

**ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.У.УМАРОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ТАДЖИКИСТАНА**

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

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат
химических наук, старший
научный сотрудник Холов А.

Душанбе - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Общая характеристика стеклообразных и кристаллических материалов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$	10
1.1.1. Особенности стеклообразования в системе $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$	10
1.1.2. Закономерности кристаллизации в системе $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$	19
1.1.3. Стеклообразование и процессы кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-$ $\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$	24
1.2. Физико-механические характеристики	26
1.3. Оптические свойства и спектральные характеристики	28
1.4. Электрические свойства и проводящие характеристики	32
1.5. Теплофизические параметры и термическая устойчивость	34
Выводы по главе 1	37
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	38
2.1. Методика синтеза, получение и подготовка образцов стёкол.....	38
2.2. Методы экспериментального исследования	44
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	44
2.2.2. Дифференциально-термический анализ	51
2.2.3. Измерение плотности	56
2.2.4. Показатель преломления	56
2.2.5. Микротвердость.....	58
2.2.6. Спектроскопические исследования	62
2.2.7. Измерение теплоёмкости	64
2.2.8. Электрические измерения (проводимость на постоянном токе).....	66
2.2.9. Сканирующая электронная микроскопия	67
Выводы по главе 2	77

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ВИСМУТА И НАТРИЕВЫХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛЛОВ	79
3.1. Влияние оксида висмута и натриевых добавок на плотность стёкол ..	79
3.2. Влияние оксида висмута и натриевых добавок на микротвердость стёкол	81
Выводы по главе III	83
ГЛАВА IV. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЁКОЛ СИСТЕМ $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$	84
4.1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости стеклообразных образцов	84
4.1.1. Удельная теплоёмкость стёкол состава $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	87
4.1.2. Удельная теплоёмкость стёкол состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$	90
4.1.3. Удельная теплоёмкость стёкол состава $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$	92
4.2. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразных образцов при постоянном токе.....	99
4.3. Оптические характеристики стёкол	107
4.3.1. Коэффициент поглощения стёкол состава $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$..	108
4.3.2. Коэффициент поглощения стёкол состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$..	111
4.3.3. Коэффициент поглощения стёкол состава $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$..	115
4.3.4. Показатель преломления стеклообразных образцов	117
Выводы по главе IV	119
Общие выводы	121
Благодарности.....	122
Список использованной литературы	123

ВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 выраженными нелинейно-оптическими свойствами. После открытия значительных нелинейно-оптических эффектов в кристалле BiV_3O_6 исследования по синтезу, новых стеклообразных и кристаллических материалов на основе систем $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--Bi}_2\text{O}_3$ 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 $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ 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 $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при различных содержаниях Bi_2O_3 и NaOH ;

-определение состава, структуры, степени аморфности, температур стеклования и плавления образцов с использованием дифференциально-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 $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$;

-**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 $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$;

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

-закономерности влияния соотношений Vi_2O_3 и NaOH на плотность, микротвёрдость и показатель преломления стёкол систем $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$;

-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 рисунков, 11 таблиц и 170 источника.

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

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТЕКЛООБРАЗНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$

1.1.1. Особенности стеклообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$

Оксидные стекла, в том числе оксид бора, относятся к широкому классу стёкол и относятся к числу наиболее эффективных стеклообразователей [1]. Однако самопроизвольное стеклование V_2O_5 при атмосферном давлении практически не осуществимо [2]. Известно, что оксид бора V_2O_5 , так называемый сесквиоксид, в аморфной или кристаллической форме является диэлектриком [3]. Аморфный оксид бора обладает высокой твёрдостью (около 4 по Моосу), имеет слоистую структуру с межслойным расстоянием $\sim 0,185$ нм. Атомы бора расположены внутри равносторонних треугольников VO_3 [3–6], а боратные стекла характеризуются цепочечным строением [7–9].

Чистый стеклообразный V_2O_5 имеет структуру, состоящую из плоских треугольников $(\text{VO}_3)^{3-}$ [8, 10]. Расстояние между атомами В–О составляет 13,7 нм, а угол между О – В – О составляет 120° (рис. 1.1).

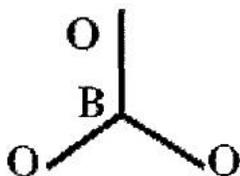


Рис.1.1. Треугольник $(\text{VO}_3)^{3-}$ [8].

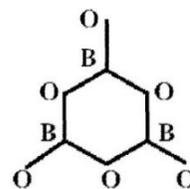


Рис. 1.2. Бороксольное кольцо $(\text{VO}_3)_3$ [8].

Согласно [2], структура стеклообразного V_2O_5 представляет собой неупорядоченную пространственную сеть из треугольников $(\text{VO}_3)^{3-}$ или искаженных тетраэдров (VO_4) . Исследованиями методами ядерного магнитного резонанса [8, 11–14], квадрупольного магнитного резонанса [15, 16], спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [13, 15] и рассеивания

нейтронов [17–19] было установлено, что в структуре стекла формируются шестиатомные гексагональные бороксольные кольца $(\text{BO}_3)_3$, состоящие из трех атомов бора (В) и трёх атомов кислорода (О) (рис. 1.2). В различных соединениях многократные триборатные группы, отличающиеся высокой жёсткостью, практически не изменяют свою структуру даже при изменении температуры, сохраняя стабильную форму [20]. Как отмечается в работе [14], для закаленных стёкол соотношение между (BO_3) и (BO_4) определяется не только составом, но и температурой синтеза. С повышением температуры в расплаве боратных соединений более устойчивыми становятся треугольники $(\text{BO}_3)^{3-}$.

Кристаллизация стеклообразного оксида бора затруднена, что, вероятно, связано с аномально высоким отношением энергии связи в стекле к температуре его плавления [2]. В работе [2] указано, что для получения кристаллического оксида бора его необходимо нагревать при температуре 225 – 250 °С в течение нескольких дней в неплотно закрытом сосуде.

Особенностью соединений, содержащих триборатные группы, является их высокая жесткость. Однако при соединении боро-кислородных групп через вершины формируются более крупные полианионы, которые в местах соединения теряют жесткость. Это, в свою очередь, приводит к особенно высокой вязкости кристаллических соединений бора и борсодержащих стёкол [20].

Более подробно структура боратных стёкол рассмотрена в работах [21–23]. В частности, в [21] подчёркивается, что свойства боратных стёкол отличаются от свойств чистого стеклообразного оксида бора и зависят от катиона-модификатора. Для щелочноборатных стёкол с увеличением содержания щелочных оксидов прочность стеклянной структуры возрастает, а вязкость, температура размягчения, плотность и показатель преломления существенно увеличиваются [7].

В работе [9] представлены концентрационные зависимости температур равной кинематической вязкости для системы $(1-\alpha)\cdot\text{B}_2\text{O}_3 + \alpha\cdot\text{Na}_2\text{O}$ по данным нескольких авторов (рис. 1.3 *a*). На основе этих данных построены графики зависимости $\ln(\eta)$ от температуры (рис. 1.3 *b*), а также концентрационные зависимости логарифма вязкости стёкол $(1-\alpha)\cdot\text{B}_2\text{O}_3 + \alpha\cdot\text{Na}_2\text{O}$ при различных температурах (рис. 1.3 *c*).

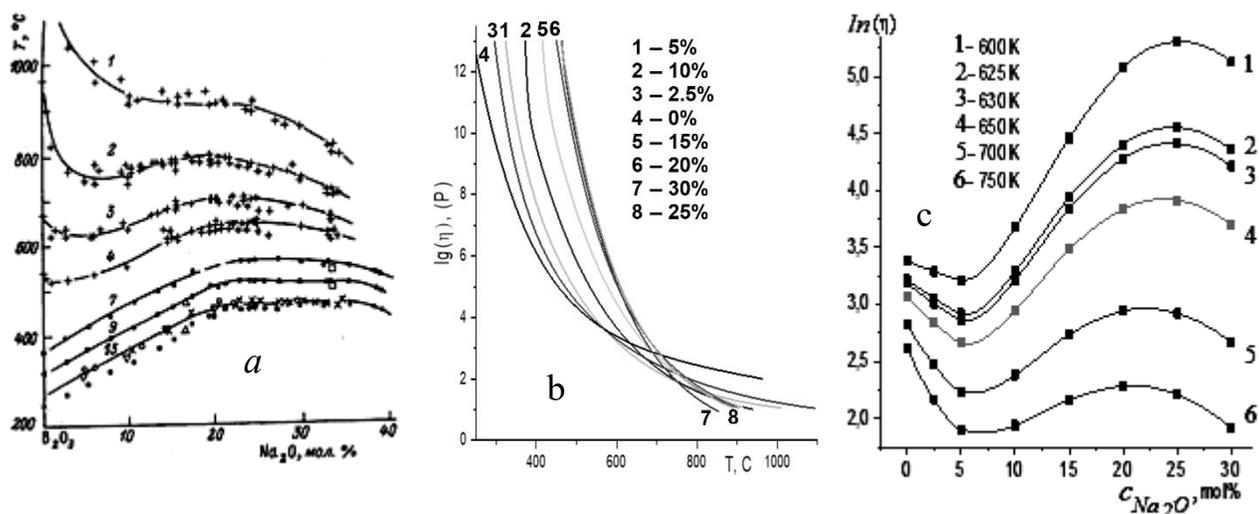
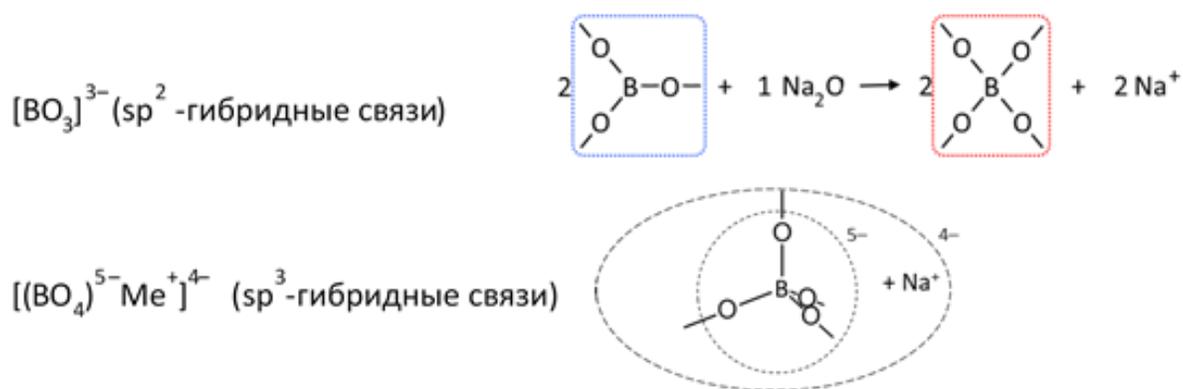


Рис. 1.3. Концентрационная зависимость температуры равного логарифма вязкости боратного стекла: *a* – содержащего оксид натрия, заимствована из работы [9]; *b* – температурная зависимость логарифма вязкости боратного стекла; *c* – концентрационная зависимость логарифма вязкости, рассчитанные по обобщенным кривым рисунка *a* и *b*.

Как видно из графика на рис. 1.3 *c*, в зависимостях вязкости расплава от концентрации Na₂O наблюдаются выраженные минимумы вязкости B₂O₃ в области концентраций ~5%. Далее, по мере увеличения Na₂O вязкость возрастает, а при концентрации 25-30% начинается её снижение. Такое поведение объясняется возможностью образования соединений бора в четверной координации в результате взаимодействия молекулярных структур, формируемых оксидом бора и оксидом натрия [9] по схеме



С изменением содержания щелочного модификатора в боратном стекле могут происходить процессы обрыва молекулярных сеток с образованием связей как в третьей (разрыхление структуры – вязкость уменьшается), так и в четвертой координации (образование сшивок соседних слоев – вязкость увеличивается).

Формирование бора в четвертной координации имеет концентрационную зависимость с максимумом при содержании Na_2O около 30%. Этот процесс способствует образованию межмолекулярных связей (сшивке) между соседними слоями. С увеличением концентрации Na_2O вероятность сшивки возрастает, тогда как при малых концентрациях преобладает разрыхляющий (дестабилизирующий) эффект.

Стеклообразование зависит от молекулярной массы и межатомных расстояний: чем выше молекулярная масса оксидов и больше межатомные расстояния, тем сильнее бораты склонны к стеклообразованию. Температура стеклования боратных стекол T_g лежит в интервале 450 – 600 °С.

Стеклообразный оксид бора можно легко получить из ортоборной кислоты, плавящейся при температуре 176°С [2]. Было установлено, что при длительном нагревании вода постепенно удаляется из расплава, однако полное обезвоживание от неё затруднено. Авторы [2] экспериментально показали, что практически полностью обезвоженный оксид бора можно получить при длительном нагревании под давлением 1 *Torr* сначала в платиновом, а затем в графитовом тигле.

Оксид висмута (Bi_2O_3) является единственно устойчивым при нагревании на воздухе [3]. В зависимости от условий термической обработки могут образовываться четыре оксида висмута: BiO , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 [24]. Существует четыре модификации Bi_2O_3 : две стабильные (α и δ) и две метастабильных (β и γ). Полиморфные превращения Bi_2O_3 сопровождаются выделением или поглощением кислорода и зависят от парциального давления O_2 . Моноклинная α -фаза стабильна при комнатной температуре и характеризуется полной занятостью узлов кислородной подрешетки. При нагревании α -фаза теряет кислород и при $\sim 727^\circ\text{C}$ до плавления (824°C) переходит в δ -фазу. При охлаждении δ -фаза превращается в метастабильные β - и γ -фазы при 650 и 639°C соответственно. При дальнейшем понижении температуры (620 - 605°C) эти формы снова превращаются в δ -фазу [3, 25–28].

Материалы на основе Bi_2O_3 обладают высоким показателем преломления и широкой областью прозрачности в видимом и инфракрасном диапазонах, что делает их перспективными для применения в нелинейной оптике [29–32], в том числе в качестве активной среды для твердотельных лазеров [33].

Стекла, легированные редкоземельными элементами, обладают люминесцентными свойствами [22, 34]. Согласно [34], получение кристаллов и стёкол в системе Bi_2O_3 – V_2O_3 невозможно без предварительного изучения фазовых равновесий. Эти исследования позволили выявить наличие стабильных [35] и метастабильных [36, 37] фаз. Также было установлено влияние состояния расплава и условий термообработки на формирование метастабильных состояний в системе Bi_2O_3 – V_2O_3 , а также влияние скорости охлаждения и состава расплава на свойства висмут-боратных стекол.

Согласно [37], при низких скоростях охлаждения (5 – 10 град/мин) стеклование в системе наблюдается при содержании V_2O_3 более 50 мол.%. При меньших концентрациях стеклообразование возможно при увеличении скорости охлаждения. Как указано в работе [38], в этом случае Bi_2O_3 участвует как

стеклообразующий компонент, способствующий стабилизации аморфной сетки стекла. Согласно [39], стекло может образовываться и при содержании $V_2O_3 < 50$ мол.%, что объясняется включением Vi в микроанионную стеклосетку с образованием связей $V-O-Vi$. Из [34] следует, что область формирования однородных стекол ограничена метастабильной областью ликвации со стороны V_2O_3 . При температурах выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$ стеклообразование возможно при содержании V_2O_3 до 80 мол.%.

Метастабильная ликвация, то есть расслоение при температурах ниже температуры стабильного ликвидуса, обусловлена тем, что при кристаллизации стекла состава $1Vi_2O_3:3V_2O_3$ при температуре ниже $690\text{ }^\circ\text{C}$ образуется смесь стабильных соединений $Vi_3V_5O_{12}$ и $Vi_2V_8O_{15}$. Для синтеза соединения ViV_3O_6 требуется повышение температуры [40]. Наличие таких областей метастабильной ликвации характерно для многих боратных систем [41]. Некоторые исследователи связывают процесс расслоения в боратных и силикатных расплавах с их структурными особенностями: различные катионы стремятся создать вокруг себя индивидуальное кислородное окружение [42, 43].

В [44] же образование смеси $Vi_3V_5O_{12}$ и $Vi_2V_8O_{15}$ объясняется существованием «метастабильной эвтектики» между этими соединениями при температуре около $680\text{ }^\circ\text{C}$, а её гипотетический состав близок к стехиометрии ViV_3O_6 . Это предположение не подтверждено убедительными экспериментальными данными: в исследовании не использовались методы ДТА и другие термические методы анализа, а выводы были сделаны исключительно на основе рентгенофазового анализа кристаллизованных образцов [22].

Авторы [34] при синтезе стекла в системе $Vi_2O_3-V_2O_3$ уделили особое внимание влиянию скорости охлаждения. Было показано, что при выливании расплава на металлическую пластину наблюдается кристаллизация, в то время как часть того же расплава, охлаждавшаяся в тигле на воздухе, стеклуется. Это объясняется тем, что нижняя часть образца на пластине охлаждается быстрее.

Возникающие температурные градиенты, направленные преимущественно вниз, вызывают флуктуации концентрации и плотности, способствуя интенсивному зародышеобразованию. Такое поведение характерно для процессов, протекающих вдали от равновесия фаз, при этом возможно формирование структурной упорядоченности. При охлаждении в самом тигле подобные температурные градиенты не возникают [34, 45].

О зависимости температуры стеклования от времени выдержки в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ сообщается в [38, 46]. С увеличением времени выдержки расплава при 1123 К наблюдается рост температуры стеклования (рис. 1.4, табл. 1.1).

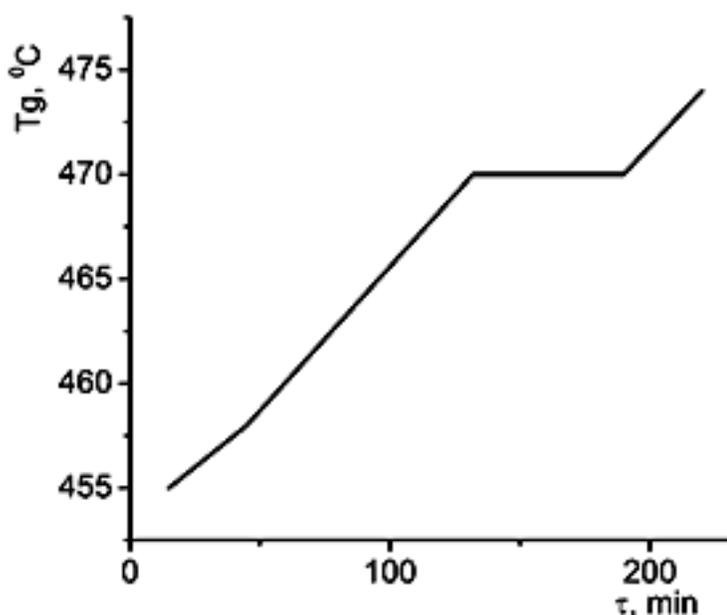


Рис. 1.4. Зависимость температуры стеклования от времени выдержки расплава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ [38].

Согласно [46], снижение концентрации Bi_2O_3 в стеклах системы приводит к уменьшению плотности и увеличению температуры стеклования. Анализ данных показывает, что содержание висмута в образцах остаётся неизменным, что исключает возможность испарения Bi_2O_3 как причины изменения свойств стёкол.

Если бы уменьшение плотности было связано с испарением B_2O_3 из расплава, это привело бы к постепенному увеличению доли висмута в системе и, как следствие, к росту плотности стекла. Однако, как показано в [46], такого эффекта не наблюдается – напротив, плотность стекла уменьшается с увеличением времени выдержки расплава (см. табл. 1.1). Из этого следует, что летучие компоненты не испаряются из расплава, а происходят медленные структурные перестройки в расплавах боратов висмута.

Таблица 1.1

Плотность кристаллических и стеклообразных соединений боратов висмута

Кристаллические соединения боратов висмута [38]			Свойства стекол в системе $Bi_2O_3 + 60$ мол.% B_2O_3 после различной выдержки расплава при 1123 К [46]		
Соединения	Сингония	Плотность, $г/см^3$	t, мин	Плотность, $г/см^3$	T_g , °С
$Bi_{24}B_2O_{39}$	cubic	9.189	15	5.837	455
$Bi_4B_2O_9$	monoclinic	8.184	45	5.647	458
$Bi_3B_5O_{12}$	orthorhombic	6.188	132	5.165	470
BiB_3O_6	monoclinic	5.033	190	5.051	470
α - $Bi_2B_8O_{15}$	monoclinic	4.150	220	4.970	474
β - $Bi_2B_8O_{15}$	triclinic	4.103			
β - $BiBO_3$	monoclinic	6.803			
β - BiB_3O_6	monoclinic	5.411			
γ - BiB_3O_6	monoclinic	6.177			
δ - BiB_3O_6	orthorhombic	6.378			
$Bi_3[B_6O_{13}(OH)]$	triclinic	6.021			
$Bi_3[B_4O_6(OH)_2]OH$	triclinic	3.761			
BiB_2O_4F	trigonal	6.196			

В работе [46] также отмечено, что время выдержки расплава влияет не только на плотность, но и на скорость звука, а также на температуру стеклования T_g . Кроме того, наблюдаются значительные различия в рентгенодифракционных

картинах. По мнению авторов, в процессе выдержки происходит трансформация бор-кислородных тетраэдров $[BO_4]$ в треугольные группы $[BO_{2/2}O^-]$, что сопровождается уменьшением доли мостиковых атомов кислорода и, как следствие, разупорядочением (разрыхлением) стеклянной структуры.

