлаждении кластеры замораживаются (теплоёмкость определяется локальными движениями), затем частично «размораживаются» (рост размеров и появление переходных изотерм), а при дальнейшем охлаждении вновь уменьшаются. При этом теплоёмкость может возрастать, если часть запасённой тепловой энергии не выделилась в предыдущих стадиях.

Температурные зависимости электропроводности образцов для различных концентраций NaOH и Bi_2O_3 представлены на рис. 5. На кривых отчётливо выделяются два интервала: низкотемпературный (от комнатной до ~530 K), где проводимость изменяется слабо из-за низкой концентрации и малой подвижности носителей, и высокотемпературный (530 – 700 K), в котором она экспоненциально возрастает вследствие тер-

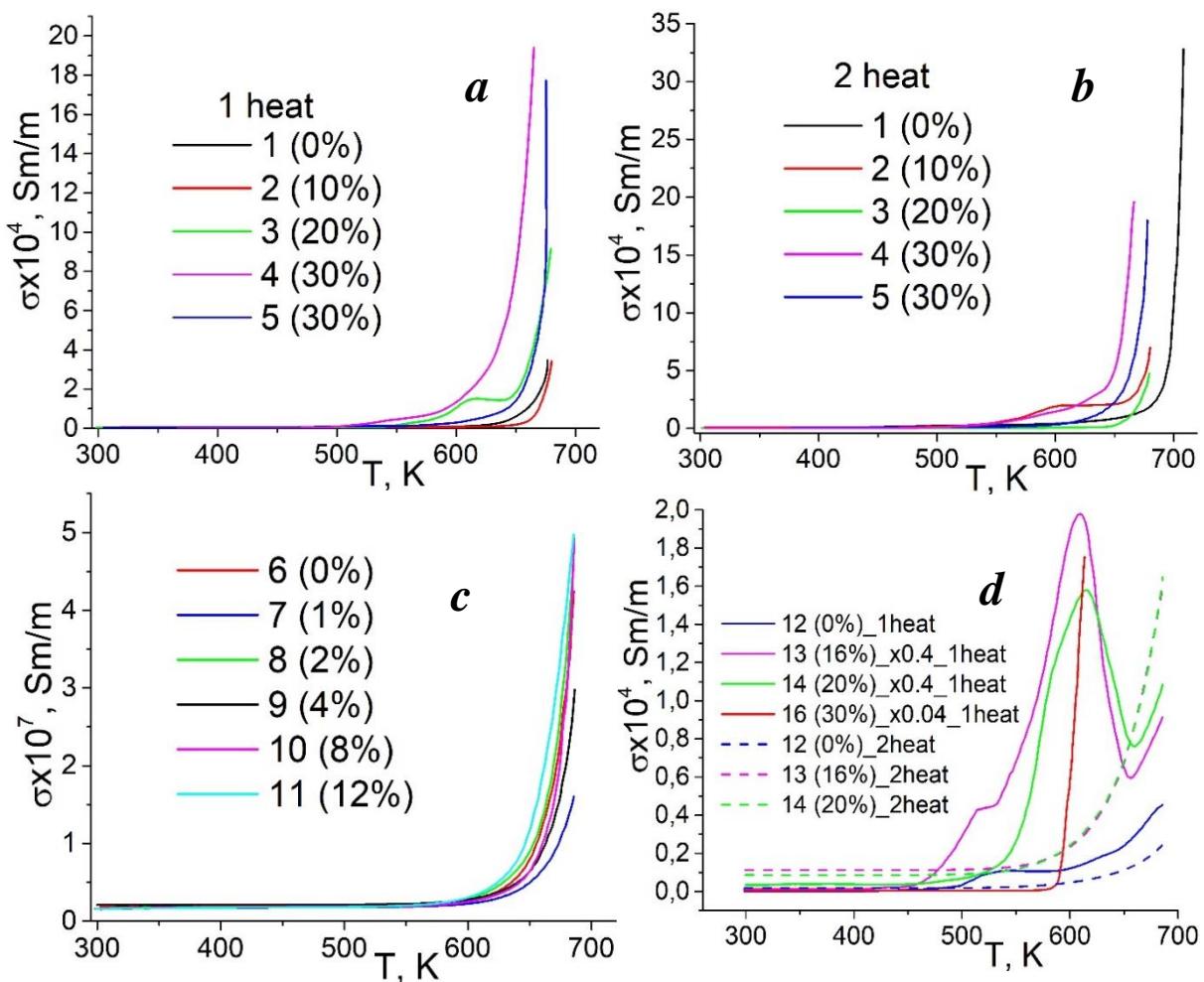


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности стёкол: *a*, *b*- состав $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при первом и повторном нагреве для различных концентраций Bi_2O_3 ; *c*- состав $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ и *d*- состав $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ при различном содержании NaOH .