Все вышеупомянутые данные по плотности кристаллических и стеклообразных соединений боратов висмута приведены в табл. 1.1 ([38, 46]).

Также известно, что оксид бора и бораты хорошо растворимы в воде, однако добавление оксида висмута существенно снижает их растворимость [34]. Температуры плавления (T_m), кристаллизации (T_c) и стеклования (T_g) могут быть определены методом дифференциального термического анализа (ДТА) [47], а термическую устойчивость (ΔT) и способность к стеклообразованию (k) можно оценить с использованием соответствующих расчетных формул [34, 48, 49]:

$$\Delta T = T_c - T_g, \quad k = (T_c - T_g)/(T_m - T_c).$$

В работах [29, 34, 50, 51] изучены процессы кристаллизации стекол и представлена концентрационная зависимость температур стеклования и кристаллизации в системе Bi_2O_3 – B_2O_3 . Эти параметры являются важными характеристиками, определяющими устойчивость стекла к кристаллизации, которая количественно выражается разностью между T_c и T_g . В работе [34] при нагревании стеклообразного материала системы Bi_2O_3 – B_2O_3 получена термограмма, на которой зафиксированы экзотермические эффекты, соответствующие процессам кристаллизации и эндотермические пики, связанные с температурами солидуса и ликвидуса на стабильной диаграмме состояния.

Дополнительно была получена термограмма для стекла состава $Bi_4B_2O_9$, на основе которой проведена оценка кажущейся энергии активации неизотермической кристаллизации по методу Такхора [52]. Согласно этому методу, зависимость температуры начала кристаллизации от скорости нагрева

описывается уравнением Аррениуса. Для ряда составов построены графики зависимости температуры кристаллизации от скорости нагрева, рассчитаны энергии активации, а также их зависимость от состава. Согласно данным [34], энергия активации увеличивается в зависимости от фазового состава материала, механизма кристаллизации, изменений структуры стекла и усиления прочности связей после его частичной кристаллизации. Эти выводы подтверждаются результатами ИК-спектроскопического анализа.

Как указано в [34], закалённые с высокой скоростью стекла обладают ярко выраженной окраской – от жёлтого до оранжевого и даже бурого оттенков, в то время как при медленном охлаждении того же расплава получаются бесцветные стекла.

1.1.2. Закономерности кристаллизации в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$

Система $\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ впервые была исследована в работе [35] методом твёрдфазного синтеза и на её основе была построена фазовая диаграмма состояния (рис. 1.5 а). В дальнейшем эта система и соответствующая диаграмма были уточнены в работах [53, 54]. В частности, в [53] система изучалась в области концентраций 0–20 мол.% V_2O_3 . В работе [37] исследование проводилось методом охлаждения расплава.

Особенности выращивания кристаллов из борсодержащих растворов–расплавов были проанализированы в [55, 56]. Метастабильная фазовая диаграмма системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ была построена в работе [37], соответствующие данные приведены на рис. 1.5 б. Из диаграмм видно, что в области концентраций 30–55 мол.% V_2O_3 образуются две фазы: $\text{V}_5\text{V}_3\text{O}_{12}$ (5:3) и VVO_3 (1:1). Об их формировании при охлаждении перегретого расплава также сообщается в работах [57–61, 37]. Фаза VVO_3 при температуре 310–290 °С претерпевает полиморфное превращение, а при 620 °С плавится конгруэнтно.

основу структуры, образующую каркас. Это соединение плавится инконгруэнтно при температуре 632 °С [35] и разлагается на Vi_2O_3 и расплав. Получают это соединение методами выращивания из раствора в расплаве [66, 67] и твердофазного синтеза. Получение монокристаллов $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ из раствора в расплаве имеет особенность [67]: ветвь кристаллизации ограничена узким интервалом концентрации оксида бора (14-18 мол.%) и температурным интервалом 622-628 К.

Уточнение фазовых концентрационных отношений в области 0–20 мол.% V_2O_3 показало, что соединение со структурой силленита имеет состав $12\text{Vi}_2\text{O}_3:1\text{V}_2\text{O}_3$ в данной системе [68, 53]. При попытке получения соединения с составом 25:1 при температурах 893–913 К или при кристаллизации из расплава, независимо от времени отжига, всегда обнаруживалась двухфазная смесь $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3 + \text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$.

В работе [65] методом выращивания из раствора были получены монокристаллы состава $\text{Vi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ с размерами более 1 см³ в направлениях [100], [110] и [111] и исследована их структура методом рентгеновской дифракции.

Соединение $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ относится к моноклинной сингонии ($P2_1/c$) и плавится конгруэнтно при температуре 675 °С [35, 69]. Каркас из полиэдров ViO_6 и ViO_7 составляет основу структуры этого соединения, между которыми располагаются треугольники VO_3 . Однако часть атомов кислорода не входит в состав этих треугольников, поэтому соединение следует считать оксоборатом с формулой $\text{Vi}_4\text{O}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Структура монокристаллов $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ была исследована при температурах 293, 473 и 723 К [70]. Отмечено, что изолированное расположение треугольников VO_3 указывает на островной характер борных фрагментов, а объединение Vi-O полиэдров образует каркасную структуру. При изменении температуры в диапазоне 293–723 К средние длины связей Vi-O изменяются менее чем на 0,01 Å. Согласно данным [37], в области 0-25 мол.% V_2O_3 образуются метастабильные твердые растворы на основе δ - и β - модификаций

Bi_2O_3 . Однако независимо от скорости охлаждения и степени перегрева расплава всегда формируются стабильные фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$.

Соединение $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ относится к ромбической сингонии (P_{mma}) [71]. Основу структуры этого соединения составляют пентаборатные группы $(\text{B}_5\text{O}_{11})^{7-}$. В этой структуре атомы висмута координированы шестью и семью атомами кислорода, один из которых не входит в борокислородные полиэдры. Соединение $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ плавится конгруэнтно при $722\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

Изучение условий кристаллизации в системе $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}\text{-V}_2\text{O}_3$ подробно описано в [72]. Там же отмечено, что составы с концентрацией оксида бора (V_2O_3) не менее 50 мол.% легко стеклуются при различных скоростях охлаждения. Выращивание монокристаллов с такими свойствами является одной из важных технологических задач (об этом упоминается и в работе [67]). В [73] сообщается о выращивании монокристаллов $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ методом Чохральского, но информация о технологических параметрах роста кристаллов отсутствует.

Соединение $\text{Bi}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ (BiV_3O_6) имеет три полиморфные модификации [74]. α -модификация ($\alpha\text{-BiV}_3\text{O}_6$) стабильна и обладает выраженными нелинейно-оптическими свойствами. β - и γ -модификации были получены гидротермальным методом. Очень много работ [13, 50, 67, 75-83] посвящено получению кристаллов BiV_3O_6 и исследованию их свойств.

Соединение $\alpha\text{-BiV}_3\text{O}_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии ($C2$) [84], основу структуры которой составляют борокислородные слои. Эти слои состоят из восьми цепочек, в которых чередуются группы VO_3 и VO_4 . $\alpha\text{-BiV}_3\text{O}_6$ плавится конгруэнтно при $708\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

Соединение $\beta\text{-BiV}_3\text{O}_6$ относится к моноклинной сингонии ($P2_1/n$) [74]. Основу структуры составляют борокислородные слои, но здесь они образованы три боратными группами, которые состоят из двух тетраэдров и одного треугольника.

Соединение γ - BiV_3O_6 сходится с β - BiV_3O_6 по пространственной группе, однако их структуры различны [74]. Основу структуры этой модификации составляет каркас из тетраэдров VO_4 , в котором каждый тетраэдр соединяется с двумя другими тетраэдрами одной вершиной, т.е. на одном атоме кислорода соединяются три тетраэдра. На двух других вершинах этот тетраэдр соединяется с двумя другими тетраэдрами. В структуре могут выделяться каналы, в которых находятся атомы висмута. Согласно [74, 85], при повышении давления могут образовываться полиморфные модификации γ - и δ - BiV_3O_6 , которые не реализуются при нормальном давлении. Очень интересно, что при нормальном давлении отжиг α - BiV_3O_6 в присутствии δ - BiV_3O_6 приводит к полной перекристаллизации образца в δ - BiV_3O_6 в течение 6 суток [86].

Выращенный $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ [87-89] плавится конгруэнтно при $715\text{ }^\circ\text{C}$ [35]. По данным [89], кристаллы этого соединения были получены методом Чохральского из шихты стехиометрического состава без добавления растворителя. Порошок соединения, полученный твердофазным синтезом, загружали в платиновый тигель для обеспечения гомогенности расплава. Отмечено, что выращивание кристаллов $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ значительно сложнее, так как оно связано с высокой вязкостью расплава, склонностью к стеклообразованию и расслоению расплава. Кристаллы были получены при постоянной температуре без вытягивания. Это соединение существует в очень узкой области составов при $72,5$ - $77,5$ мол.% V_2O_3 и испытывает полиморфное превращение при температуре $696\text{ }^\circ\text{C}$ [57, 58]. $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ имеет две модификации, которые различаются следующим образом: α -модификация имеет моноклинную сингонию ($P2_1$) и является низкотемпературной, а β -модификация, наоборот, имеет триклинную сингонию ($P-1$) и является высокотемпературной. α - $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ и β - $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ расшифрованы и хорошо изучены в [89-91]. Основу структур обеих модификаций составляют борокислородные слои, которые при переходе не изменяются, а только

происходит изменение симметрии и ориентации слоев относительно друг друга. Между этими слоями располагаются атомы Vi.

Согласно [67], расплавы соединений $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$, ViV_3O_6 и $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ склонны к стеклообразованию за счет своей высокой вязкости, однако выращивание кристаллов ViV_3O_6 и $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ осложняется расслоением расплава, что отрицательно сказывается на качестве выращиваемых кристаллов.

1.1.3. Стеклообразование и процессы кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$

На основе исследования двойной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ было установлено наличие четырех соединений в данной системе: NaVO_2 , $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, NaV_3O_5 , $\text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$ (с температурами плавления 966, 742, 766 и 866 °С соответственно) [92]. Наличие других фаз (Na_3VO_3 , $\text{Na}_{10}\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{V}_6\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{17}$, NaV_3O_5 , $\text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, NaV_5O_8 , $\text{NaV}_9\text{O}_{14}$) в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ рассмотрено в работах [93-96]. В работе [96] была уточнена формула соединения $\text{Na}_4\text{V}_{10}\text{O}_{17}$, которая была изменена на $\text{Na}_3\text{V}_7\text{O}_{12}$.

Стекла на основе Vi_2O_3 обладают высокими значениями показателя преломления и широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, что делает их весьма перспективными для применения в нелинейной оптике. С этой целью исследовались системы $\text{M}_x\text{O}_y-\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Al}$) [60, 97-101].

При изучении фазовых равновесий в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ (0–70 мол.% Li_2O) не было установлено образование тройных соединений в этой системе [97]. Тройное соединение $\text{K}_6\text{Vi}(\text{VO}_3)_3$, плавящееся конгруэнтно при 770 °С, было описано в [99]. В работах [60, 64] сообщается об образовании нового тройного соединения $\text{CaVi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $\text{CaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Образование четырех кристаллических фаз

в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ приводится в работе [101]. В системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ также было обнаружено новое тройное соединение состава $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{V}_8\text{O}_{21}$ [98].

Однако в литературе нет данных о фазовых равновесиях в тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$. Лишь в работе [100] фазовые равновесия в этой системе исследовались с помощью рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве исходных реагентов использовались Bi_2O_3 , H_3BO_3 и Na_2CO_3 , однако новые тройные соединения в этой системе не были обнаружены. При исследовании системы в диапазоне концентраций 0–55 моль % Na_2O и различных временах синтеза были найдены лишь многофазные соединения: $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \alpha\text{-Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \beta\text{-NaVO}_2$, $\text{NaBiO}_2 + \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \text{X}$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta\text{-NaVO}_2$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \beta\text{-NaV}_3\text{O}_5$, $\text{Bi}_3\text{V}_9\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \beta\text{-NaVO}_2$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \beta\text{-NaV}_3\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, $\text{NaBiO}_2 + \alpha\text{-NaVO}_2 + \text{X}$, $\text{NaBiO}_2 + \alpha\text{-NaVO}_2 + \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15} + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39} + \beta\text{-NaVO}_2 + \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$, $\alpha\text{-NaVO}_2 + \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (или $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaVO}_2 + \text{NaBiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15} + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \beta\text{-NaV}_3\text{O}_9 + \alpha\text{-Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \gamma\text{-Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15} + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 + \alpha\text{-NaVO}_2 + \alpha\text{-Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15} + \text{Na}_2\text{V}_8\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_3$. На основе этих данных был построен треугольный изотермический участок в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ при температуре 600 °С.

Стекло может образовываться в системах V_2O_3 с оксидами щелочных металлов. Согласно [102], в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ обнаружены две области стеклообразования, которые образуются при концентрациях 0–8 % Na_2O и 66,5–71,5 мол.% Na_2O . Другая область стеклообразования в этой системе совпадает с областью существования легкоплавких составов в окрестности эвтектики $\text{NaVO}_2-\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_5$. Однако данных о стеклообразовании в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ в литературе не обнаружено.

1.2. Физико-механические характеристики

Синтез безводных соединений с борокислородными радикалами, содержащими $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$, был проведён в ряде работ [39, 55, 56]. Согласно [39], в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ стеклообразование происходит за счёт включения висмута в микроанионную сетку стекла при содержании V_2O_3 менее 50 мол.% с формированием связей B--O--Bi . Поскольку многие расплавы боратов висмута обладают высокой вязкостью и способностью к стеклообразованию, выращивание монокристаллов в данной системе затруднено [67].

Вязкость расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ измерялась методом низкочастотной вибрационной вискозиметрии [38, 103–105]. Установлена концентрационная зависимость вязкости: при увеличении содержания V_2O_3 до ~50 мол.% наблюдается плавный рост вязкости, за которым следует её резкое повышение (рис. 1.6) [38].

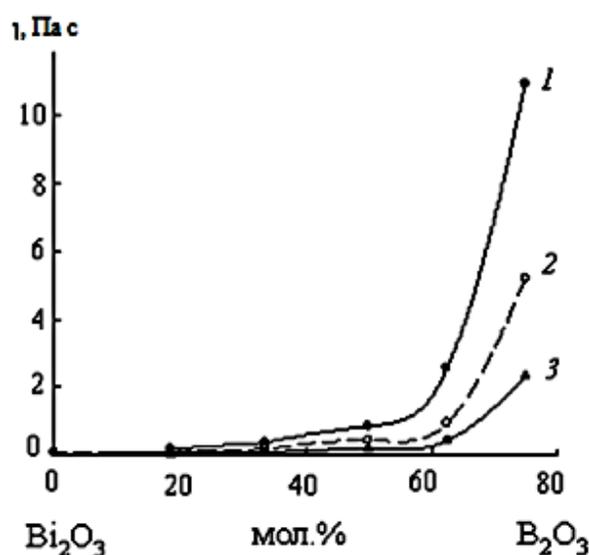


Рис. 1.6. Зависимость вязкости расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ от состава при температурах (К): 1-1000; 2-1100; 3-1273 [38].

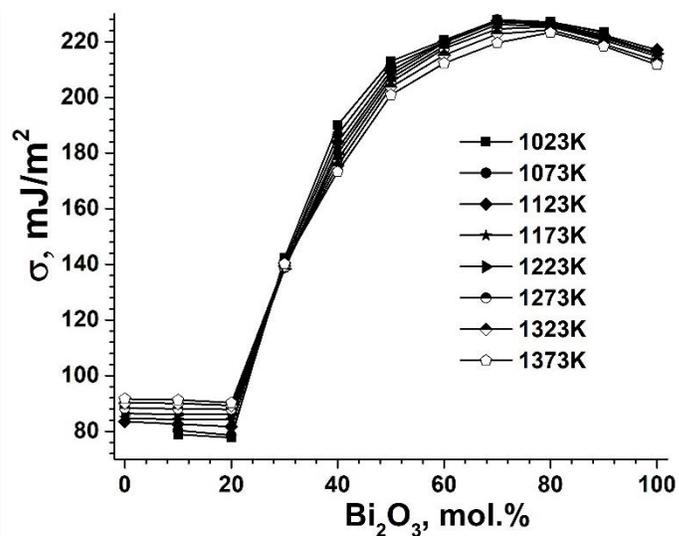


Рис. 1.7. Концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения расплавов системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ [4]

Это объясняется тем, что расплавленный оксид бора обладает крайне высокой вязкостью [1]. По данным [46], при высоких концентрациях Bi_2O_3 может выполнять роль сеткообразователя, образуя связи преимущественно с VO_3 -группами. Би-атомы участвуют в структурной перестройке расплава, снижая долю VO_4 -единиц, что подтверждается результатами [106].

В работе [106] также исследовано поверхностное натяжение расплавов Bi_2O_3 – V_2O_5 при различных температурах и концентрациях висмута (рис. 1.7). Установлено, что с ростом температуры коэффициент поверхностного натяжения увеличивается. При содержании 30 мол.% Bi_2O_3 его значение практически не зависит от температуры.

В [34] измерены плотности стекол различного состава в системе Bi_2O_3 – V_2O_5 . На основе полученных данных построены графики зависимости плотности, молярного объёма, избыточного молярного объёма и парциальных молярных объёмов от состава. Изменения этих характеристик связывают с переходом VO_4 в VO_3 , что подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии [29, 44]. Согласно [7], на плотность стекла существенно влияют молекулярная масса и координационное число модифицирующих элементов, тогда как ионный радиус оказывает меньшее влияние.

По данным [21, 107], введение щелочных оксидов укрепляет стеклянную сетку и повышает плотность стекол. Для щелочно-боратных стекол плотность варьирует от 1,9 до 4,35 г/см³ в зависимости от природы модификатора (от бериллия до свинца) и его концентрации. Добавление оксидов металлов увеличивает плотность стекла пропорционально их молекулярной массе.

Как правило, плотность кристаллической фазы превышает плотность стеклообразного материала того же состава. Однако в системе Bi_2O_3 – V_2O_5 для соединений BiV_3O_6 и $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ выявлены исключения. В работе [108] установлено, что плотность стеклообразного $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ на 7% выше, чем кристаллического (4,457 против 4,152 г/см³), а в случае BiV_3O_6 плотности стекла

и кристалла почти совпадают. Это объясняется наличием значительной доли четырёхкоординированного бора в стекле. При кристаллизации содержание BO_4 -групп снижается, что и обуславливает различие в плотности между стеклообразными и кристаллизованными образцами одного состава.

1.3. Оптические свойства и спектральные характеристики

Стёкла на основе Vi_2O_3 обладают высоким показателем преломления и широкой областью прозрачности в видимом и инфракрасном диапазонах, что делает их перспективными материалами для различных приложений в нелинейной оптике [109, 29, 110]. В свою очередь, системы на основе B_2O_3 характеризуются широкими областями стеклообразования [111], что позволяет варьировать состав и свойства получаемого материала в достаточно широких пределах.

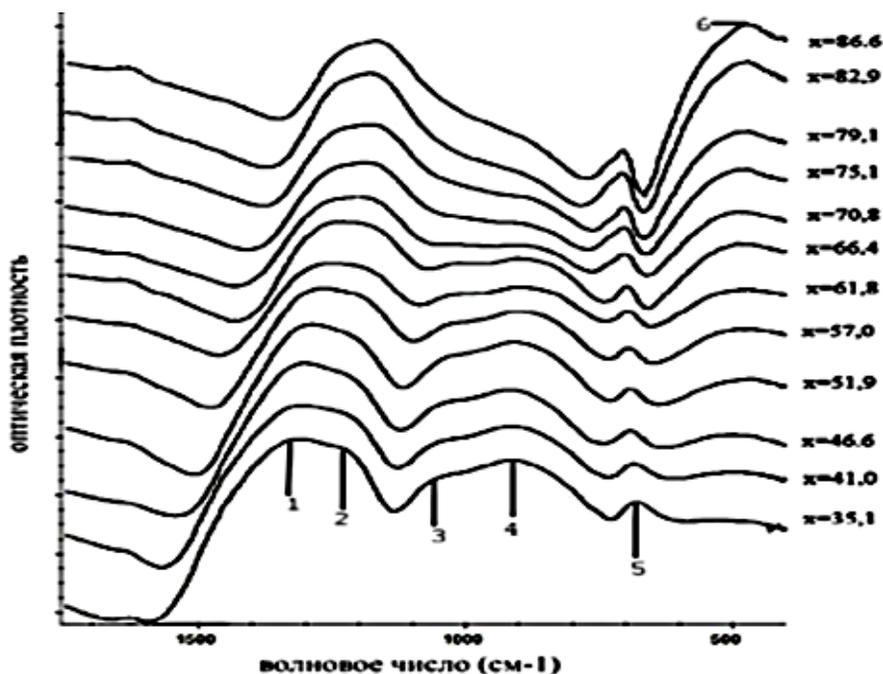


Рис. 1.8. ИК-спектры стекол системы $x\text{Vi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ [34].