мической активации ионов.

Проводимость нелинейно зависит от содержания Bi_2O_3 и NaOH : изменение их концентрации не вызывает простого сдвига кривых (рис. 6). Более информативным оказался анализ изотерм с шагом 10 К, где семейства кривых разбиваются на подсемейства, характерные для разных температурных областей.

При первом нагреве (рис. 6 *a*) до 540 К добавка 10 мол.% Bi_2O_3 увеличивает проводимость, 20 мол.% – снижает, а 30 мол.% вновь повышает её; в интервале 540-660 К зависимости меняются на противоположные. При повторном нагреве (рис. 6 *b*) до 500 К Bi_2O_3 уменьшает проводимость при любой концентрации, тогда как при более высоких температурах картина схожа с первым нагревом, но отличается по величине.

Это объясняется образованием ионизированных акцепторных центров при малых содержаниях Bi_2O_3 и нейтральных комплексов – при больших.

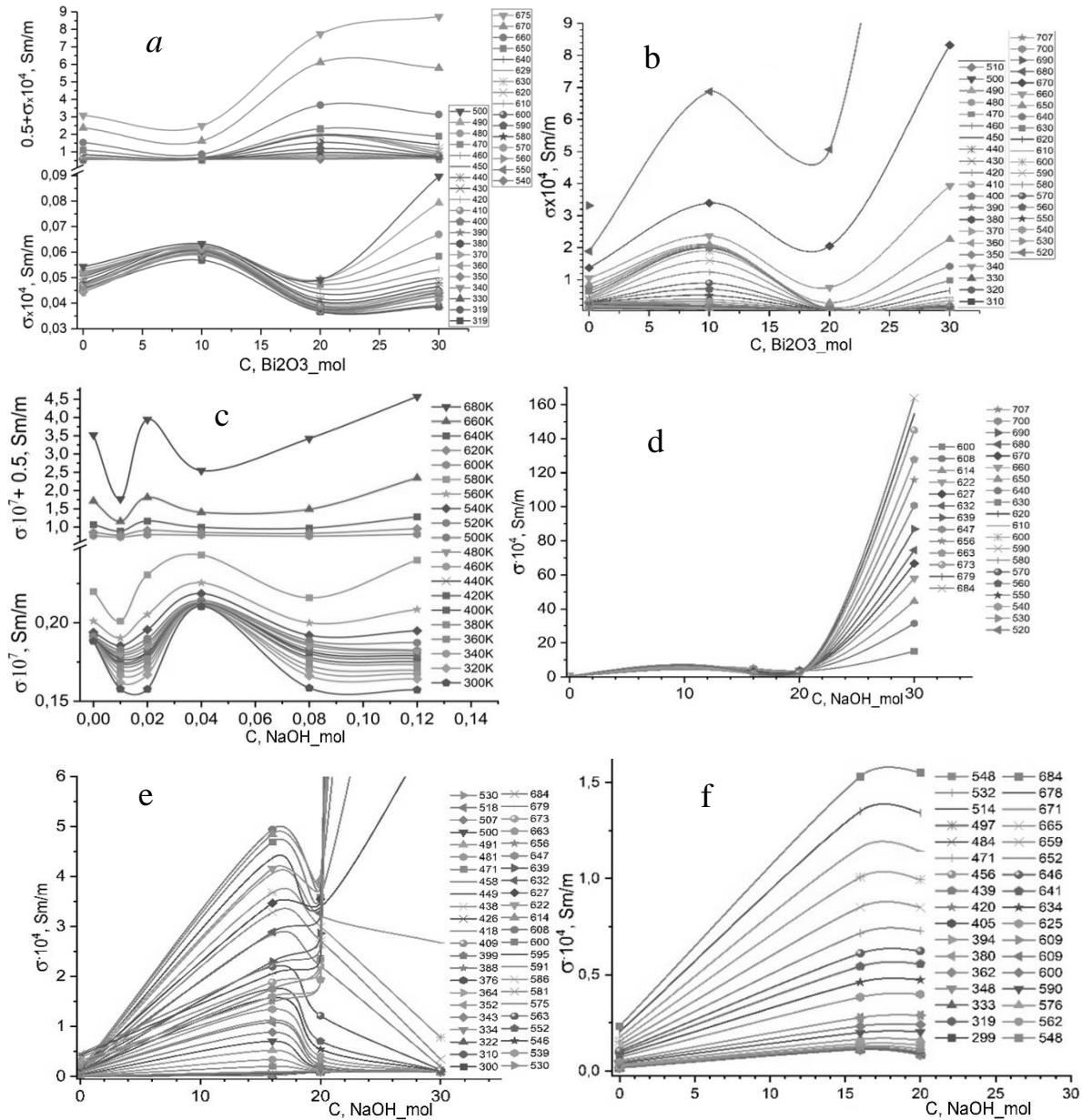


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной проводимости стёкол:
 а- состав $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, первый нагрев; б- то же, повторный нагрев;
 в- состав $\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_9 + \beta \text{NaOH}$, первый нагрев; г- состав
 $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9 + \beta \text{NaOH}$, общий вид, первый нагрев; д- увеличенный масштаб
при первом нагреве; е-то же, повторный нагрев.

Добавка NaOH также существенно влияет на проводимость (рис. 6 в). В системе $\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_9$ добавка 1 мол.% резко снижает её, 4 мол.% приводит к максимуму, а при 8–12 мол.% вновь наблюдается уменьшение. Минимальная проводимость зафиксиро-

вана у образца с 1 мол.% NaOH. При повышении температуры рост проводимости зависит от состава: при 16 мол.% NaOH она резко возрастает, а при 20 мол.% – снижается. Особый случай представляет образец с 30 мол.% NaOH, размягчающийся при 613 К и демонстрирующий скачок проводимости около 560 К, что связано с аморфизацией и высокой ионной подвижностью.

Таким образом, влияние NaOH и Bi_2O_3 на электропроводность нелинейно и определяется температурой и составом. Экспериментальные данные свидетельствуют, что основными носителями заряда являются ионы Na^+ , что подтверждается электронной микроскопией и формированием натрий-обогащённых проводящих слоёв после нагрева и пропускания тока.

На рис. 7 показаны концентрационные зависимости энергии активации проводимости для всех типов стёкол. Значения энергии активации меняются с температурой и отличаются в первом и повторном нагревах.

При первых и повторных нагревах наблюдаются структурные перестройки, сопровождающиеся изменением энергии активации. В области высоких температур зависимость $\ln \sigma - 1/T$ становится линейной, что позволяет определить энергию активации по уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \rightarrow \ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{W}{RT} \rightarrow W = -\frac{d \ln(\sigma)}{d \frac{1}{T}} \cdot R$$

Следует отметить и схожесть изменения формы изотерм в одинаковых температурных и концентрационных интервалах для зависимостей удельной теплоёмкости и удельной проводимости, что указывает на общность структурных перестроек, влияющих на тепловые и электрические свойства стёкол. Так, рис. 2 b соответствует рис. 6 a, b и 7 a, b, рис. 3 b – рис. 6 c и 7 c, рис. 4 b – рис. 6 d, e, f и 7 d, e, f.

Совпадение областей локализации и формы изотерм отражает связь проводимости с молекулярной структурой и подвижностью. Для боратных стёкол с щелочными добавками это определяется способностью бора находиться в трёх- и четырёхкоординационном состоянии, что либо разрыхляет сетку и повышает подвижность, либо формирует сшивки, уменьшая её.