Авторы работы [34] с помощью ИК-спектроскопии исследовали спектры стекол системы $\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 1.8). Было зафиксировано шесть областей поглощения:

1- (1220–1330 cm^{-1}); 2- (1160–1240 cm^{-1}); 3- (1020–1050 cm^{-1}); 4- (900–920 cm^{-1}); 5- (680–710 cm^{-1}); 6- (480 cm^{-1}).

С увеличением содержания оксида висмута наблюдается смещение полос 1 и 2 в низкочастотную область. Полосы 3 и 4 уменьшаются по интенсивности, но не смещаются. Полосы 5 и 6, напротив, увеличиваются по интенсивности, при этом полоса 5 смещается в высокочастотную область.

Авторы работы [34], анализируя изменения пиков 3, 4 и 5 (рис. 1.8), соответствующих колебаниям тетраэдров VO_4 , пришли к выводу, что с увеличением содержания V_2O_5 интенсивность четвёртого пика уменьшается, а третий пик полностью исчезает. Рост интенсивности пятого пика свидетельствует об увеличении числа мостиковых связей вида $\text{V}^{\text{III}}-\text{O}-\text{V}^{\text{III}}$, а его смещение в высокочастотную область связано с возрастанием жёсткости этих связей. Смещение пиков 1 и 2 в низкочастотную область спектра может быть обусловлено снижением жёсткости связей $\text{V}^{\text{III}}-\text{O}-\text{V}^{\text{III}}$ и $\text{V}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Vi}$. Кроме того, наблюдаемые смещения полос указывают на изменение структуры боратной сетки вследствие разрушения борксольных колец. Согласно [67], в этой спектральной области могут также присутствовать компоненты, соответствующие колебаниям связи $\text{Vi}-\text{O}$ в пирамидах ViO_3 .

По данным [67], в области частот $\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах висмут-кислородных соединений доминируют колебания висмут-кислородных полиэдров. Группе $[\text{VO}_3]^{3-}$ соответствуют пять нормальных колебаний: симметричные растяжения $\nu_s \sim 850-960 \text{ cm}^{-1}$, деформационные $\gamma \sim 650-800 \text{ cm}^{-1}$, асимметричные растяжения $\nu_{\text{as}} \sim 1100-1450 \text{ cm}^{-1}$ и деформации $\delta \sim 500-600 \text{ cm}^{-1}$. Для тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$ характерны следующие частоты: $\nu_s \sim 740-890 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma \sim 400-600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}} \sim 1000-1150 \text{ cm}^{-1}$ и $\delta \sim 600 \text{ cm}^{-1}$.

Для уточнения интерпретации ИК-спектров стекол были также исследованы спектры кристаллических образцов, полученных путём отжига некоторых стекол при высоких температурах. С опорой на известные данные о структуре боратов висмута [50, 67, 70, 81, 83, 112] установлено, что в соединениях, образующихся в

системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при содержании 50–100 мол.% V_2O_3 ($\text{V}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$, $\text{V}_4\text{B}_2\text{O}_9$, V_2BO_3), атомы бора находятся в изолированных $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниках. Это позволяет говорить о корреляции координационного состояния бора в стеклах и соответствующих кристаллах.

Отличительной особенностью ИК-спектров стекол по сравнению с кристаллами системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ является наличие широкой полосы в области 850–900 см^{-1} независимо от состава, что свидетельствует о наличии тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$. В то же время в кристаллических образцах аналогичного пика не наблюдается, что указывает на отсутствие данных структурных единиц. Наличие $[\text{VO}_4]$ -групп в стеклах с высоким содержанием V_2O_3 может быть связано с присутствием свободных атомов кислорода, источником которых служат ОН-группы. Повторное расплавление стекол с их выдержкой при температуре 950 °С в течение 5 часов не привело к снижению концентрации гидроксильных групп.

Край пропускания стекол в видимой области определяется электронными переходами в висмут-кислородных полиэдрах, а в ИК-области – двухфононными возбуждениями бор-кислородных группировок. В зависимости от состава стекол область их пропускания охватывает спектральный диапазон 0,36–3,1 мкм [67].

Кристаллы $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ [113] и V_2BO_3 [114] являются перспективными материалами для нелинейной оптики. По данным [113], к достоинствам кристалла $\text{V}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ относятся широкий диапазон пропускания (0,286–2,7 мкм), низкие потери на длине волны 1,06 мкм и высокий порог оптического пробоя (4,7 ГВт/см² при 1,06 мкм, 35 пс). Использование этого кристалла позволяет повысить коэффициент усиления фемтосекундных импульсов. В [114] отмечено, что кристалл V_2BO_3 по значению эффективного нелинейного коэффициента ($d_{\text{эфф}}$) сопоставим с $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Среди боратов, не обладающих нелинейными оптическими свойствами, выделяется $\text{V}_4\text{B}_2\text{O}_9$ [115], который характеризуется высокими значениями показателя преломления и его дисперсией. Данные ИК-спектроскопии [116], комбинационного рассеяния (КР) [117] и ЯМР-спектроскопии [108, 118]

подтверждают наличие в стеклах системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ как бор-кислородных треугольников, так и тетраэдров.

По данным [119], край поглощения монокристалла $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ находится на уровне 290 нм, при этом при 460 нм наблюдается значительный сдвиг Стокса ($\sim 17\,000\text{ см}^{-1}$). Характерная для многих Vi-содержащих кристаллов голубая люминесценция с максимумом при 265 нм проявляется при температурах ниже 150 К [120]. В ИК-спектре монокристалла $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ в области $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ при 300 К регистрируется до 28 полос [121].

Авторы [73] экспериментально получили спектры КР монокристаллов $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ и проанализировали их колебательные возбуждения в области $20\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. При комнатной температуре удалось выделить 38 полос. Однако, как отмечено в [121], положения линий в КР- и ИК-спектрах этого соединения не совпадают. Согласно [73], в КР-спектре наблюдаются две узкие интенсивные линии при 66 и 147 см^{-1} , а также третья, более интенсивная, при 683 см^{-1} .

Благодаря высокой прозрачности монокристалла $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ в широком спектральном диапазоне и высокой лучевой прочности ($>1\text{ ГВт/см}^2$) данный материал рассматривается как перспективный для использования в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе явления вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Обнаружение в спектре КР этого соединения двух узких (с полушириной $\sim 1,5\text{--}2,0\text{ см}^{-1}$) интенсивных линий (коэффициент КР $\sim 10^7\text{ см}^{-1}\cdot\text{стер}^{-1}$) открывает возможности для создания новых ВКР-преобразователей на основе $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

Зависимость между показателем преломления стекла (n) и его плотностью (ρ) часто выражается следующими эмпирическими соотношениями:

$$\frac{n-1}{\rho} = c \text{ (формула Гладстона–Дейла) [7, 122];}$$

$$\frac{n^2-1}{(n+0,4)\rho} = c \text{ (формула Айхмана) [7];}$$

$$\frac{n^2-1}{\rho} = c \text{ (формула Ньютона-Друде) [7];}$$

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)\rho} = c \text{ (формула Лоренца-Лоренца) [7, 123],}$$

где c -постоянная. Наиболее часто применяется формула Лоренца–Лоренца. Согласно [7], значения показателя преломления n_D для боратных стёкол находятся в интервале от 1,5 до 1,75.

1.4. Электрические свойства и проводящие характеристики

При нормальных условиях стекло является хорошим диэлектриком, однако даже в диэлектриках наблюдается некоторая электропроводность. В работе [38] был проведён эксперимент по исследованию зависимости электропроводности от концентрации компонентов в расплаве системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1.9). Поскольку при содержании более 75 мол.% B_2O_3 в расплаве происходит его расслоение [35], измерения электропроводности в этой области не проводились. Как видно из рис. 1.9, с уменьшением содержания B_2O_3 в расплаве электропроводность возрастает. Данные об электропроводности стеклообразных соединений системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ приведены в работах [124–127].

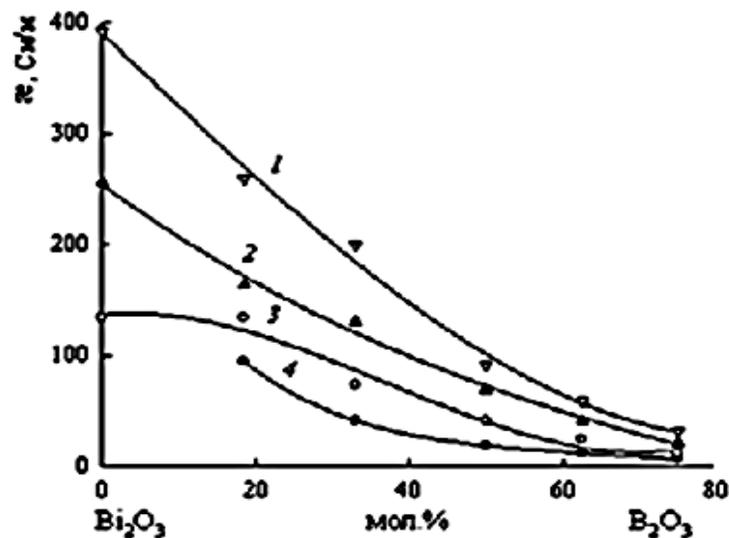


Рис. 1.9. Зависимость электропроводности от концентрации компонентов в расплавах системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ при: 1-1000 К; 2-1100 К; 3-1200 К.

Сопоставляя значения электропроводности (рис. 1.9) и вязкости расплава (рис. 1.6) данной системы, можно заключить, что с увеличением вязкости электропроводность уменьшается, что обусловлено ростом концентрации V_2O_3 в расплаве [38]. Отмечено, что энергия активации, определённая по данным о вязкости (E_η), превышает энергию активации, вычисленную по данным об электропроводности (E_σ), т.е. отношение $n = \frac{E_\eta}{E_\sigma} > 1$. Для чистого V_2O_3 , наоборот, наблюдается обратное соотношение ($n < 1$), однако при содержании 18,5 мол.% V_2O_3 в расплаве происходит переход к состоянию, при котором $n > 1$. Согласно данным [128], это связано с увеличением доли ионной проводимости при повышении концентрации V_2O_3 в расплаве.

Поскольку оксид бора является хорошим стеклообразователем, его структура и физико-химические свойства в жидком состоянии достаточно хорошо изучены [129, 104, 1, 130, 131, 132–134]. В то же время, для жидкого V_2O_3 такие сведения крайне ограничены [66, 135].

Согласно данным [136], на основании измерений электропроводности для оксида висмута невозможно однозначно определить вклад ионной и электронной составляющих, в связи с чем V_2O_3 классифицируется как соединение с дырочным типом проводимости. О полупроводниковом характере проводимости V_2O_3 в температурном диапазоне от комнатной до 870 К также сообщается в работе [137]. В то же время, данные [135] указывают на значительный вклад ионной компоненты в общую проводимость V_2O_3 , а согласно [138], высокая ионная проводимость связана с δ -фазой оксида висмута.

Исследования боросиликатных стекол системы $\text{SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3$ показали, что при добавлении щелочных оксидов (Na_2O , Li_2O и др.) электропроводность стекла существенно возрастает, достигая значений порядка $3 \cdot 10^{-3}$ См/см при содержании щелочного оксида около 50 мол.% [139]. На основании этих данных в работах [139, 140, 141] сделан вывод, что электропроводность

натриевоборосиликатных стекол обусловлена транспортом ионов Na^+ через стеклосетку. При этом ионы Na^+ , как правило, координируются с тетраэдрическими группами VO_4 через один мостиковый атом кислорода. С увеличением содержания Na_2O энергия активации для процесса электропроводности уменьшается.

Следует отметить, что при кристаллизации щелочесодержащих стекол электропроводность снижается, а энергия активации возрастает [141–143].

1.5. Теплофизические параметры и термическая устойчивость

Теплоёмкость стекол системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ и её температурная зависимость были исследованы в работе [144] (см. рис. 1.10). Повышение теплоёмкости стёкол

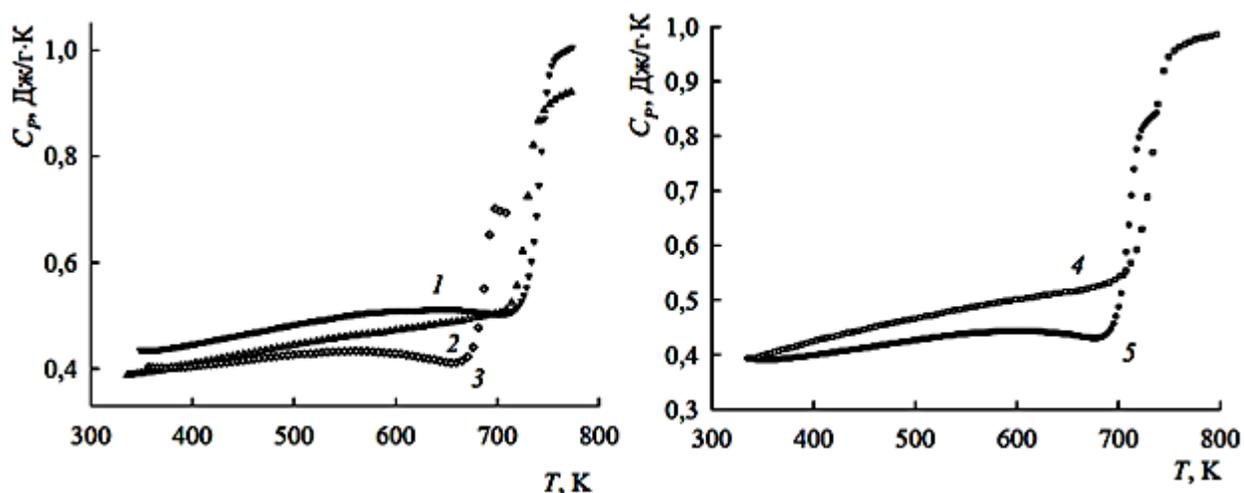


Рис. 1.10. Температурная зависимость теплоёмкости стекол системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$: 1 – 35 мол.% V_2O_3 – 65 мол.% B_2O_3 ; 2 – 40 мол.% V_2O_3 – 60 мол.% B_2O_3 ; 3 – 48,5 мол.% V_2O_3 – 51,5 мол.% B_2O_3 ; 4 – $\text{V}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$; 5 – ViBO_3 [144].

этих соединений на кривой $C_p = f(T)$ связано с размягчением стекла, сопровождающимся эндотермическим эффектом [129, 145]. До достижения

температуры размягчения значения теплоёмкости C_p для стекол $\text{V}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ и V_2O_3 могут быть аппроксимированы следующими уравнениями [38]:

$$C_p = 369.26 + 156.1 \cdot 10^{-3} T - 115.49 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p = 80.39 + 65.5 \cdot 10^{-3} T - 4.52 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Установлена определённая корреляция между составом оксидов V_2O_3 – B_2O_3 и теплоёмкостью стекол (рис. 1.11). Как видно, значения стандартной теплоёмкости C_p^0 уменьшаются по мере увеличения содержания V_2O_3 , что может быть связано с замещением более лёгких и подвижных В–О связей на более тяжёлые и жёсткие В–О связи в структуре стекла.

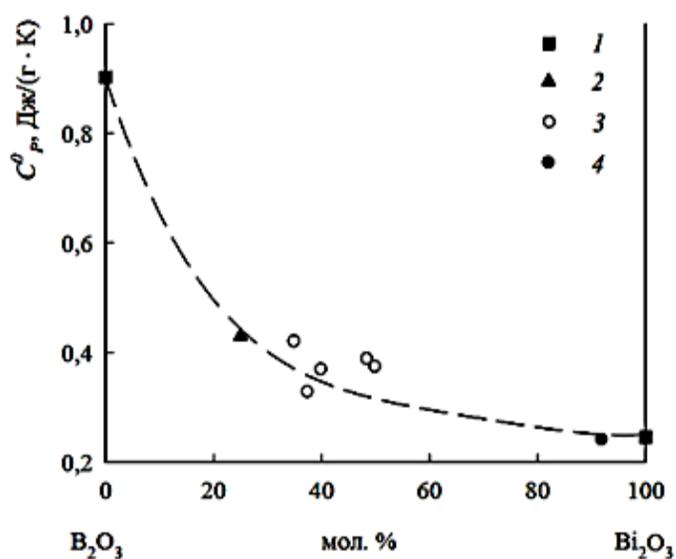


Рис. 1.11. Концентрационная зависимость теплоёмкости стекол системы V_2O_3 – B_2O_3 : 1-по данным [24]; 2 – по данным [77]; 3 – по данным [144]; 4 – по данным [146].

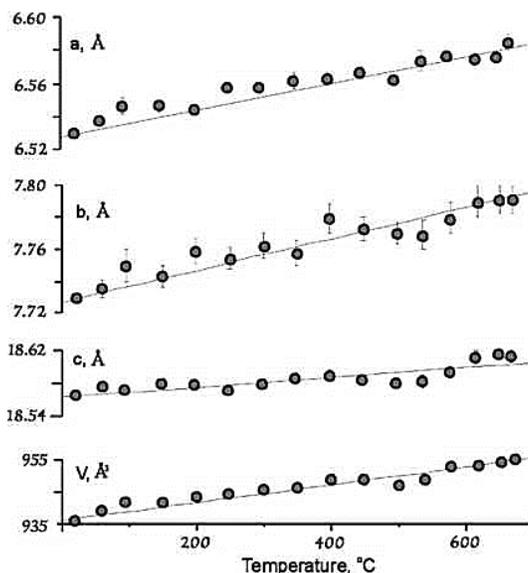


Рис. 1.12. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки монокристалла $\text{V}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

Авторы [144] связывают наблюдаемое снижение теплоёмкости с эффектом атомных масс, отмечая, что для оксидов с высоким содержанием V_2O_3 фоновые частоты должны располагаться ниже, что приводит к уменьшению температуры

Дебая и, как следствие, снижению теплоёмкости таких соединений. В работе [147] методом дифференциального термического анализа были получены стекла боратов висмута в системе $70\text{B}_2\text{O}_3\text{--}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, а также исследована кинетика их кристаллизации в неизотермических условиях. На основе зависимости температуры стеклования от скорости нагрева определены энергии активации стеклования и кристаллизации.

Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов шести боратов при высоких температурах приведены в работе [148]. Было изучено тепловое расширение 50 образцов боратов, содержащих одно-, двух- и трёхвалентные металлы с различной размерностью анионных структур. В частности, тепловое расширение соединения $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ исследовалось методом высокотемпературной рентгеновской дифракции на воздухе при средней скорости нагрева $1,4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от 20 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ [71]. Установлено, что данное соединение демонстрирует выраженную анизотропию теплового расширения. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки представлены на рис. 1.12.

На основе полученных данных были определены основные коэффициенты тензора теплового расширения для орторомбической ячейки: $a_{11} \approx a_{22} = 12$ и $a_{33} = 3 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. При этом объёмный коэффициент теплового расширения боратов щелочных металлов ($\alpha_v \approx 60 \cdot 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [20] примерно вдвое превышает аналогичный показатель для боратов висмута.

Анизотропия теплового расширения $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$, как предполагается, связана с выпрямлением зигзагообразных цепочек $\text{Bi}\text{--}\text{O}$ вдоль оси b и их одновременным укорочением за счёт уменьшения углов $\text{Bi}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Bi}$ и $\text{O}\text{--}\text{Bi}\text{--}\text{O}$ вдоль оси c .

В работах [54, 149] структура трибората висмута (BiV_3O_6) была проанализирована методами нейтронной и рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллических образцах. Установлено, что данный кристалл также демонстрирует анизотропию теплового расширения в широком температурном диапазоне ($20\text{--}800\text{ K}$).

Согласно данным [11, 13], коэффициент линейного теплового расширения боратных стёкол составляет от 50 до $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что согласуется с их стеклообразной природой и структурной неоднородностью.

Выводы по главе I

Согласно анализу доступной научной литературы, система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ широко исследована: опубликованы многочисленные работы, посвящённые как аморфным соединениям, так и кристаллическим фазам данной системы. Установлено, что эти материалы находят применение в ключевых областях современной оптики и фотоники, включая: нелинейную оптику, лазерную технику, оптоволоконные технологии. Детально изучены механизмы стеклообразования и фазообразования, физико-химических свойств и структурные особенности разных соединений из указанной системы.

В связи с этим в качестве объекта исследования выбрана малоизученная тройная оксидная система – $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Согласно литературным данным, данная система ранее исследовалась сотрудниками Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. В ходе их работ были синтезированы различные кристаллические фазы, однако не удалось получить тройные соединения, одновременно содержащие Na, Bi и B.