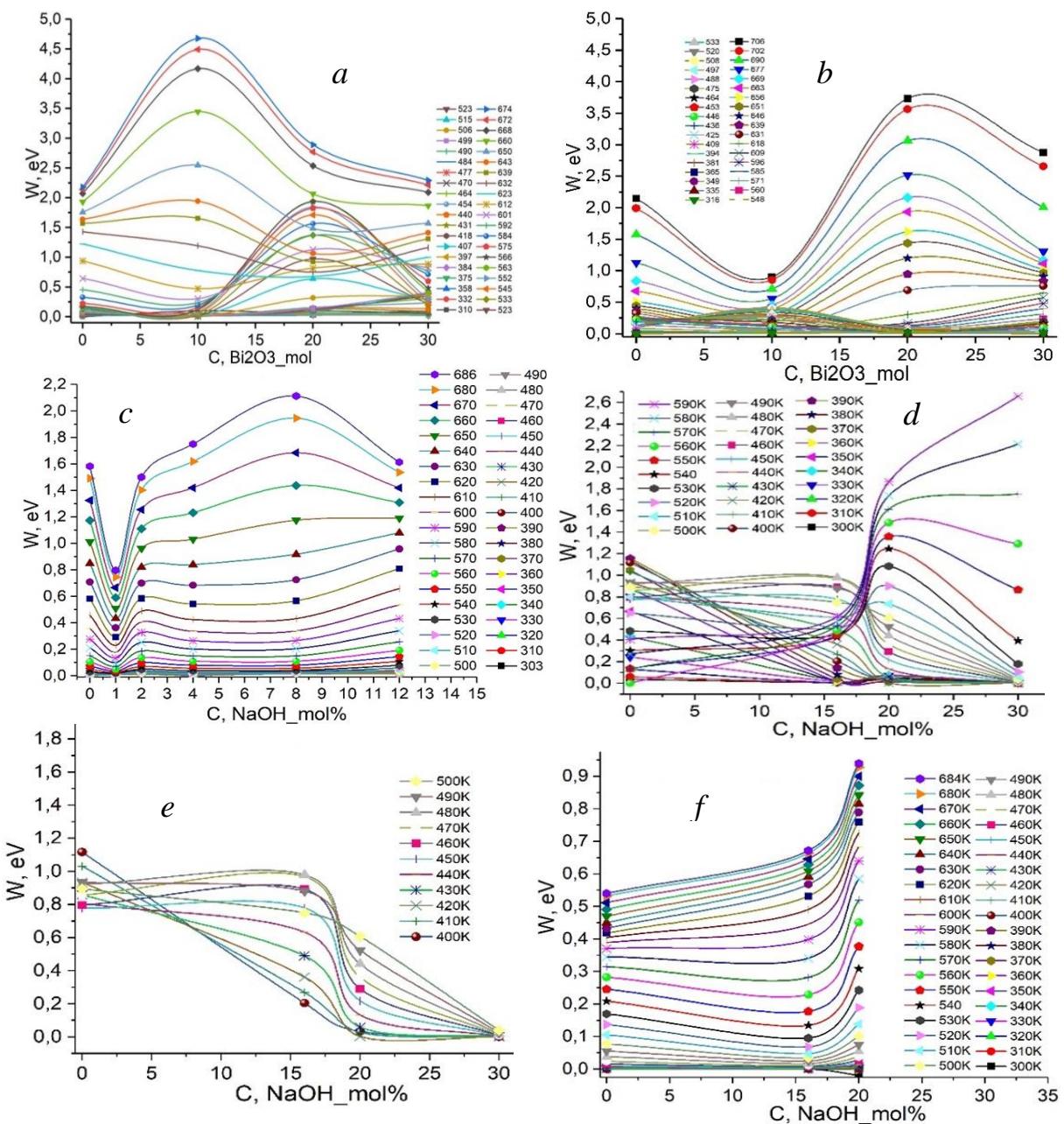


Рис. 7. Концентрационные зависимости энергии активации электропроводности стёкол: *a, b*- первый и второй нагревы состава $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; *c*- состав $\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_9+\beta\text{NaOH}$; *d, e, f*- состав $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9+\beta\text{NaOH}$; *d* - общий вид при первом нагреве; *e*- область 400-500К при первом нагреве; *f*-то же при повторном нагреве.

Изменения изотерм при повторном нагреве связаны с перестройкой структуры под действием тепла и электрического поля. В случае ионной проводимости поле стимулирует более глубокие изменения. Так, для стёкол на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ повтор-

ный нагрев вызывает перераспределение максимумов проводимости и энергии активации. Для образцов с кристаллической фазой ($\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$) сложный набор изотерм и энергий активации после первого нагрева упрощается и становится однородным, что связано с выведением ионов Na из нестабильных структур.

Концентрационные зависимости показывают две компоненты тока: низкотемпературную с низкой энергией активации и высокотемпературную с высокими значениями (до 3,5–4,5 эВ). Последние характерны для стёкол на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при высоких температурах.

Оптические характеристики стекол анализировались в диапазоне длин волн 194–1000 нм, охватывающем ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасную области спектра.