Дополнительный анализ доступных литературных источников показал отсутствие сведений об аморфных веществах на основе системы $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, а также данных о кристаллических фазах указанного состава. Это свидетельствует о недостаточной изученности данной области и подчёркивает научную значимость проведённого исследования, направленного на выявление закономерностей фазообразования, установление структурных особенностей и определение физических свойств соединений системы $\text{Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика синтеза, получение и подготовка образцов стёкол

В качестве исходных веществ для получения стёкол использовались оксид бора (B_2O_3), оксид висмута (Bi_2O_3), декагидрат тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) и гидроксид натрия (NaOH), некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Характеристика	Название веществ			
	Оксид висмута	Оксид бора	Натрий тетраборнокислый	Гидроксид натрия
Формула	Bi_2O_3	B_2O_3	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	NaOH
Состояние	желтовато-белые кристаллы	Бесцветная стекловидная масса	Белые кристаллы	Белые кристаллы
Молярная масса, г/моль	465,96	69,6182	381,37214	39,997
Плотность, г/см ³	8,9	1,85	2,37	2,13
T _m , °C	817	480	664 - 710	323
Температура кипения, °C	1890	1860	1575	1403
Растворимость в воде, г/100мл	не растворяется	2,2	3,2	108,7
Удельная электропроводность (при 300К), См/см	10^{-13} – 10^{-6}	10^{-14} – 10^{-13}	$5 \cdot 10^{-3}$ – $10 \cdot 10^{-3}$	0,198–0,788
Удельная теплоёмкость при 300К, Дж/(моль·К)	114	62,76	186,8 (безводный)	–
Показатель преломления	2,63	1,5	1,47	1,473–1,475
Температура разложения, °C	820–850		60	318–323
Твёрдость по Моосу	5	5	2-2,5	2-2,5

Все исходные вещества предварительно подвергались термической обработке в муфельной печи при различных температурах. Согласно данным дифференциального термического анализа (ДТА), в составе веществ содержалось некоторое количество воды. В связи с этим для удаления адсорбированной влаги оксид бора нагревали до 100 °С, тогда как тетраборат натрия и оксид висмута прокачивали при 450–550 °С. Однофазность компонентов после термообработки контролировалась методом рентгенофазового анализа.

Некоторые компоненты системы, предназначенные для получения стеклообразных образцов, были синтезированы методом твёрдофазного синтеза, широко применяемым при выращивании кристаллов [67, 70]. Синтез проводился в керамических и платиновых тиглях объёмом от 100 до 500 мл. Образцы готовились при различных температурах и временах выдержки в зависимости от их состава.

Взвешенные в заданных соотношениях вещества засыпали в тигли, которые помещали в печь при комнатной температуре, после чего проводили последовательный нагрев. Обжиг осуществлялся при температурах от 500 до 850 °С с выдержкой от 2 часов до 2–3 суток.

В процессе твёрдофазного синтеза образцы постепенно нагревали от комнатной температуры до 500 °С с выдержкой 4–15 часов, затем до 550 °С – с выдержкой 2–12 часов. Каждые 6–8 часов проводили растирание образцов в фарфоровой ступке в течение 20–30 минут до получения однородной массы, после чего тигли охлаждали на воздухе в течение 20–30 минут. Полученный после растирания порошок вновь помещали в тигель и подвергали повторному обжигу при заданной температуре. Все полученные образцы можно условно разделить на три типа. Образцы типа I представляют собой соединения на основе $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, образцы типа II – системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$, и образцы типа III – составы $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$.

Условия твёрдофазного синтеза, составы смешиваемых компонентов, а также режимы выдержки и отжига при различных температурах приведены в табл. 2.2. Образцы №1–11 относятся к первому типу, №12–20 – ко второму, а №21–28 – к третьему.

Таблица 2.2

Синтез и отжиг образцов в зависимости от времени выдержки и температуры

№	Состав	Синтез и выдержка	Охлаждение
Образцы I типа			
1	100%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 900°С в течение 2 час	Быстрое охлаждение в керамическом тигле до 500 °С
2	5%Na ₂ B ₄ O ₇ + 95%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 7 час	
3	10%Na ₂ B ₄ O ₇ + 90%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 7 час	
4	30%Na ₂ B ₄ O ₇ + 70%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 7 час	
5	40%Na ₂ B ₄ O ₇ + 60%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 7 час	
6	70%Na ₂ B ₄ O ₇ + 30%Bi ₂ O ₃	Без выдержки при 800°С	
7	70%Na ₂ B ₄ O ₇ + 30%Bi ₂ O ₃	Твердофазный синтез в 5 этапов - 500°С – 4 час; 550°С – 12 час; 580°С – 13 час; 700°С – 13 час с промежуточным дроблением аппаратом КМ1 при комнатной температуре 13 час. Выдержка при 800°С – 12 час	
8	75%Na ₂ B ₄ O ₇ + 25%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 19 час	
9	80%Na ₂ B ₄ O ₇ + 20%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 13 час	
10	90%Na ₂ B ₄ O ₇ + 10%Bi ₂ O ₃	Выдержка при 800°С в течение 14 час	
11	100%Na ₂ B ₄ O ₇	Выдержка при 850°С в течение 2 час	

Образцы II типа			
12	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	Быстрое охлаждение в керамическом тигле до 500 °С
13	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+1\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
14	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+2\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
15	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+4\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
16	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+8\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
17	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+12\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
18	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+50\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
19	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+60\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
20	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+70\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
Образцы III типа			
21	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	Быстрое охлаждение в керамическом тигле до 500 °С
22	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+16\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
23	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+20\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
24	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+25\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
25	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+30\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
26	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+50\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
27	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+60\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	
28	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+70\%\text{NaOH}$	Выдержка при 750°С в течение 7 час	

Образцы №2–10 были синтезированы при температуре 800 °С с различным временем выдержки, при этом концентрация тетрабората натрия последовательно увеличивалась (или, соответственно, снижалась концентрация оксида висмута).

Образцы №6 и №7 имели одинаковое соотношение $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и V_2O_3 . При этом первый из них был получен из расплава при температуре 800°C без длительной выдержки, а второй — путём многоступенчатого твёрдофазного синтеза [150], продолжавшегося 42 часа с промежуточным измельчением в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 13 часов и последующей выдержкой в расплаве на протяжении 12 часов.

Установлено, что в образцах типа I при мольной концентрации V_2O_3 менее 30 % формируются однородные прозрачные стёкла высокого качества. Во всех этих образцах соотношение натрия к бору оставалось постоянным 1:2. В связи с этим представляло интерес проследить влияние ионов натрия на физические свойства бората висмутового стекла. С целью оценки влияния содержания натрия на свойства формируемого стекла были дополнительно синтезированы образцы второго ($\text{V}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_3$) и третьего ($2\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$) типов.

На первом этапе с целью удаления сорбированной воды исходные вещества (V_2O_3 и V_2O_5) прокаливали на воздухе в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 100°C . Затем массовые доли компонентов подбирались в соответствии с их мольным соотношением и готовились образцы соответствующих составов.

Состав ($2\text{V}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$) склонен к кристаллизации с образованием объёмного кристалла $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [35, 37, 69, 70], тогда как симметричный состав $\text{V}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_5$ (брутто-формула $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$) образует однородные, прозрачные стеклообразные материалы.

Порошок β моль NaOH , предварительно отожжённый для удаления сорбированной влаги (в процессе отжига его состав меняется, что отражено в табл. 2.3), добавляли к одному молю порошка $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$ или $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Полученную смесь гомогенизировали в шаровой мельнице в течение 1 часа, затем сплавляли при температуре 750°C в платиновом тигле. Расплав выдерживали 7 часов, после чего быстро охлаждали в керамическом тигле.

Таблица 2.3. РФА исходного и отожжённого образцов NaOH

	NaOH_ Исходный	NaOH после нагрева до 750°C и быстрого охлаждения
NaOH	0,2140848	0,40172241
NaOH(H ₂ O)	0,074229	0,1029762
NaOD(D ₂ O)	0,026527	
NaOH(H ₂ O) ₄	0,1153019	0,0460279
NaO ₃	0,085081	0,016019
NaO ₂	0,167902	0,421138
D ₂ O	0,178945	
H ₂ O	0,072622	
NaHCO ₃	0,013537	
Na ₂ CO ₃		0,012117
	0,9482297	1,00000051

Все образцы состава (Bi₂O₃–2B₂O₃) + βNaOH представляли собой прозрачные, однородные стёкла при определённой концентрации NaOH. В то же время образцы состава (2Bi₂O₃–B₂O₃) + βNaOH имели мутный внешний вид, свидетельствующий о наличии кристаллической фазы, доля которой уменьшалась с увеличением содержания Na. При добавлении 0,25 и 0,30 моль NaOH получались прозрачные стеклообразные материалы.

Для получения образцов стеклообразные расплавы заливались в цилиндрические керамические формы и охлаждались до комнатной температуры. В результате остывания формировались прозрачные аморфные вещества. Полученные образцы имели цилиндрическую форму диаметром 10-15 мм и высотой 4-5 мм.

Для проведения последующих исследований образцы с двух сторон шлифовались и полировались. Шлифование осуществлялось с использованием водостойкой абразивной бумаги на основе SiC (зернистостью от 400 до 2500 меш) и алмазного абразива. Полировка проводилась с применением алмазных паст и суспензий с размером частиц от 6 до 0,5 мкм. Промежуточная и финишная очистка образцов выполнялась с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-1А.

2.2. Методы экспериментального исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Структурную идентификацию синтезированных образцов стекол, полученных путём твердофазного синтеза с последующим обжигом, проводили методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3, что позволило с высокой точностью определять примесные фазы или монофазность образцов [151-153].

Съемка рентгенограмм образцов порошков или твердых слитков производилась при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении со скоростью развёртки $2^\circ/\text{мин.}$ при их вращении в собственной плоскости в интервале углов $2\theta = 7 \div 70$ град. с использованием медного излучения K_α с длиной волны $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ через никелевый фильтр.

Подготовка образцов для исследования проводилась следующим образом: образцы растирались в агатовой ступке с добавлением спирта (инертная среда); полученную суспензию наносили на полированную сторону кварцевой кюветы; после высыхания спирта образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной приблизительно 100 мкм. Расчет и нахождение кристаллических фаз осуществлялся при поддержке программами DifWin и Search-Match-DEMO [154] с использованием картотеки PDF4 ICDD [155]. Файлы с результатами съемки обрабатывали преимущественно с помощью программного комплекса PDWin (НПО Буревестник) [156] и других программ. Расшифровка дифрактограмм кристаллических фаз образцов проводилась с помощью программы Search-Match с дополнительным привлечением программы OriginLab 2015 для определения содержания аморфной фазы. Содержание аморфной фазы χ_{am} ($\chi_{cr} = 1 - \chi_{am}$) в образцах определяли по отношению площади фона к площади спектра с помощью программы OriginLab.

На рис. 2.1 представлена серия рентгенограмм стёкол состава $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (a) и зависимость доли аморфной фазы образцов от мольной концентрации Bi_2O_3 (b). Как следует из рис. 2.1 a, дифрактограммы всех образцов

типа I характеризуются наличием широких размытых дифракционных максимумов, что указывает на преимущественно аморфное состояние материала. Кристаллические рефлексы на дифрактограммах проявляются лишь на уровне фонового сигнала, что подтверждает незначительное содержание этой фазы.

Из рис. 2.1 *b* видно, что зависимость доли аморфной фазы от мольной доли добавки Vi_2O_3 носит экстремальный характер с максимумом при 0,15 мольной доле. При этом образец 4 по составу аналогичен образцу 5, однако был получен без длительной выдержки расплава.

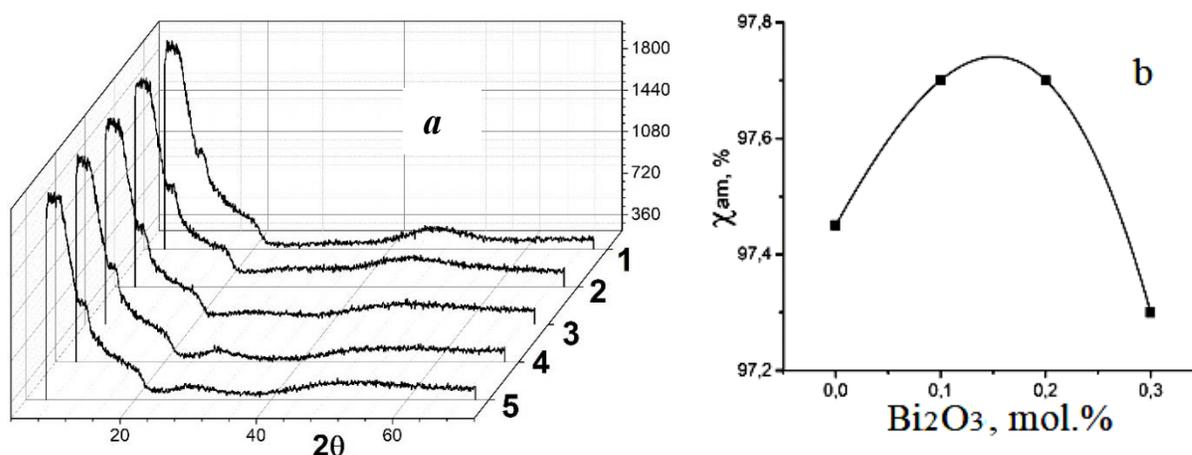


Рис. 2.1. Концентрационные зависимости рентгенограмм (*a*) и доли аморфной фазы (*b*) в стёклах состава $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 1-0%; 2-10%; 3- 20%; 4, 5-30% Vi_2O_3 .

В табл. 2.4 приведены химический состав и значения долей аморфной и кристаллических фаз в стёклах системы $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в зависимости от концентрации наполнения Vi_2O_3 .

Для двух других типов стёкол было установлено, что с ростом содержания NaOH происходит снижение доли кристаллической фазы и соответствующее увеличение аморфной составляющей. В стёклах $\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3$ выявлен эффект малых добавок NaOH : введение до 4–5 мольных процентов NaOH приводит к снижению степени кристалличности, тогда как более высокие концентрации способствуют её увеличению. При содержании NaOH выше 12 мол.% величина кристалличности стабилизируется.

Таблица 2.4

Содержание аморфной и кристаллических фаз образцов стёкол системы $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при разных содержаниях Bi_2O_3 в исходной смеси

Bi_2O_3 , %	№, обр.	Компоненты кристаллической фазы	Доля компонента в кристаллической фазе	Кристаллическая фаза, %	Аморфная фаза, %
0	1	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,337471	2.55	97.45
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_5$	0,158658		
		$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,176972		
		$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$	0,062177		
		$\text{Na}_4(\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0,264722		
10	2	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,348564	2.3	97.7
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_5$	0,169308		
		$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,161495		
		$\text{Na}_4(\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0,178232		
		$\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$	0,0828808		
		$\text{NaOH}(\text{H}_2\text{O})_4$	0,0595204		
20	3	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,379827	2.3	97.7
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_5$	0,217839		
		$\text{B}_{18}\text{H}_{22}$	0,128097		
		$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,204964		
		$\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	0,0692724		
30	4*	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,349802	2.7	97.3
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_5$	0,17082		
		$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,195224		
		$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$	0,0553405		
		$\text{Na}_4(\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0,228813		
30	5**	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,315558	2.55	97.5
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_5$	0,206019		
		$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,189376		
		$\text{Na}_4(\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0,289048		

Примечание: *Без выдержки в расплаве при 800 °С. **С предварительным синтезом и длительной выдержкой в расплаве при 800 °С.

Добавление щёлочи NaOH в стёкла систем $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{B}_2\text{O}_3$ приводит к заметному снижению доли кристаллической фазы (см. рис. 2.2). Как следует из рис. 2.2, для стёкол на основе $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{B}_2\text{O}_3$ по мере увеличения концентрации щёлочи (NaOH) наблюдается снижение интенсивности дифракционных максимумов, характерных для кристаллических фаз.

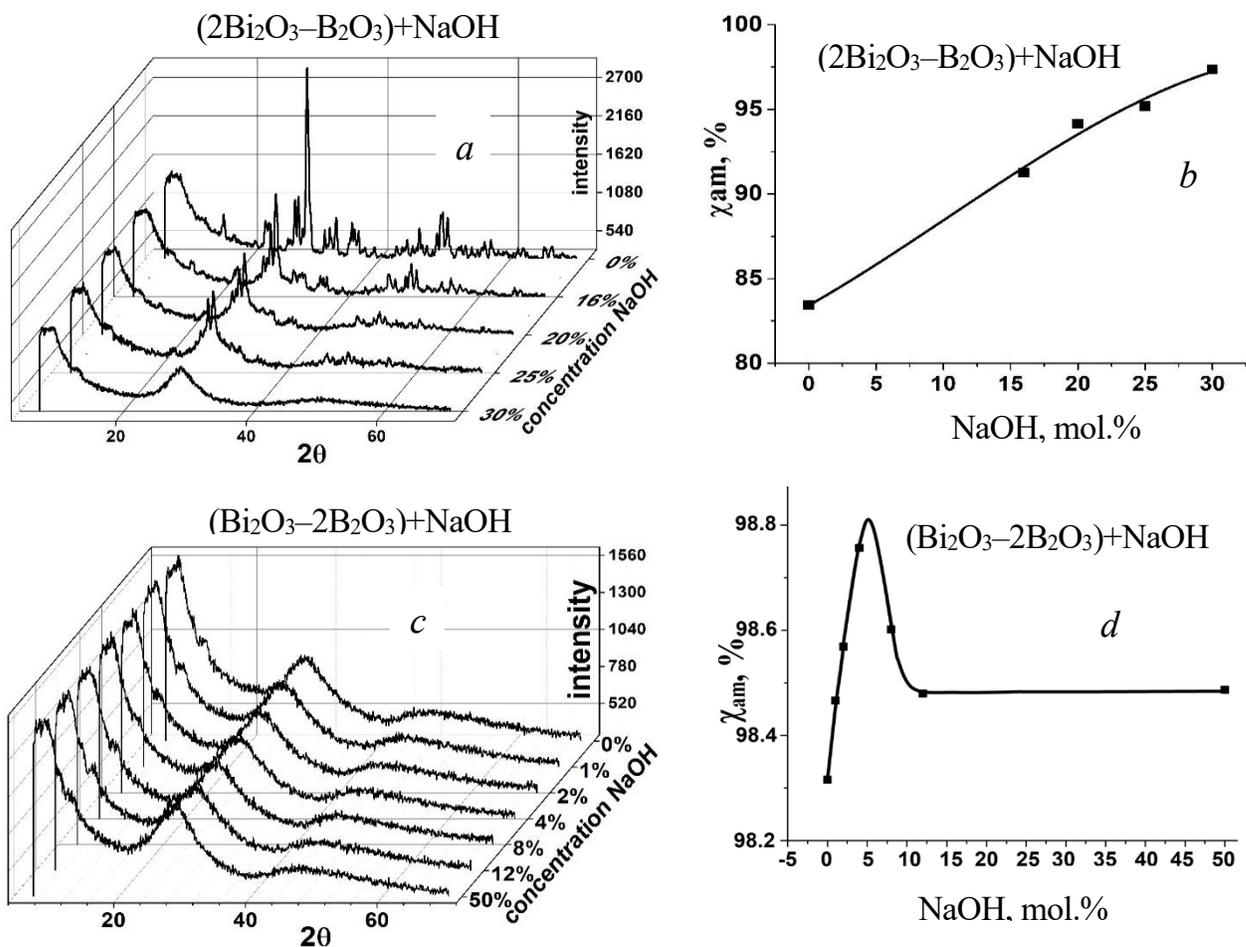


Рис. 2.2. Концентрационные зависимости рентгенограмм (*a*, *b*) и долю аморфных фаз (*c*, *d*) в стёклах составов $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3)\text{+NaOH}$ и $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{B}_2\text{O}_3)\text{+NaOH}$.

Это сопровождается постепенным изменением внешнего вида образцов: от непрозрачных (без добавки NaOH) до прозрачных при 30 % содержании NaOH. Одновременно фиксируются изменения в соотношении интенсивностей отдельных максимумов, появление новых дифракционных пиков, а также постепенное нарастание интенсивности широких размытых максимумов в области

углов $2\theta \approx 7-8^\circ$, 28.7° и 50° , характерных для аморфной структуры. На дифрактограмме образца с добавлением 30 % NaOH кристаллические пики наблюдаются лишь на уровне фонового сигнала [157].

Анализ дифрактограмм стёкол состава $\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3$ показывает, что как исходный образец, так и образцы с любым содержанием NaOH характеризуются спектром с широкими размытыми максимумами в области $2\theta \approx 7-8^\circ$, 28.7° и 47° , что свидетельствует о сохранении аморфной структуры. Кристаллические дифракционные пики в данных образцах, как и в других исследуемых системах, проявляются лишь на уровне фона. Следует отметить, что все образцы системы $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\text{NaOH}$ являются прозрачными [157].