Коэффициент поглощения k_λ рассчитывали на основе закона Бугера–Ламберта–Бера с использованием экспериментально полученных значений интенсивности прошедшего и падающего света, а также толщины образцов по формуле

$$k_\lambda = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I(l)}.$$

Для каждой длины волны и каждого состава были определены соответствующие значения коэффициента поглощения.

На рис. 8 представлены зависимости коэффициента оптического поглощения образцов от длины волны при различных концентрациях Bi_2O_3 и NaOH . Анализ спектральных данных выявил неоднородность поглощения в исследуемом диапазоне. Как видно, для всех типов образцов в ультрафиолетовой области спектра (194–400 нм) наблюдается интенсивное поглощение с выраженными максимумами при 230 и 270 нм. Это указывает на высокую способность стёкол поглощать УФ-излучение, что может быть связано с электронными переходами в ионах стеклообразной матрицы, а также с присутствием структурных дефектов.

В ближнем инфракрасном диапазоне (800–1000 нм) для всех типов образцов наблюдается повышение коэффициента поглощения, формирующее широкие полосы с максимумами. У стекол типа I наибольшее значение ($\sim 0,24 \text{ мм}^{-1}$) достигается у образца 4, тогда как у остальных оно ниже ($0,08$ – $0,10 \text{ мм}^{-1}$). У образцов типа II зафиксировано

ступенчатое увеличение поглощения при длинах волн 756,6, 840, 855,8, 886,8 и 908,3 нм, что может быть связано с присутствием ионов Na^+ . Наиболее выраженные ступени при 756,6 и 908,3 нм отмечены у образцов с 1–8 мол.% NaOH . Для образцов типа III характерны ступенчатые повышения при 910 и 960 нм, вероятно, обусловленные колебательными переходами молекул воды или примесей в структуре стекла.

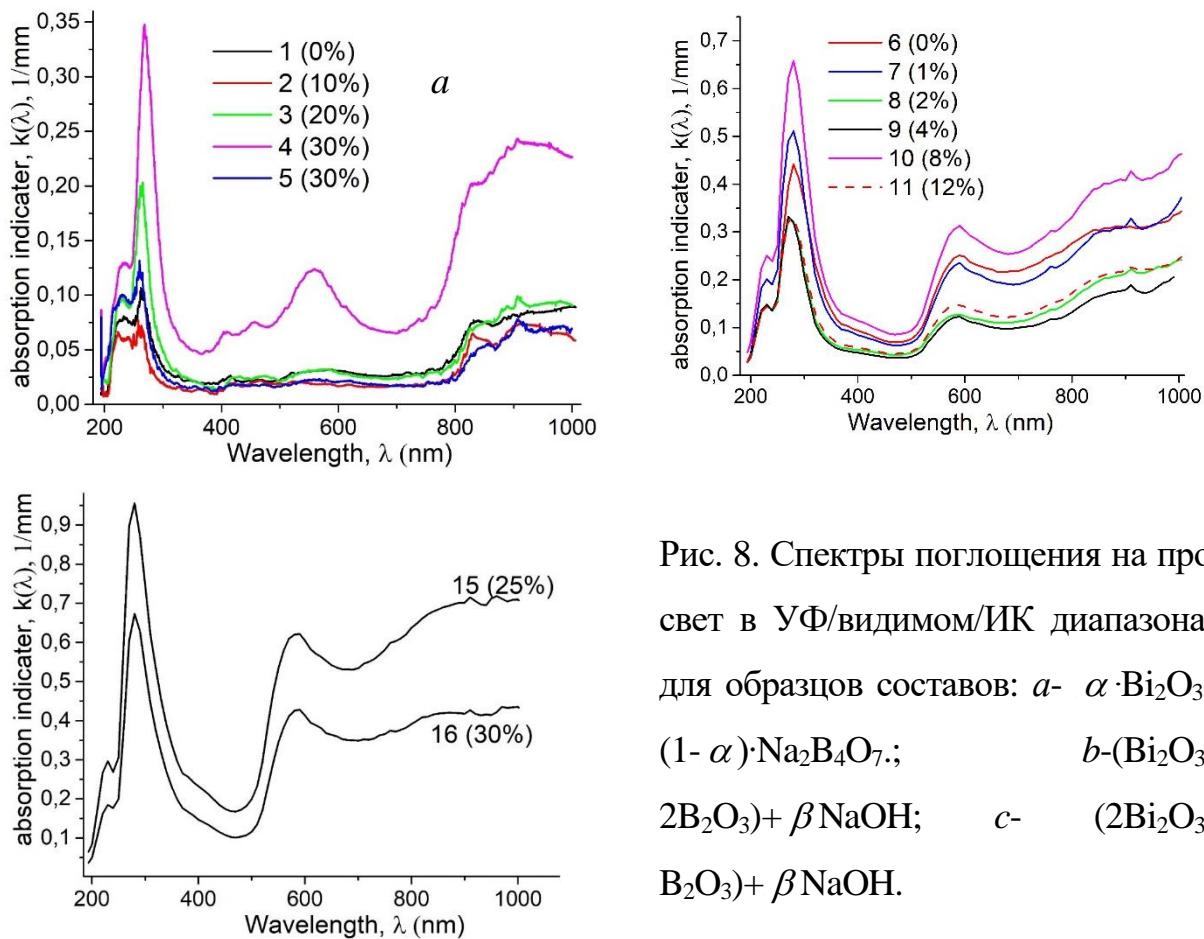


Рис. 8. Спектры поглощения на про- свет в УФ/видимом/ИК диапазонах для образцов составов: а- $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; б- $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$; в- $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$.

В видимом диапазоне (400–800 нм) образцы типа I демонстрируют низкий коэффициент поглощения ($\leq 0,03 \text{ mm}^{-1}$) в области 310–800 нм, что указывает на их высокую прозрачность. Для стекол типа II также характерно минимальное поглощение с минимумом при 470 нм. В диапазоне 500–700 нм (жёлтая область) поглощение возрастает, достигая максимума при 587 нм. Для образцов типа III аналогичный минимум фиксируется в синей области (~470 нм), а максимум — около 580 нм в жёлтой области спектра. Эти особенности могут быть связаны с примесями переходных металлов или дефектами структуры. Минимум поглощения в видимой области свидетельствует о высокой прозрачности стекла, тогда как ступенчатое повышение в крас-

ной и ИК-областях связано с влиянием ионов натрия, формирующих комплексы и изменяющих энергетическую структуру.

Анализ оптических свойств показывает значительное влияние технологического режима синтеза стёкол. Образцы, прошедшие длительную выдержку расплава и отжиг (включая образец 5), становятся прозрачными с низким поглощением в видимой области (~10%). В отличие от них, необработанный образец 4 характеризуется высоким поглощением (~30% в жёлто-зелёной области) и меньшей прозрачностью. Он также обладает наибольшей плотностью и микротвёрдостью, что связано с неоднородной структурой, сформировавшейся в условиях быстрой закалки и высокой вязкости расплава. Спектральные данные подтверждают это: в спектре образца 4 фиксируется дублет натрия (589 и 589.9 нм), почти не проявляющийся у образца 5, что указывает на ионную природу связей и неполное включение натрия в стеклосеть.

Исследование образцов с различным содержанием NaOH выявило влияние щелочной добавки на оптические свойства. Образец 9 (4 мол.% NaOH) показал минимальное поглощение в диапазоне 194–1006 нм, будучи самым прозрачным среди образцов типа II. Его высокая прозрачность может быть обусловлена более упорядоченной аморфной структурой, сформированной благодаря равномерному распределению NaOH, что снижает рассеяние света. Также ионы Na^+ влияют на спектральные особенности, особенно в красной и ИК-областях, где наблюдаются ступенчатые изменения поглощения. Несмотря на высокую прозрачность, образец 9 отличается рядом характеристик, выявленных при анализе аморфной фазы, теплоёмкости и электропроводности, что, вероятно, связано с его низким коэффициентом поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В рамках настоящей диссертационной работы разработаны физико-химические основы создания или синтеза образцов стёкол систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, проведено комплексное исследование процессов их стеклообразования и ряда других физических свойств. Определены предельные концентрации наполнителей Bi_2O_3 и NaOH , при которых образуются наиболее прозрачные аморфные стёкла.

2. Проведено исследование фазовых превращений, включая стеклование, кристаллизацию, плавление и потерю массы в указанных системах. Установлена связь между фазовым составом и содержанием оксида висмута и гидроксида натрия, определены соотношения аморфной и кристаллической фаз.