Результаты расчётов долю аморфной и кристаллической фаз образцов системы $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\text{NaOH}$ (табл. 2.5) свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации NaOH содержание кристаллической фазы уменьшается, тогда как доля аморфной фазы растёт. При этом наблюдается постепенное изменение внешнего вида образцов: непрозрачные стёкла при низком содержании NaOH становятся прозрачными по мере увеличения его концентрации.

Несмотря на стехиометрический состав исходного расплава $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)$, при его охлаждении только около 9 % вещества кристаллизуется в виде известной фазы $\text{Vi}_4\text{B}_2\text{O}_9$. Это обусловлено неблагоприятными условиями для формирования данной фазы: кристаллизация происходит при высоких скоростях охлаждения, достигающих сотен и тысяч К/мин. Кроме того, около 6 % кристаллической фазы приходится на оксид висмута, а примерно 1 % – на гидрогенизированные соединения бора. Оставшаяся часть вещества формирует аморфную стеклообразную фазу.

Добавление NaOH способствует деструкции кристаллической фазы, что проявляется в её прогрессивном уменьшении с увеличением концентрации щёлочи. Установлено, что рост доли аморфной фазы с увеличением содержания NaOH подчиняется параболической зависимости, представленной на рис. 2.2 [157].

Доли кристаллической и аморфной фаз в образцах $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5)+\text{NaOH}$
в зависимости от концентрации NaOH.

NaOH, %	№ п/ п	Компоненты кристаллической фазы	Доля компонента в кристаллической фазе	Кристал- лическая фаза, %	Аморфная фаза, %
0	1	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$	0,5515	16,58	83,42
	2	Bi_2O_3	0,3755		
	3	$\text{H}_3\text{V}_3\text{O}_6$	0,0730		
16	1	$\text{Bi}_{45}\text{VO}_{69}$	0,4745	8,74	91,26
	2	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$	0,2776		
	3	Bi_2O_3	0,1679		
	4	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{10}$	0,0393		
	5	Na_3BiO_4	0,0406		
20	1	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$	0,5457	5,85	94,15
	2	Bi_2O_3	0,3686		
	3	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{10}$	0,0857		
25	1	$\text{Bi}_{45}\text{VO}_{69}$	0,5697	4,81	95,19
	2	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$	0,2316		
	3	Bi_2O_3	0,1661		
	4	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{10}$	0,0326		
30	1	Bi_2O_3	0,3968	2,65	97,35
	2	Bi_2O_3	0,1831		
	3	Bi_2O_3	0,1454		
	4	$\text{Bi}_{6.5}\text{V}_{0.1}\text{O}_{9.9}$	0,1366		
	5	$\text{V}_{10}\text{H}_{14}$	0,0858		
	6	$\text{V}_{13}\text{H}_{19}$	0,0522		

В табл. 2.6 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов симметричной системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_5)$, к расплаву которой добавляли NaOH в концентрациях 1, 2, 4, 8, 12 и 50 мол.%. Как следует из приведённых данных, а также из ранее изложенных результатов, все образцы представляют собой аморфные стёкла. Содержание кристаллической фазы в них составляет менее 2 %, что подтверждает эффективность стеклообразования в данной системе даже при высоких концентрациях добавки NaOH.

Добавление NaOH способствует увеличению разнообразия кристаллитов, формирующих кристаллическую фазу: помимо боратов с высоким содержанием бора (≥ 10 мол.%), в составе фиксируются также бораты и висмутаты натрия, а также различные модификации оксидов висмута.

Таблица 2.6

Доли кристаллической и аморфной фаз в образцах системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3) + \text{NaOH}$ при различных концентрациях NaOH в исходной шихте

NaOH, %	№ п/п	Компоненты кристаллической фазы	Доля компонента в кристаллической фазе	Кристаллическая фаза, %	Аморфная фаза, %
0	1	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,6137	1,68	98,32
	2	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,3863		
1	1	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,4504	1,53	98,47
	2	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,2950		
	3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O})_5$	0,2546		
2	1	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,4517	1,43	98,57
	2	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,2834		
	3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 (\text{H}_2\text{O})_5$	0,2649		
4	1	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,5826	1,24	98,76
	2	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,4174		
8	1	$\text{B}_{12}\text{H}_{16}$	0,7700	1,40	98,60
	2	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,1485		
	3	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,0711		
	4	$\text{B}_{14}\text{H}_{20}$	0,0104		
12	1	$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} (\text{H}_2\text{O})_4$	0,4210	1,52	98,48
	2	Na_3BiO_3	0,3629		
	3	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0,1158		
	4	$\text{B}_{13}\text{H}_{19}$	0,0584		
	5	$\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	0,0323		
	6	$\text{B}_{14}\text{H}_{20}$	0,0096		
50	1	$\text{BiO}_{1.5}$	0,4881	1,51	98,49
	2	Bi_2O_3	0,2074		

3	$B_{10}H_{14}$	0,0953		
4	$B_{13}H_{19}$	0,0659		
5	$Na_2B_4O_7 (H_2O)_5$	0,0581		
6	$B_{12}H_{16}$	0,0428		
7	$Na_2B_6O_{10}$	0,0422		

Согласно приведённым данным (рис. 2.2 б), доля аморфной фазы возрастает с увеличением содержания NaOH, достигая максимального значения при концентрации 4–5 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации NaOH наблюдается снижение содержания аморфной составляющей, после чего при 12 мол.% её величина стабилизируется на уровне около 98,5 %.

Следует отметить, что при существенном преобладании аморфной фазы надёжность идентификации кристаллических структур значительно снижается. В подобных условиях определение состава возможно лишь по 1–3 слабо выраженным дифракционным максимумам, что требует дополнительных усилий и аккуратности при интерпретации рентгенофазовых данных.

2.2.2. Дифференциально-термический анализ

Фазовые превращения, стеклование, плавление и потеря массы синтезированных стёкол в виде механических смесей, поликристаллических и стеклообразных порошков исследовались методом термического анализа на дериватографе MOM-103 системы Paulik–Erdey (Венгрия). Пробы массой 0,4–1 г предварительно измельчались и помещались в платиновые тигли таким образом, чтобы спай термопары находился в прямом контакте с исследуемым веществом. Температура образца и её разность с температурой эталона измерялись с помощью простой и дифференциальной термопар Pt–PtRh. В качестве инертного стандарта использовали предварительно прокалённый при 1000 °С оксид алюминия (Al_2O_3).

Нагрев образцов производился со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха, после чего образцы охлаждались в режиме естественного охлаждения при выключенной печи дериватографа. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. В ходе эксперимента регистрировались временные зависимости разности температур образца и эталона ΔT , температуры T , массы m и скорости приращения массы образца $\Delta m/\Delta t$.

При нагревании/охлаждении вещества с непрерывной регистрацией температуры фазовые превращения сопровождаются изменением скорости теплопередачи, обусловленным поглощением или выделением тепла, что фиксируется соответствующими термограммами.

Для изучения возможности твердофазного синтеза в бинарной системе $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проведён дифференциально-термический анализ ряда образцов с различным содержанием тетрабората натрия [158]. Показано, что при нагреве механических смесей исходных компонентов формируются, как минимум, две новые кристаллические фазы. Устойчивость этих фаз подтверждается появлением эндотермических пиков при повторном нагреве после плавления и охлаждения расплава. Охлаждение сопровождается экзотермическим пиком ниже $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на протекание процессов кристаллизации.

На рис. 2.3 приведены температурные зависимости ΔT (сигнал ДТА) для образцов с различной концентрацией $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Левый график соответствует первому нагреву, правый – повторному нагреву после охлаждения расплава с температуры $830\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной. Молярная концентрация под каждой кривой указывает на содержание $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в смеси.

Анализ рис. 2.3 показывает, что дериватограммы исходных компонентов содержат по одному ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и два (Vi_2O_3) эндотермических пика: пик при $718\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению тетрабората натрия, пики при $743\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ – фазовому переходу $\alpha \rightarrow \delta$ и плавлению Vi_2O_3 , соответственно [3].

С увеличением содержания $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.02, 0.05 и 0.1) пик плавления V_2O_5 смещается до 675°C и уменьшается по интенсивности. При снижении концентрации $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1,00; 0,98; 0,95; 0,90; 0,80; 0,70) наблюдается смещение пика плавления $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ от 718 до 640°C . Также фиксируются дополнительные пики при $\sim 550^\circ\text{C}$, $\sim 580^\circ\text{C}$ и $600\text{--}610^\circ\text{C}$. Последние два имеют асимметричную форму: более пологие на стороне высоких температур или с уступом. С увеличением содержания $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ соотношение интенсивностей пиков 580 и $600\text{--}610^\circ\text{C}$ изменяется в пользу последнего, а абсолютная величина сигнала ДТА и площадь пиков сначала возрастают, затем снижаются [158].

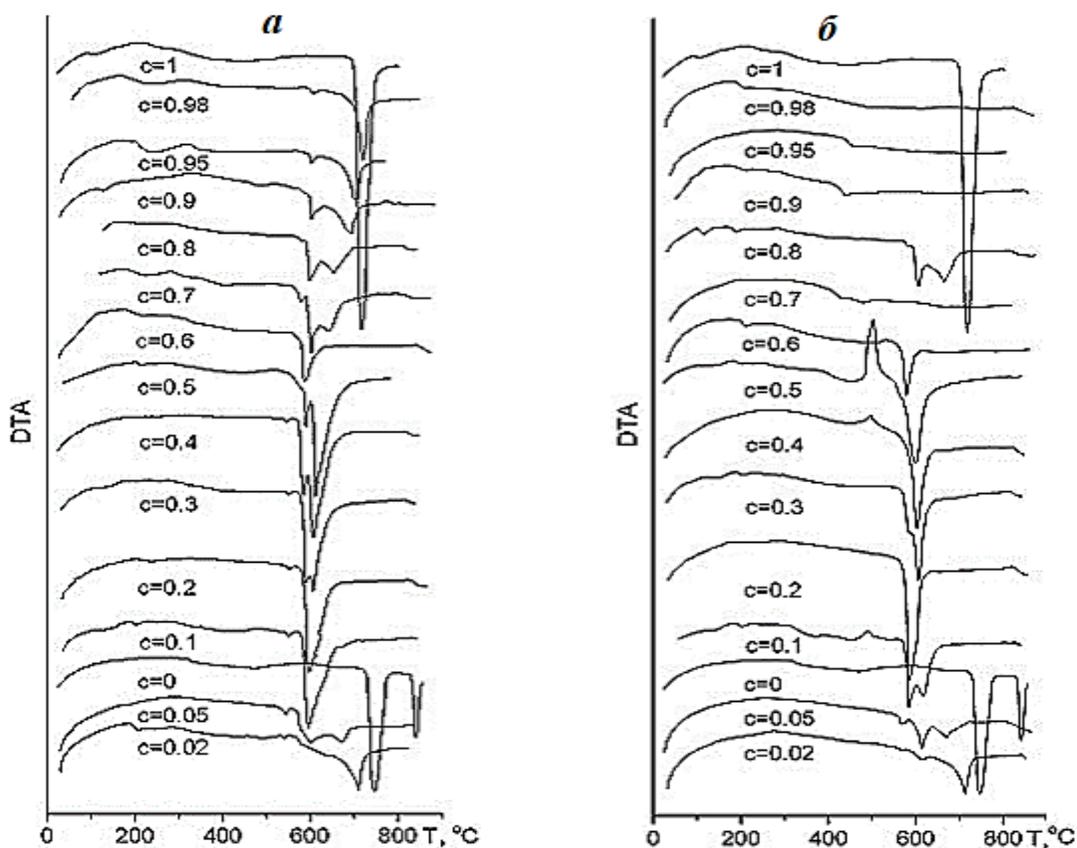


Рис. 2.3. Дифференциально-термический анализ смеси веществ состава $\alpha\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + (1 - \alpha)\text{V}_2\text{O}_5$: а) первый нагрев; б) повторный нагрев после охлаждения расплава. c – молярная концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в исходной смеси.

На кривых охлаждения наблюдаются симметричные экзотермические пики в интервале 400–500 °С. Однако температура их появления варьирует, что, вероятно, обусловлено неконтролируемостью процесса охлаждения– его скорость менялась как в пределах одного эксперимента, так и от эксперимента к эксперименту. Экзотермические пики указывают на кристаллизацию, происходящую при значительном переохлаждении расплава.

При повторном нагреве (рис. 2.3, б) выявлены следующие особенности:

1. У образцов с содержанием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,70; 0,90; 0,95 и 0,98 отсутствуют эндотермические пики, зарегистрированные при первом нагреве. Сигнал ДТА в интервале 430–800 °С представляет собой почти горизонтальные участки, параллельные температурной оси, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений. Вероятно, это связано с аморфизацией вещества при охлаждении.

2. Эндотермические пики при ~550 °С отсутствуют, но фиксируются экзотермические пики около 500 °С, которые могут быть связаны с процессами рекристаллизации или докристаллизации при повторном нагреве.

3. Эндотермические пики в интервалах температур 580–590 и 600–615 °С становятся более узкими и симметричными, уступы со стороны высоких температур уменьшаются или полностью исчезают. Также изменяется соотношение величин сигналов ДТА в максимумах указанных пиков.

Информация о положениях наблюдаемых эндотермических эффектов представлена на рис. 2.4. Тёмные и светлые кружки соответствуют положению пиков на дериватограммах, полученных при первом нагреве образцов; треугольники и звёзды – пикам, зарегистрированным при повторном нагреве тех же образцов. Область выше верхней кривой соответствует жидкому состоянию системы (расплав), ниже – твёрдому состоянию. Две нижележащие последовательности точек отражают формирование двух новых кристаллических фаз, возникающих в результате твердофазного взаимодействия компонентов смеси до её плавления. Вероятнее всего, данные фазы представляют собой

твёрдые растворы переменного состава, изменяющегося в зависимости от соотношения исходных реагентов, что сказывается на температуре пиков и площади под ними.

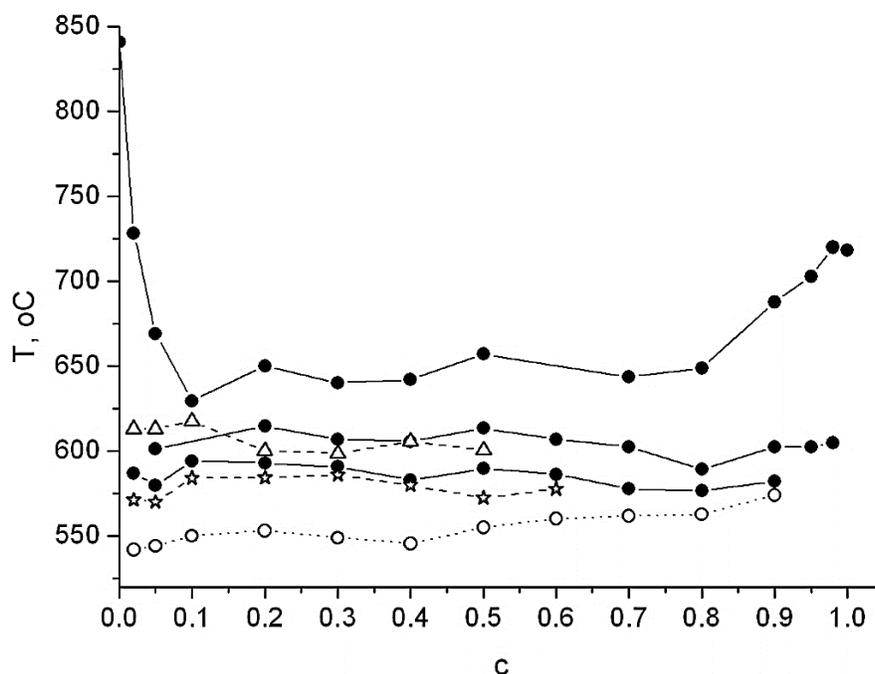


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость температуры максимумов эндотермических пиков на дериватограммах смеси состава $\alpha\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + (1 - \alpha)\text{V}_2\text{O}_5$ (●, ○ – первый нагрев, ★, Δ – второй нагрев).

Следует подчеркнуть, что образующиеся кристаллические фазы являются термодинамически устойчивыми при концентрации не выше 0,6 мольной доли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в исходной смеси. Вывод об устойчивости фаз подтверждается двумя фактами:

- 1) при охлаждении расплава фиксируются экзотермические пики, что указывает на кристаллизационные процессы;
- 2) при повторном нагреве охлаждённого расплава (а также в последующих циклах нагрев–охлаждение) воспроизводятся эндотермические эффекты в диапазоне температур 580–590 и 600–615 °C.

2.2.3. Измерение плотности

Плотность получаемых образцов ρ определяли гидростатическим методом, который заключается в измерении массы образца на воздухе m_1 и массы m_2 того же образца, погруженного в жидкость с известной плотностью $\rho_{ж}$. При этом по закону Архимеда

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{ж}}{(m_1 - m_2)}. \quad (2.1)$$

Определение массы проводили на аналитических весах типа WA-33 (цена деления 1 мг, максимальная навеска 199,9 г, градуировка при 20 °С, погрешность взвешивание при любых включениях встроенных гирь ± 6 мг, класс точности по ГОСТ 24104-88 – 2). В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода ($\rho=0.99820$ г/см³ при 20°С).

2.2.4. Показатель преломления

Измерение показателя преломления образцов проводилось с использованием рефрактометра ИРФ-23, предназначенного для определения показателя преломления и средней дисперсии жидких и твёрдых тел [159-161] в диапазоне 1,33–1,78 с точностью до $1,5 \cdot 10^{-5}$. Принцип действия прибора основан на явлении полного внутреннего отражения, возникающем при прохождении света через границу раздела двух сред с различными показателями преломления.

При скользющем падении светового луча из среды с меньшим показателем преломления n на границу со средой с большим показателем N угол преломления оказывается меньше угла падения. В этом случае световой луч после преломления идёт ближе к нормали, что следует из закона Снеллиуса. При угле падения, равном 90° к нормали луч преломляется во второй среде под углом α , что описывается соотношением $n \sin 90^\circ = N \sin \alpha$, откуда $n = N \sin \alpha$.

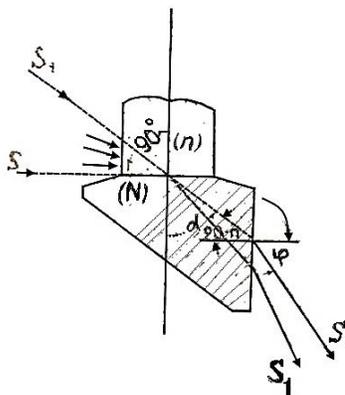


Рис.2.5. Определение показателя преломления.

Рефрактометр снабжён набором измерительных призм с различными показателями преломления, что позволяет выбрать призму с N , превышающим показатель n исследуемого вещества. Ввиду того, что исследуемые образцы

являлись твёрдыми телами с двумя плоскими полированными поверхностями, расположенными под прямым углом, они накладывались на верхнюю грань измерительной призмы (рис. 2.5). Для обеспечения оптического контакта между

поверхностями призмы и образца использовалась иммерсионная жидкость (одна капля) с показателем преломления, превышающим n исследуемого вещества, но меньшим N призмы.

Преломлённый под предельным углом луч, проходя через измерительную призму, выходит из неё под углом φ , который связан с углом α выражением:

$$N \sin(90^\circ - \alpha) = \sin \varphi \quad \text{или} \quad n \cos \alpha = \sin \varphi.$$

Для исключения параметра α выполняется преобразование:

$$n = N \sqrt{1 - \cos^2 \alpha} = \sqrt{N^2 - N^2 \cos^2 \alpha} = \sqrt{N^2 - \sin^2 \varphi} = N \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi}{N^2}} = N \cos \varphi.$$

Таким образом, зная показатель преломления призмы N и измеренный угол выхода луча φ , можно определить показатель преломления исследуемого вещества n .

Дополнительно для измерения показателя преломления использовался геммологический рефрактометр (диапазон измерений 1.30–1.80, источник света – спектральная линия D натрия, 589.3 нм, погрешность ± 0.002). Принцип его работы также основан на явлении полного внутреннего отражения на границе раздела двух сред – измерительной призмы и исследуемого образца. Оптический контакт создавался с помощью иммерсионной жидкости с показателем преломления около 1.8. При освещении призмы формируется граница светотени, положение которой

соответствует предельному углу преломления. Показания снимались по шкале, наблюдаемой в окуляр. Результаты измерений показателя преломления для всех типов образцов, полученные с использованием указанных приборов, приведены в табл. 2.7.

2.2.5. Микротвердость

Твердость материала характеризует его сопротивление пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела, такого как алмаз. Твердость не является физической постоянной величиной, а представляет собой комплексное свойство, которое зависит не только от прочности и пластичности материала, но и от метода измерения. Наиболее распространенные методы определения твердости основаны на вдавливании индентора в материал под определенной нагрузкой. В качестве индентора могут быть использованы стальной шарик (метод Бринелля) или алмазная пирамида (методы Виккерса и Роквелла). Чем тверже материал, тем слабее происходит вдавливание индентора в его поверхность.

Твердость по методам Бринелля и Виккерса выражается числом твердости, которое представляет собой нагрузку на индентор (в кГ), деленную на площадь отпечатка индентора на поверхности испытуемого материала, измеренную в мм². Единица измерения твердости – кГ/мм².