3. Установлено, что увеличение содержания Bi_2O_3 в стеклах типа I повышает плотность и показатель преломления, снижая при этом микротвёрдость, тогда как добавление NaOH в стекла типов II и III снижает все эти параметры за счёт дестабилизации структуры и разрушения кристаллической фазы. Влияние оксида бора B_2O_3 на показатель преломления оказалось незначительным по сравнению с оксидом висмута Bi_2O_3 .

4. Показано, что введение Bi_2O_3 снижает температуру стеклования и повышает структурную подвижность, тогда как добавка NaOH в стекла II и III типов слабо влияет на их тепловые свойства. Установлено, что молекулярная подвижность контролируется кластерным механизмом, сохраняющимся до температуры плавления и определяющим высокую вязкость и длительные времена релаксации.

5. Установлено, что электропроводимость стёкол систем $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ носит ионный характер с переносом заряда ионами Na^+ , что подтверждено элементным анализом поверхности. Изменение проводимости и энергии активации при первом и повторном нагревах связано с перегруппировкой структурных кластеров и активацией подвижных ионов.

6. Определены оптические свойства стекол: увеличение содержания Bi_2O_3 приводит к росту коэффициента поглощения. Показано влияние термообработки на оптическую однородность и механические характеристики: длительный отжиг повышает прозрачность, но снижает плотность и твёрдость, тогда как быстрая закалка оказывает противоположное действие.

7. Установлено, что тепловые, электрические и оптические свойства стёкол определяются общими молекулярными структурными особенностями.

Избранные публикации по теме диссертации

1. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г. Дифференциально-термический анализ бинарной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Доклады НАН РТаджикистана, 2015.-Т.58.- №12.- С.1096-1099.

2. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г, Холов А. Свойства стёкол на основе соединений Bi_2O_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ //Доклады НАН РТаджикистана, 2020.-Т.63.-№7-8.-С.488-493.

3. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Рентгенофазовый анализ стёкол $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)$ с различной концентрацией NaOH в формовочной смеси. // Доклады НАН Таджикистана, 2022.-Т.65.-№1-2.-С.69-74.

4. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Определение удельной теплоёмкости стёкол на основе боратов висмута // Известия НАН Таджикистана, 2022.- №4.- С.77-83.

5. **Кучакшоев Д.С.** Влияние NaOH на удельную теплоёмкость стёкол системы $\text{B}_2\text{O}_3 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры // Политехнический вестник. Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиции, 2022.-№3(59).-С.32-35.

6. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Измерение удельной теплоёмкости стёкол на основе $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Bi}_2\text{O}_3$ в широком интервале температур // Вестник Южноуральского госуниверситета. Серия «Математика. Механика. Физика», 2023.- Т.15.-№3.-С.89-96. DOI: 10.14529/mmp230310.

7. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость удельной теплоёмкости стёкол, полученных на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{Bi}_2\text{O}_3$ // Сибирский физи-

ческий журнал, 2023.-Т.18.-№3.-С.63-72. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-3-61-70.

8. **Kuchakshoev D.S.**, A.G. Dzhabarov, A. Kholov. Temperature dependence of the specific heat of borate bismuth glasses with the addition of sodium // Glass Physics and Chemistry, 2024.-V.50.-No. 4.-PP.390-397. DOI: 10.1134/S1087659623600783.

9. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А., Мавлонов Х. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел в режиме охлаждения // Матер. междунар. науч.-практ. конф. «Современные проблемы физики, техники и технологии полупроводников». Худжанд, 2021.-С.126-128.

10. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Измерение удельной теплоёмкости стёкол на основе бората висмута в широком интервале температур // Матер. V междунар. науч.-практ. конф. «Наука и технология». Алматы, 2022.-С.117-122. DOI 10.24412/2709-1201-2022-26-117-122.

11. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость удельной теплоёмкости боратвисмутовых стёкол с добавлением натрия // Матер. VIII междунар. конф. «Современные проблемы физики». Душанбе, 2022.-С.116-120.

12. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Измерение удельной теплоёмкости стёкол состава $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры //Мат. междунар. науч. конф. «Современные проблемы физики конденсированного состояния». Душанбе, 2023.-С.121-125.

13. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость электропроводности стёкол системы $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Матер. IX междунар. конф. «Современные проблемы физики». Душанбе, 2024.-С.172-178.

14. **Кучакшоев Д.С.**, Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость электропроводности стёкол типа $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ // Мат. междунар. науч. конф. «Физические и технические науки в пространстве СНГ: проблемы и перспективы развития». Душанбе, 2024.-С.132-139.