Метод определения микротвердости аналогичен методу Виккерса, но применяется на микроскопическом уровне. Для измерения микротвердости используется миниатюрная алмазная пирамида с углом при вершине 136°, которую вдавливают в поверхность материала под определенной нагрузкой. Микротвердость рассчитывается по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{F} \left[\frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2} \right] \quad (2.2)$$

где H –микротвердость, P –нагрузка в кГ, F –площадь отпечатка алмазной пирамиды в мм². Площадь отпечатка рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{L^2}{\left(2\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right)}. \quad (2.3)$$

где L – длина диагонали отпечатка, а α – угол при вершине пирамиды (136°).

Подстановка значения дает:

$$F = \frac{L^2}{(2\sin 68^\circ)} = \frac{L^2}{1,8544}. \quad (2.4)$$

Таким образом, микротвердость выражается как

$$H = 1,8544 \frac{P}{L^2} \left[\frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2} \right]. \quad (2.5)$$

Значение твердости образца является средним арифметическим из нескольких измерений микротвердости.

Для измерений микротвердости часто используется микротвердомер ПМТ-3, который представляет собой микроскоп с прикрепленным нагружающим механизмом. Механизм включает шток, подвешенный на двух пружинах и оправку с алмазной пирамидой в нижнем конце штока. На утолщенную часть штока помещаются гири. Диагональ отпечатка измеряется с помощью винтового окуляр-микрометра. Результаты измерений микротвердости с использованием прибора ПМТ-3, тарированного по NaCl при нагрузке 100 Г, приведены в табл. 2.7.

Измерения были проведены в лаборатории Управления геологии при Правительстве Республики Таджикистан.

Экспериментально полученные значения плотности, показателя преломления и микротвердости всех типов образцов приведены в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Экспериментальные значения плотности, показателя преломления
и микротвердости образцов стёкол всех типов

№	Образец	Плотность (ρ), г/см ³	Микротвёрдость (H)* при нагрузке 100 г, КГ/мм ²	Среднее значение микротвёрдость (H), КГ/мм ²	Твёрдость по Моосу	Показатель преломления (n)
Образцы I типа						
1	100%Bi ₂ O ₃	9,3	от 285 до 299	293,46	4,48	1,785
2	5%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 95%Bi ₂ O ₃	8,9	от 285 до 306	296,3	4,5	1,783
3	10%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 90%Bi ₂ O ₃	8,33	от 292 до 314	303,5	4,53	1,78
4	30%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 70%Bi ₂ O ₃	6,5	от 306 до 322	315,6	4,59	1,765
5	40%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 60%Bi ₂ O ₃	5,646	от 330 до 347	335,25	4,68	1,745
6	70%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 30%Bi ₂ O ₃ (6)**	3,989	от 376 до 408	386,83	4,91	1,685
7	70%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 30%Bi ₂ O ₃ (10)***	3,759	от 356 до 397	376,59	4,87	1,67
8	75%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 25%Bi ₂ O ₃	3,505	от 376 до 409	391,01	4,93	1,663
9	80%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 20%Bi ₂ O ₃	3,283	от 386 до 408	395,76	4,95	1,629
10	90%Na ₂ B ₄ O ₇ ⁺ 10%Bi ₂ O ₃	2,886	от 420 до 503	463,06	5,22	1,57
11	100%Na ₂ B ₄ O ₇	2,358	от 459 до 572	528,9	5,45	1,52

Образцы II типа						
12	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3$	6,258	от 591 до 656	630,39	5,78	1,783
13	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 1%NaOH	6,237	от 553 до 634	584,77	5,64	1,782
14	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 2%NaOH	6,201	от 519 до 591	554,5	5,54	1,781
15	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 4%NaOH	6,171	от 487 до 535	506,6	5,38	1,78
16	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 8%NaOH	6,125	от 458 до 487	473,17	5,25	1,776
17	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 12%NaOH	6,008	от 420 до 459	443,27	5,14	1,77
18	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 50%NaOH	5,456	от 386 до 408	397,4	4,96	1,73
19	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 60%NaOH	5,376	от 376 до 397	384,5	4,90	1,725
20	$\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3+$ 70%NaOH	5,314	от 366 до 386	378,3	4,88	1,721
Образцы III типа						
21	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$	8,272	от 376 до 397	388,81	4,92	1,785
22	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+$ 16%NaOH	8,17	от 347 до 366	358,63	4,79	1,7815
23	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+$ 20%NaOH	8,017	от 338 до 356	346,62	4,74	1,78
24	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+$ 25%NaOH	7,814	от 334 до 347	340,41	4,71	1,779
25	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+$ 30%NaOH	7,705	от 322 до 330	325,15	4,64	1,778
26	$2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3+$ 50%NaOH	7,51	от 285 до 299	293,4	4,48	1,775

27	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 60\%\text{NaOH}$	7,42	от 278 до 299	289,3	4,46	1,773
28	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 70\%\text{NaOH}$	7,2	от 272 до 292	282,5	4,42	1,771

Примечание:

*Среднее значение микротвердости приведено по 5 измерениям.

**Без выдержки в расплаве при 800 °С.

***С длительной выдержкой в расплаве при 800 °С.

2.2.6. Спектроскопические исследования

Оптические измерения проводились на установке (рис. 2.6), включающей источник излучения, монохроматор МДР-23, ГУР-5, оптическую систему, фокусирующую поток излучения на образец и входную щель монохроматора, датчик излучения, а также программируемый АЦП «DISCO-2» для сопряжения с персональным компьютером через интерфейс USB 2.0. В системе также использовалась сервисная программа, загружаемая в память компьютера, работающая в режиме самописца. В качестве источника и датчика излучения использовались галогеновая лампа и фотодиод СД-24. Оптические спектры образцов регистрировались в диапазоне длин волн от 194 до 1000 нм.

Процесс регистрации спектров был следующим. Свет от источника, расположенного на подвижной части ГУР-5, с помощью оптической системы направлялся на образец, размещённый на вращающемся предметном столике ГУР-5. Прошедший через образец или отражённый от его поверхности пучок света с помощью оптической системы направлялся на входную щель монохроматора. Прошедший через диспергирующую систему монохроматора свет попадал через выходную щель на фотодиод. Сигнал с фотодиода через АЦП «DISCO-2» поступал в память компьютера. После обработки сигнала сервисной программой, спектр отображался на дисплее компьютера в виде временной зависимости фототока от времени.

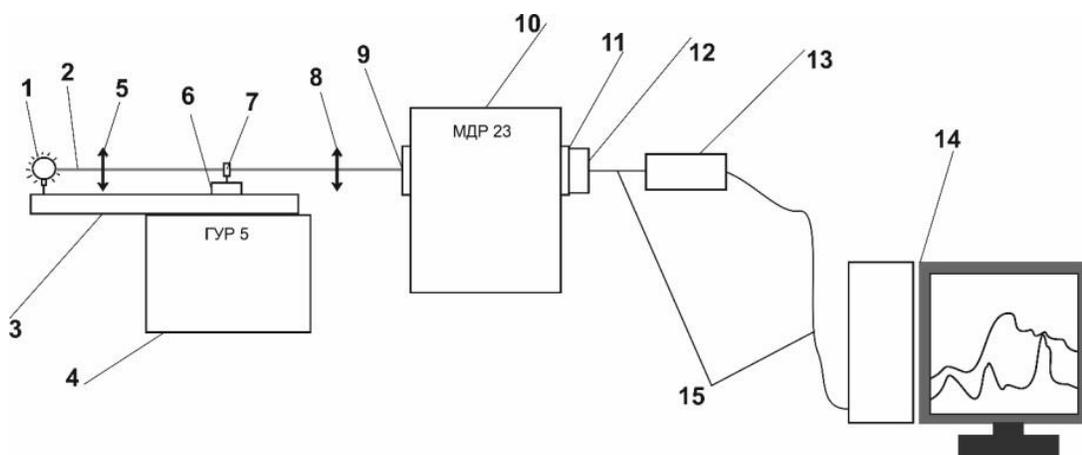


Рис. 2.6. Экспериментальная установка для исследования спектральных свойств твёрдых неорганических и органических тел: 1-источник излучения; 2-падающий луч света; 3-подвижный кронштейн; 4-ГУР-5; 5-конденсор; 6-поворотный столик; 7-образец; 8-объектив; 9-входная щель; 10-монохроматор МДР-23; 11-выходная щель; 12-фотодиод (ФД-24); 13-программируемый АЦП «DISCO-2»; 14-компьютер; 15-соединительные кабели.

Сведения о длине волны получались либо по заранее измеренной зависимости длины волны от времени (графоаналитическая зависимость), либо с помощью специального датчика перемещения дифракционной решётки. Данные регистрировались по второму каналу АЦП «DISCO-2», подвергались обработке и анализу в математическом пакете OriginLab 2015.

Регистрация спектра образца проводилась в два этапа. Сначала измерялась интенсивность света I_0 , прошедшего через всю оптическую систему без образца. Затем на пути падающего пучка устанавливался образец и измерялась интенсивность $I(l)$ света, прошедшего через слой образца толщиной l . Для вычисления коэффициента поглощения использовался закон Бугера – Ламберта-Бера

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l}, \quad (2.6)$$

где k_λ –коэффициент поглощения, который рассчитывался по формуле

$$k_{\lambda} = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I(l)}. \quad (2.7)$$

Таким образом, получались УФ, видимые и ИК-спектры образцов. Спектры регистрировались на просвет, при этом луч падения управлялся с помощью поворотного механизма ГУР-5.

2.2.7. Измерения теплоёмкости

Теплоёмкость определялась методом непрерывного свободного охлаждения расплава в окружающей среде с использованием эталона сравнения на установке, показанной на рис. 2.7. В качестве эталона использовался пустой платиновый тигель с крышкой, теплоёмкость которого известна в полном измеряемом интервале температур [162].

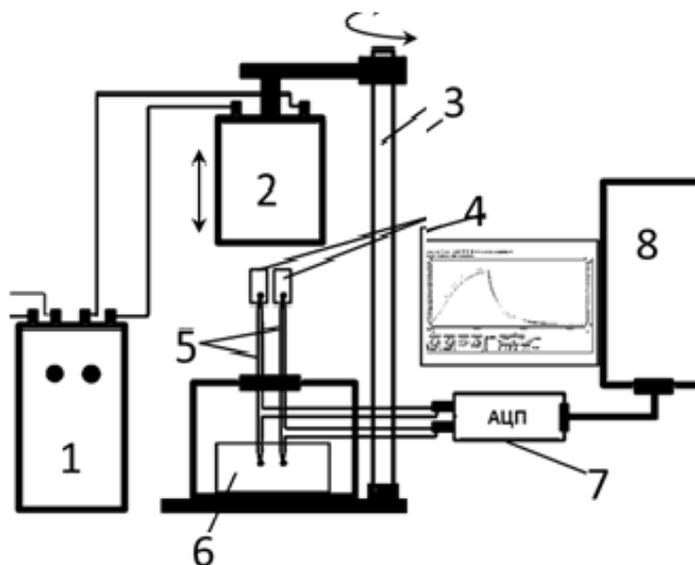


Рис.2.7. Схема установки по определению удельной теплоёмкости: 1-источник питания нагревателя; 2-нагреватель, закреплённый на подъёмно-поворотном механизме, установленном на вертикальной стойке 3; 4-платиновые тигли; 5-дифференциальные термопары для измерения температуры образцов; 6-термостат холодных спаев термопар; 7-программируемый АЦП Disco2; 8-компьютер.

Измерения проводились при условиях непрерывного свободного охлаждения образцов в окружающую среду. Небольшие кусочки бората висмутового образца

стекла помещали в платиновый тигель с крышкой (4), предварительно измерив их массу. Тигель размещали на измерительном спае одной из термопар (5), опускали нагреватель (2), включали источник питания нагревателя и запускали программу для регистрации термо-ЭДС измерительных термопар. Сигнал с термопар через программируемый АЦП (7) подавался на USB-вход компьютера (8). После достижения температуры плавления образца источник питания нагревателя отключался и с помощью подъёмного и поворотного механизмов нагреватель отводился от нагретых тиглей. Сигнал термо-ЭДС регистрировался в непрерывном режиме и отображался на экране монитора в виде временной зависимости. Сохранённые данные в виде текстового файла подвергались дальнейшей математической обработке и анализу в математическом пакете OriginLab 2015.

Сначала определяли удельную теплоёмкость тигля с образцом $c_{p,x}$, рассчитываемую по известной формуле, полученной на основе уравнения Ньютона-Рихмана

$$c_{p,x} = c_{pt} \frac{m_t \left(\frac{dT}{dt} \right)_t}{m_x \left(\frac{dT}{dt} \right)_x}, \quad (2.8)$$

где m_x , m_t , c_{pt} , $\left(\frac{dT}{dt} \right)_t$, $\left(\frac{dT}{dt} \right)_x$ – масса тигля с образцом, масса пустого тигля (эталона), удельная теплоёмкость эталона, скорость охлаждения пустого тигля и скорость охлаждения тигля с образцом (определяется дифференцированием экспериментальных временных зависимостей температуры охлаждения).

Затем, используя полученные данные, рассчитывали удельную теплоёмкость образца по формуле:

$$c_{p,s} = \frac{c_{p,x} \cdot m_x - c_{p,t} \cdot m_t}{m_s}, \quad (2.9)$$

где m_s – масса образца, а $c_{p,s}$ – удельная теплоёмкость образца.

2.2.8. Электрические измерения (проводимость на постоянном токе)

Измерение температурных зависимостей тока осуществлялось на установке, показанной на рис. 2.8. Скорость линейного нагрева регулировалась с помощью программатора нагрева (1), который контролировал напряжение на печи (3), установленной на вертикальной стойке. Для регулировки нагрева использовались три ЛАТРа типа РНО-250-2-М мощностью 1980 Вт. На двух из этих ЛАТРов устанавливались нижний и верхний пределы напряжения, а третий ЛАТР с закреплённым на нём редуктором вращался с определённой скоростью в течение 1-3 часов. За это время температура линейно повышалась от комнатной до 500 °С со скоростью 4 К/мин.

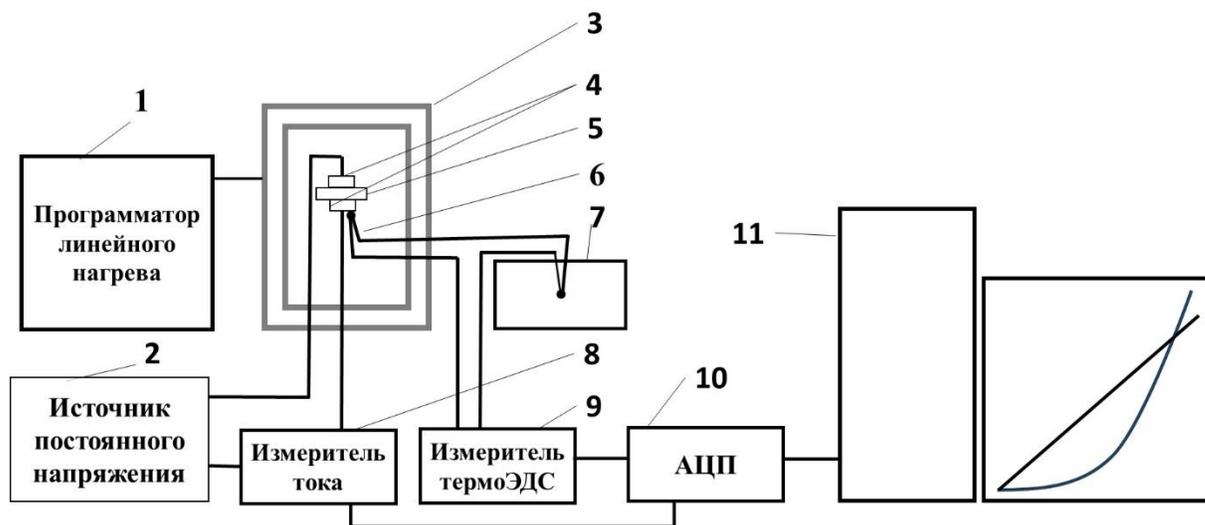


Рис. 2.8. Экспериментальная установка по исследованию температурной зависимости электропроводности образцов: 1 – программатор линейного нагрева; 2 – стабилизированные источники питания постоянного напряжения; 3 – нагреватель, закреплённый на подъёмном механизме; 4 – серебряные электроды; 5 – образец; 6 – дифференциальная термопара для измерения температуры образцов; 7 - термостат нулевого спая термопара; 8 – измеритель тока; 9 – измеритель термоЭДС АХ термопары; 10 – программируемый АЦП Disco2; 11 – компьютер.

Образец (5) с полированными поверхностями помещался между двумя серебряными электродами (4) диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Температура из мерялась с помощью дифференциальной хромель-алюмель (ХА) термопары (6), один конец которой был закреплён на термостате нулевого спая (7). Постоянное напряжение на образец подавалось с выхода стабилизированного источника питания (2). Ток проводимости и термоЭДС ХА термопары измерялись двумя микровольт-амперметрами Ф-136 (8, 9), с аналогового выхода которых измеряемый сигнал подавался на вход программируемого АЦП (10), а через USB-порт оцифрованный сигнал вводился в компьютер (11).

Поступающие сигналы регистрировались с помощью сервисной программы на экране монитора в виде графических зависимостей тока и ЭДС от времени. Эти зависимости могли быть представлены в табличной форме в текстовом файле, который использовался для дальнейшей обработки в математическом пакете OriginLab.

Полученные зависимости логарифма электропроводности $lg\sigma$ от обратной температуры ($1/T$) хорошо аппроксимировались прямыми линиями в соответствии с уравнением:

$$lg\sigma = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right), \quad (2.10)$$

где коэффициенты a и b в уравнении прямой рассчитывались методом наименьших квадратов с использованием программного пакета OriginPro.

2.2.9. Сканирующая электронная микроскопия

С целью получения изображений поверхности образцов, изучения строения приповерхностных слоёв, морфологии и определения химического состава были изготовлены прозрачно-полированные шлифы, а также пробы в виде шашек, закреплённые в эпоксидной смоле. Микроскопические исследования образцов

стекол проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-35CF, оснащённого Si(Li)-энергодисперсионным спектрометром и системой анализа ISIS Link Oxford, при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА. Исследования выполнены в Институте геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии НАН Таджикистана, г. Душанбе (аналитик М. А. Мираков с участием автора).

Микроскоп позволяет проводить как качественный, так и количественный элементный анализ. Кроме того, возможна визуализация распределения элементов в виде карт и профилей на основе характеристического рентгеновского излучения.

Принцип работы прибора основан на сканировании поверхности тонким электронным или ионным пучком с получением изображения с высоким пространственным разрешением (до 0,4 нм). Это позволяет получать данные о морфологии поверхности, составе и структуре приповерхностных слоёв. В процессе работы фиксируются вторичные и отражённые электроны, а также тормозное и характеристическое рентгеновское излучение. Источником электронов служит нагретая вольфрамовая нить, формирующая электронный пучок с плотностью тока до $5 \cdot 10^4$ А/м².

Для получения изображения на исследуемый объект направляется электронный зонд. В результате его взаимодействия с образцом генерируются вторичные электроны, которые собираются детектором SE. Интенсивность сигнала зависит преимущественно от топографии поверхности. Изображение, полученное в режиме BSE, позволяет определить распределение фаз, различающихся по плотности.

Характеристическое рентгеновское излучение даёт возможность:

- 1) получить спектр зависимости интенсивности от энергии (длины волны);
- 2) построить линию сканирования распределения выбранного элемента;
- 3) построить элементную карту распределения по заданной области.

Анализ показал, что помимо основных компонентов в состав образцов входят примеси оксида алюминия (Al_2O_3). Это, вероятно, связано с длительной выдержкой расплава при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в керамических тиглях, содержащих алюминий (рис. 2.9 *a*). Также возможно взаимодействие висмута с материалом тигля, о чём свидетельствуют следы разрушения на внутренней поверхности тигля и изменение его цвета на светло-жёлтый.

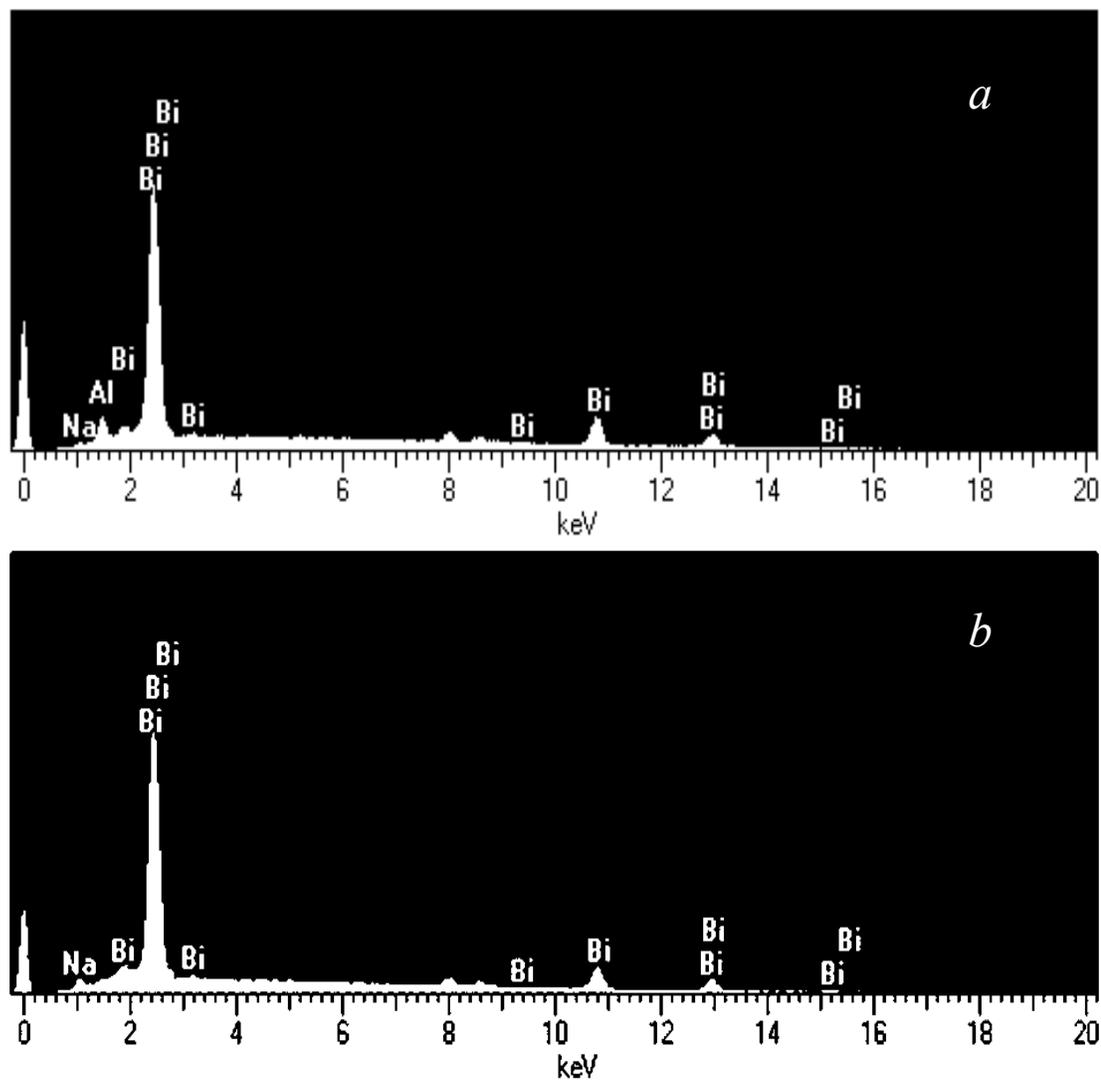


Рис. 2.9. Энергодисперсионные спектры образцов стёкол, полученных в керамических (*a*) и платиновых (*b*) тиглях.

В случае синтеза образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при температуре до $550\text{ }^\circ\text{C}$ в керамическом тигле и последующем переплавлении в платиновом тигле

алюминий в составе обнаружен не был, что подтверждается спектрами, представленными на рис. 2.9 б).

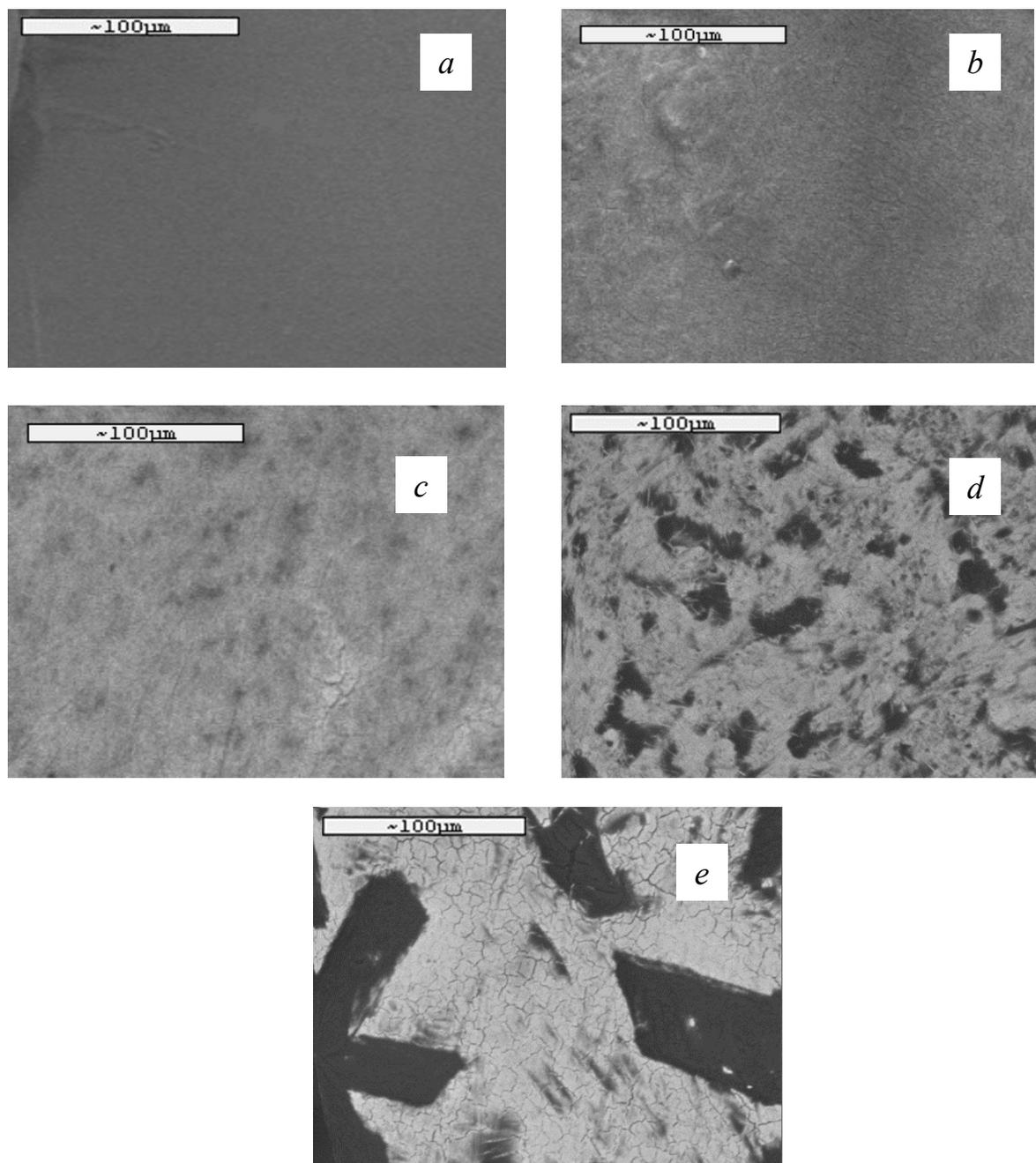


Рис. 2.10. СЭМ-изображения поверхностей образцов I типа ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в отраженных электронах BSE с разным содержанием Bi_2O_3 :
а – 0; б – 10; в – 20; д – 30 %; е – 30 % без длительной выдержки.

С помощью СЭМ получены изображения поверхности стекол. Примеры изображений для образца I типа ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) приведены на рис. 2.10.

Показано, что при длительной выдержке в расплаве и последующем быстром охлаждении (рис. 2.10 *d*) структура однородна, частицы Na и Bi распределены равномерно. В других образцах (рис. 2.10 *e*) наблюдается мозаичная структура с неравномерным распределением элементов: области с повышенным содержанием Bi содержат также Na, но в меньшей степени.

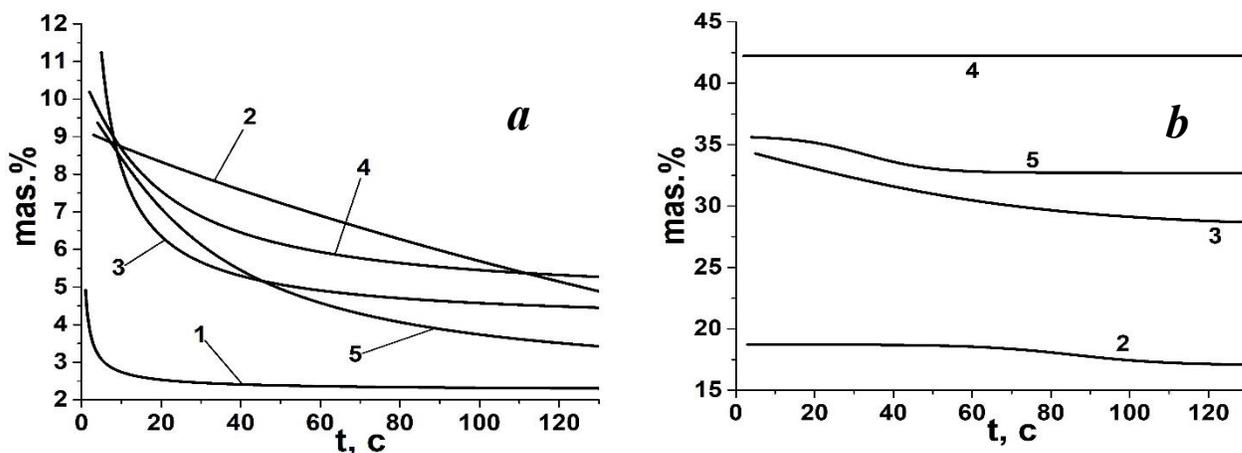


Рис. 2.11. Временная зависимость потери натрия (*a*) и висмута (*b*) при ускоряющем напряжении 20 кВ в стеклах состава $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавками Bi_2O_3 : 1-0%; 2-10%; 3-20%; 4-30% без выдержки в расплаве; 5-30% с длительной выдержкой.

На рис. 2.11 представлены зависимости содержания Na и Bi от продолжительности съёмки спектра при ускоряющем напряжении 20 кВ. Видно, что содержание Na уменьшается с увеличением времени анализа (рис. 2.11 *a*), в то время как содержание Bi остаётся почти неизменным (рис. 2.11 *b*). Это также может быть связано с неоднородным распределением элементов, что подтверждается рентгеновскими картами распределения элементов для образца с 30 % Bi_2O_3 (рис. 2.12).

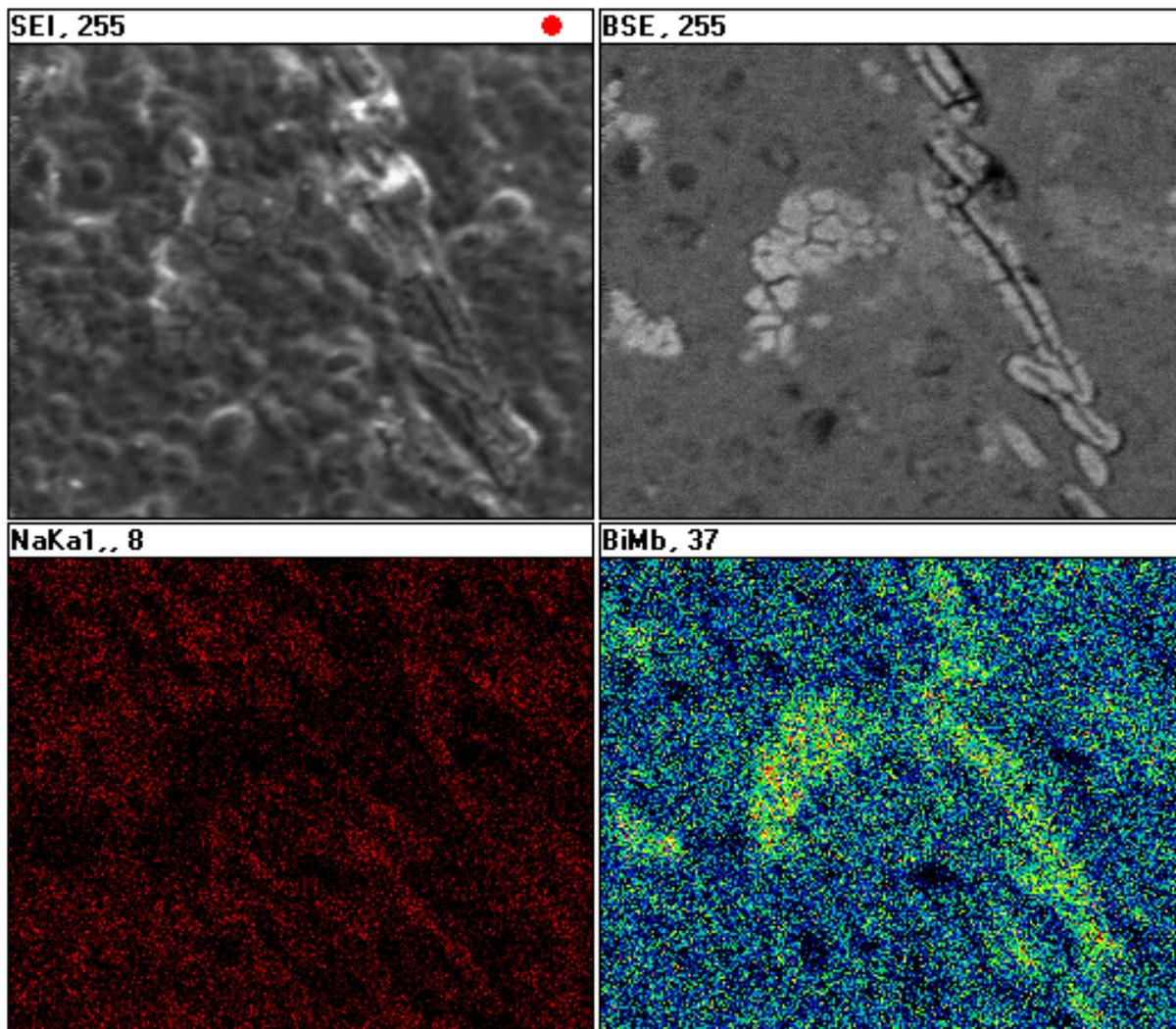


Рис. 2.12. Изображение стекол в режиме BSE и рентгеновские карты распределения элементов.

После пропускания тока через образец при нагревании наблюдается локальное обогащение приповерхностного слоя натрием на стороне катода (рис. 2.13) в виде тёмных пятен. На анодной стороне они отсутствуют, но отмечается диффузия серебра с электрода.

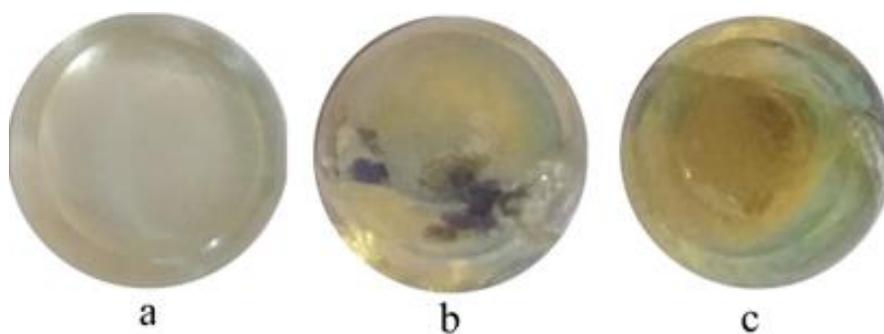


Рис. 2.13. Изображение образца: а – перед пропусканием электрического тока при нагревании; б – после пропускания электрического тока при нагревании со стороны катода; с – после пропускания электрического тока при нагревании со стороны анода.

На рис. 2.14 представлено изображение поверхности образца, снятого в режиме отражённых электронов (режим BSE) после измерения электропроводности на катодной и анодной сторонах в трёх областях: светлой, серой и чёрной. Им соответствуют спектры на рис. 2.15 (*a*-светлая; *b*-серая; *c*-чёрная область).

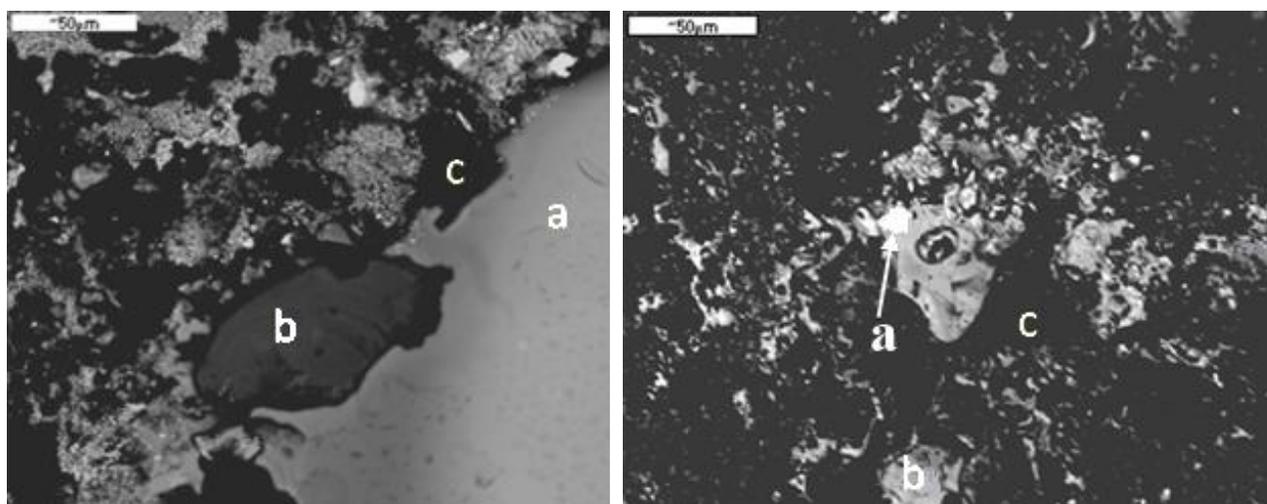


Рис. 2.14. Поверхностная структура полированного образца после измерения электропроводности в прикатодном (слева) и прианодном (справа) слое в: а – светлом; б – сером и с – черном областях. Изображение получено на СЭМ в режиме отраженных электронов BSE.

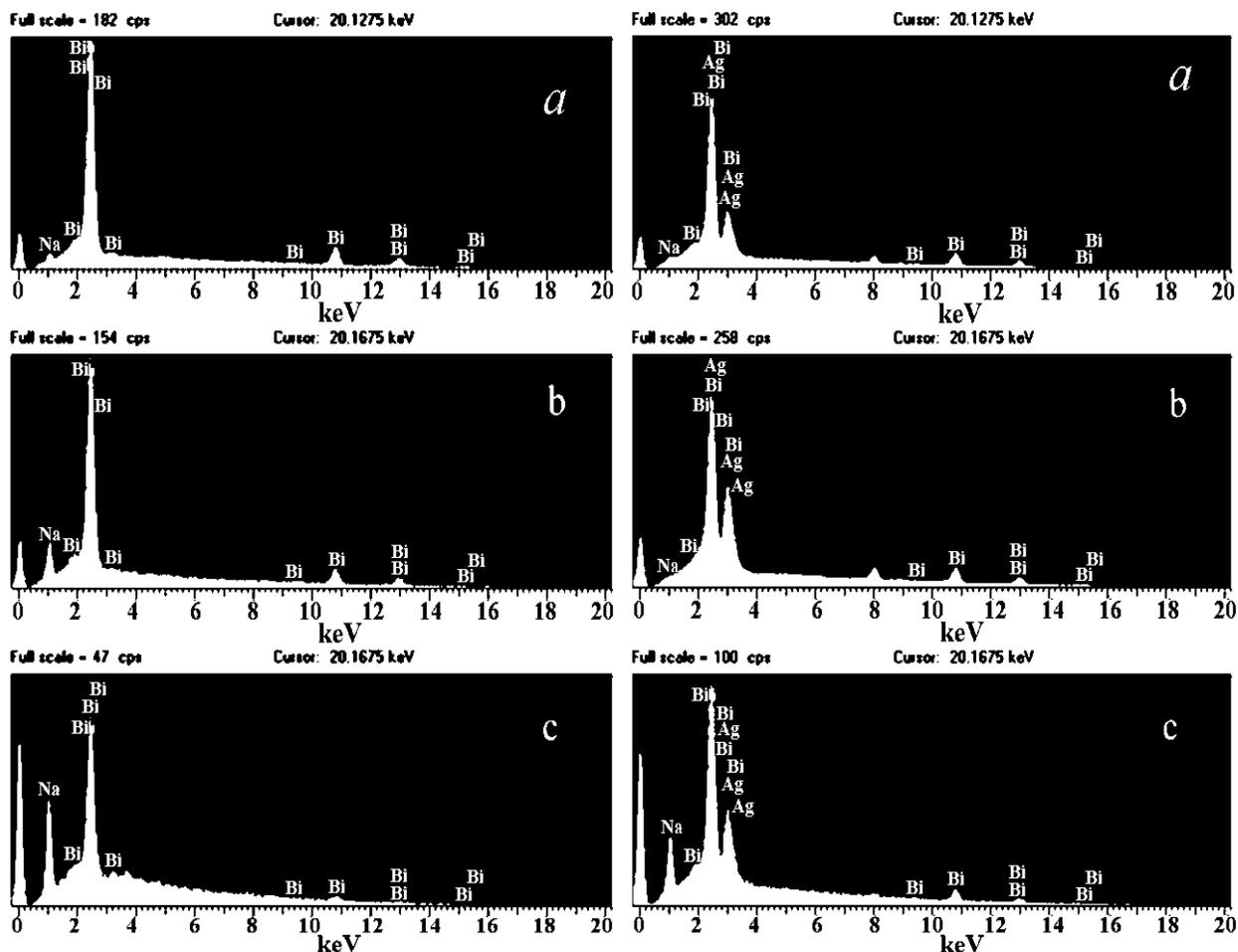


Рис. 2.15. Спектры элементов в образцах стекла, полученные с помощью ЭДС-спектрометра на сканирующем электронном микроскопе: *a*- светлой; *b*- серой; *c*-черной областях в прикатодном (слева) и прианодном (справа) слоях.

Количественный микрозондовый анализ образцов (рис. 2.16) выполнен на приборе JCXA-733 (JEOL) с использованием системы INCA Energy 350 (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 1 нА в лаборатории Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Аналитик – Л.А. Паутов.

Были определены массовые доли элементов O, Na, B, Bi (рис. 2.16 *a*, спектры – рис. 2.16 *b*). Данные приведены в табл. 2.8. Концентрации бора и кислорода указаны полуколичественно с учётом матричных эффектов.

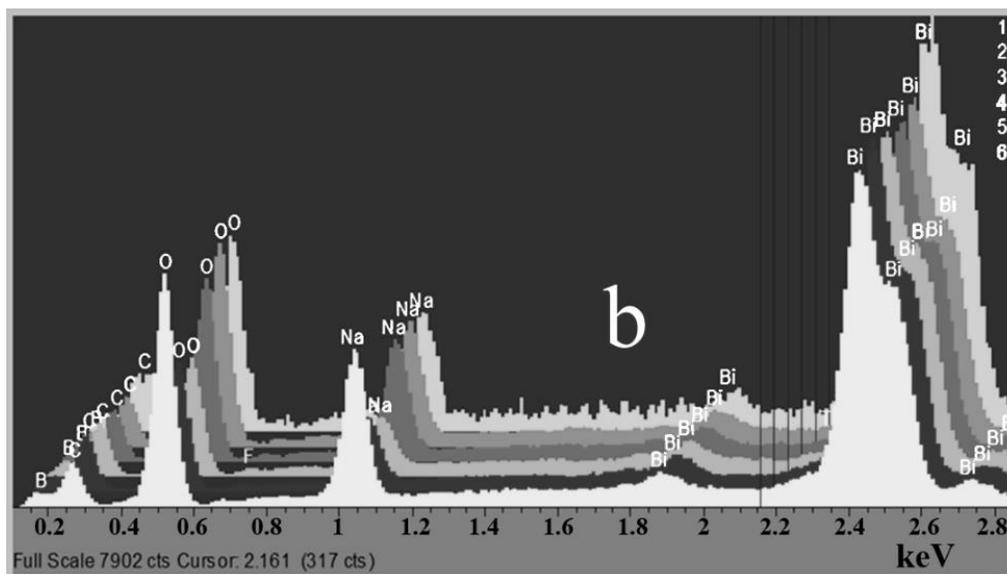
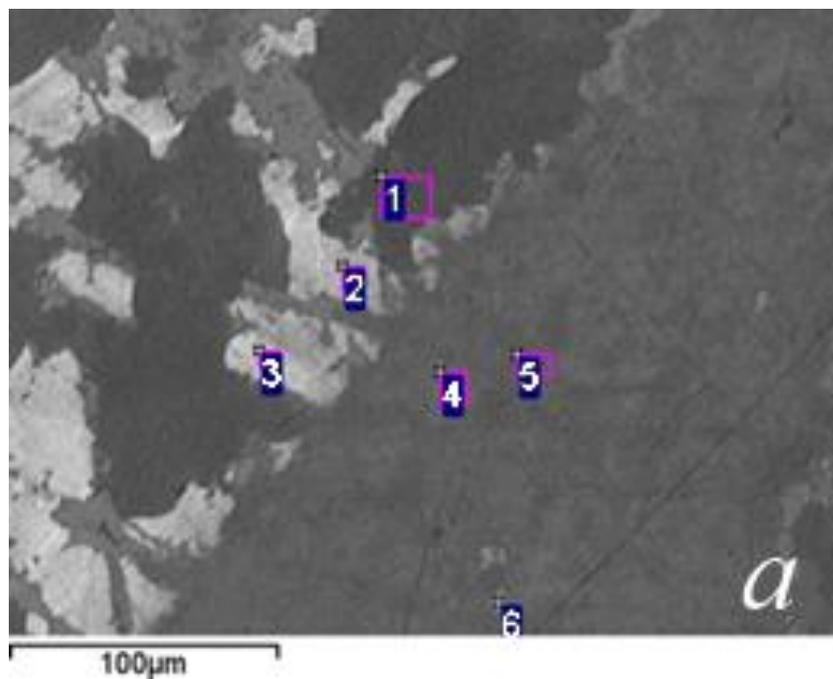


Рис. 2.16. Изображения стекол с выбором места анализа в режиме BSE (a) и их энергодисперсионные спектры (b).

Таблица 2.8

Содержание элементов в составе стекла с 30% Bi_2O_3
в разных точках образца в мол. %

Место анализа	Элементы в состав образца				
	B	O	Na	Bi	Общий
1	12,89	31,04	9,99	43,62	97,54
2	7,97	20,78	4,8	47,53	81,08
3	8,47	19,75	3,87	48,49	80,57
4	11,47	26,6	7,82	45,05	90,95
5	11,6	28,3	7,98	44,2	92,08
6	7,18	23,29	6,47	46,75	83,69

Для точного измерения содержания бора использовался метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Образцы предварительно растворялись в смеси HCl и HNO_3 . Для анализа применялось также сплавление навесок в платиновых тиглях с особо чистым карбонатом натрия. Анализы проводились в лаборатории Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (аналитик – Л.А. Паутов). Результаты приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Содержание элементов в составе стекла типа I в зависимости
от концентрации Bi_2O_3 в мол. %

Элементы	Содержание Bi_2O_3 в составе образца		
	10%	20%	30%
Na	21,2	15,1	12,4
Bi	10,3	36,9	48,9
B	19,6	13,7	10,6

Выводы по главе II

1. Проведен синтез и получены образцы на основе соединения $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ в виде прозрачных стекол.

2. Определены физико-механические свойства всех типов образцов: плотность (гидростатическим методом), микротвёрдость (методом Виккерса), показатель преломления (методом рефрактометрии).

3. С использованием рентгенофазового анализа исследовано изменение фазового состава стекол в зависимости от содержания Vi_2O_3 и влияние NaOH на фазовый состав. Определено содержание аморфной и кристаллической фаз в полученных образцах.

4. Методом дифференциально-термического анализа изучены стеклование, кристаллизация, плавление и потеря массы образцов.

5. Для исследования оптических свойств образцов в диапазоне 194–1006 нм (режимы пропускания и отражения) была разработана компьютеризированная установка на базе монохроматора МДР-23.

6. Для определения теплоёмкости и электропроводности образцов были разработаны автоматизированные установки с выходом на программную обработку параметров.

7. Установлено, что при длительной выдержке образцов в расплаве в керамических тиглях в составе стекол наблюдаются следы алюминия, что связано с взаимодействием расплава с материалом тигля. Показано, что структура образцов, полученных после длительной выдержки в расплаве является однородной, а элементы Na и Vi равномерно распределены по объёму образца.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ВИСМУТА И НАТРИЕВЫХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Влияние оксида висмута и натриевых добавок на плотность стёкол

В зависимости от технологии получения и концентрации исходных компонентов образцы различаются по плотности и микротвёрдости. Экспериментальные данные о плотности стёкол всех типов приведены в табл. 2.4.

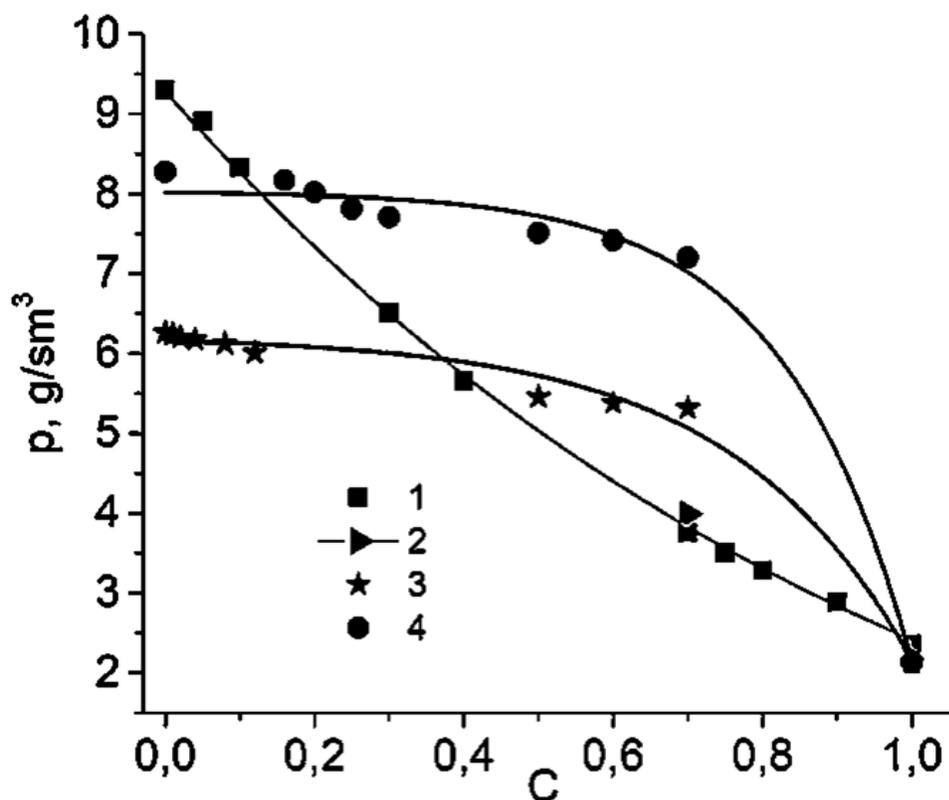


Рис. 3.1. Зависимость плотности стеклообразных образцов от их состава:

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 $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$.

Как отмечено в работе [158], стёкла на основе состава $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при мольной концентрации тетрабората натрия выше 70% обладают более высокой прозрачностью по сравнению с образцами, содержащими меньшее количество $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Графическое представление данных табл. 2.4 (рис. 3.1) позволяет сделать дополнительные выводы о взаимосвязи между составом и плотностью стёкол. Из рис. 3.1 видно, что в образцах типа I с увеличением содержания Vi_2O_3 (или, соответственно, с уменьшением содержания $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) плотность возрастает. Это особенно выражено в образцах, полученных без применения твердофазного синтеза. Такие результаты подтверждают, что изменение мольного соотношения компонентов в исходной смеси оказывает существенное влияние на плотность образующегося стекла. Повышение содержания Vi_2O_3 приводит к увеличению плотности, что, вероятно, связано с изменениями в структуре стеклообразной матрицы и образованием более плотной сетки за счёт участия атомов висмута. Это, в свою очередь, объясняет лучшую прозрачность образцов с более высоким содержанием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: плотная структура содержит меньше дефектов, способствующих рассеянию света.

Кроме того, из рис. 3.1 видно, что плотность стёкол, полученных без предварительного твердофазного синтеза и без длительной выдержки в расплаве (обозначены чёрной точкой), несколько выше по сравнению с образцами, подвергшихся как длительному твердофазному синтезу, так и продолжительной выдержке в расплаве. Это может быть связано с более медленным и комплексным перестроением структурных элементов стеклообразной матрицы в процессе синтеза, начинающимся с борной сетки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и продолжающимся по мере увеличения содержания Vi_2O_3 в системе.

В стёклах составов $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ наблюдается уменьшение плотности при увеличении концентрации NaOH . Это может быть обусловлено тем, что натрий способствует разрушению

кристаллических фаз и подавляет кристаллизацию боратов висмута, приводя к формированию менее плотной аморфной структуры.

Полученные нами экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными работ [38, 46, 83]. В частности, согласно [46], выдержка образцов при температуре плавления (1123 К) в течение 15–220 минут приводит к снижению плотности, что авторы объясняют уменьшением доли кислородных мостиков в структуре и разупорядочением стеклообразной сетки. Важно отметить, что в этих экспериментах использовались фарфоровые тигли.

Известно, что соединения висмута могут активно взаимодействовать с материалом тигля при высокотемпературной обработке [163]. Это позволяет предположить, что снижение плотности, зафиксированное в работе [46], может быть связано с потерями висмута в результате его взаимодействия с керамикой. В наших экспериментах были отмечены изменения внешнего вида тиглей: пожелтение, а в некоторых случаях-образование отверстий. Эти наблюдения представляют собой новое уточнение, которое было добавлено в данное исследование.

Дополнительное подтверждение взаимодействия висмута с материалом тигля получено при изучении спектрограмм образцов (рис. 2.9), подвергшихся длительной выдержке при 850 °С в керамических тиглях. Анализ проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-35CF JEOL с детектором Si(Li) при ускоряющем напряжении 20 кВ. В составе исследуемых образцов было зафиксировано присутствие алюминия, что указывает на диффузию компонентов материала тигля в стекло и подтверждает химическое взаимодействие расплава с керамикой при высоких температурах [150].

3.2. Влияние оксида висмута и натриевых добавок на микротвёрдость стёкол

На рис. 3.2 представлены результаты экспериментов по измерению микротвёрдости висмутсодержащих боратных стёкол. Из табл. 2.4 и рис. 3.2 следует, что микротвёрдость стекла первого типа обратно пропорциональна его плотности и возрастает с увеличением концентрации тетрабората натрия (или, соответственно, уменьшается с ростом содержания оксида висмута) в исходной смеси двухкомпонентной системы.

Микротвёрдость стёкол, полученных с применением твёрдофазного синтеза и подвергнутых длительной выдержке в расплаве существенно ниже по сравнению с образцами, полученными без такой выдержки (чёрная точка). Это указывает на важную роль условий тепловой обработки в формировании механических свойств стёкол.

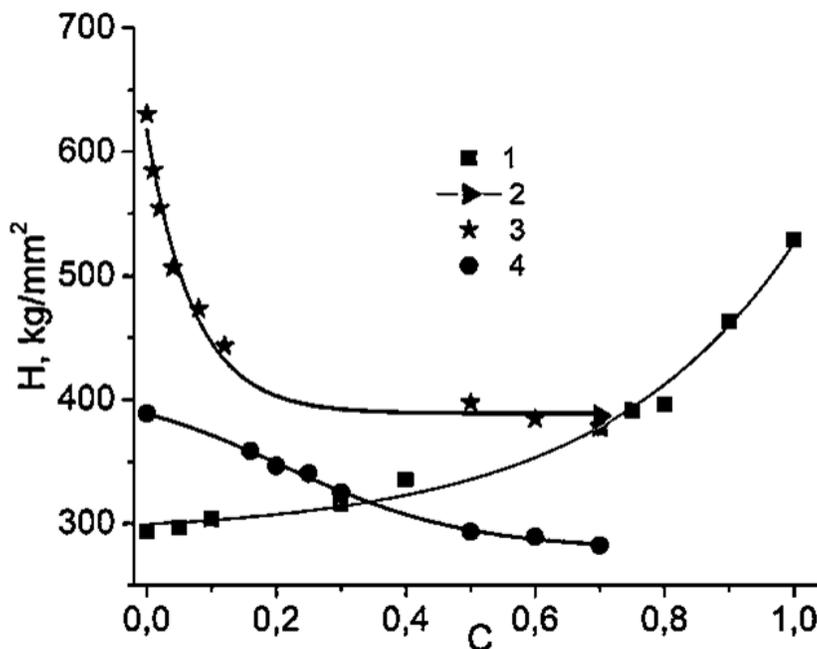


Рис. 3.2. Зависимость микротвёрдости стеклообразных образцов от их состава: 1—система $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2—стекло того же состава при 0,3 моль Bi_2O_3 , полученное без предварительной выдержки в расплаве; 3—система $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$; 4—система $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$.

Следует отметить, что исходные вещества, используемые в синтезе – оксид висмута и тетраборат натрия, полученные путём быстрого охлаждения расплава до комнатной температуры, существенно различаются по плотности и твёрдости. Так, тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) обладает высокой микротвёрдостью (528,9 кГ/мм²) и низкой плотностью (2,358 г/см³), в то время как Bi_2O_3 характеризуется низкой твёрдостью (293,46 кГ/мм²) и высокой плотностью (9,3 г/см³). При этом оксид висмута, полученный таким способом, является хрупким и склонным к разрушению даже при незначительном механическом воздействии.

Для образцов второго и третьего типов $[(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}]$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ соответственно микротвёрдость также снижается с увеличением содержания NaOH в исходной смеси (рис. 3.2). Из графика видно, что в образцах второго типа при увеличении концентрации NaOH до 0,12 моль, а в образцах третьего типа – до 0,3 моль наблюдается резкое снижение микротвёрдости. При дальнейшем увеличении содержания NaOH (более 0,5 моль) снижение микротвёрдости становится менее выраженным. Этот эффект объясняется разрыхляющим действием ионных добавок натрия, приводящим к разрушению кристаллической фазы и увеличению степени беспорядка в структуре стекла.

Следует также отметить различия в кристаллической структуре компонентов: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образует кристаллическую решётку, в которой ионы натрия и бора соединены с атомами кислорода, формируя цепочечные и кольцевые структуры. Бораты в целом обладают сложной структурой, а тетраборат натрия является одним из её типичных представителей. Соединение Bi_2O_3 же кристаллизуется в кубической сингонии, демонстрируя отличные от боратов механические характеристики. Эти структурные особенности в значительной мере определяют различия в твёрдости, плотности и хрупкости получаемых стёкол.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что добавление NaOH в исходную смесь соединений системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$ приводит к снижению как плотности, так и микротвёрдости стеклообразных материалов, что связано с модификацией их внутренней структуры.

Выводы по главе III

1. Установлено, что в стеклообразных образцах типа I ($\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$) плотность увеличивается с ростом содержания Vi_2O_3 . Образцы без предварительного синтеза и выдержки в расплаве обладают большей плотностью, что связано с особенностями структурной перестройки.

2. Для образцов типов II ($(\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) и III ($(2\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$) с увеличением содержания NaOH плотность снижается за счёт разрушения кристаллических фаз и разрыхления структуры.

3. Микротвёрдость стекол типа I обратно пропорциональна плотности и уменьшается с ростом Vi_2O_3 . Длительная выдержка в расплаве снижает твёрдость из-за разупорядочивания структуры.

4. Добавление NaOH в стекла типов II и III снижает как плотность, так и микротвёрдость. На начальных концентрациях NaOH твёрдость уменьшается резко, при более высоких – снижается плавно.

5. Различия в кристаллической структуре компонентов (кубическая у Vi_2O_3 и цепная у $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$) значительно влияют на механические свойства полученных стеклообразных материалов.

ГЛАВА IV. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЁКОЛ СИСТЕМ

$\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$

4.1. Температурная зависимость удельной теплоёмкости стеклообразных образцов

В ходе исследований по получению кристаллизующихся тройных соединений на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и Vi_2O_3 [158] было показано, что в широком диапазоне концентраций наполнителей формируются многофазные системы различного состава, включающие как кристаллические, так и аморфные фазы. Однако, несмотря на разнообразие компонентов кристаллической фазы, тройные оксидные соединения с включениями В, Vi и Na выявлены не были [100]. Вместе с тем, при мольной доле Vi_2O_3 менее 30% удалось получить прозрачные однородные стёкла высокого качества [150].

В рамках настоящего исследования при изучении температурных зависимостей удельной теплоёмкости особое внимание было уделено релаксационным процессам, сопровождающим процесс формирования стеклообразного состояния в ходе охлаждения расплава. В данной главе рассмотрены особенности температурных зависимостей удельной теплоёмкости стёкол, полученных на основе соединений $\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$, в условиях быстрого свободного охлаждения расплава в окружающую среду до комнатной температуры. Концентрация компонентов, температуры плавления и условия термической выдержки приведены в табл. 4.1, а экспериментальные результаты - на рис. 4.1-4.3; номера образцов в таблице соответствуют номерам на рисунках.

Полученные результаты показывают, что температурные зависимости теплоёмкости стеклообразных образцов систем $\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3 -$

$2\text{B}_2\text{O}_3$) + $\beta \cdot \text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$ обладают характерными особенностями. Видно, что удельная теплоёмкость, рассчитанная по формулам (2.8) и (2.9) (глава II), после начала охлаждения расплава, как это видно из рис. 4.1, 4.2 и 4.3, уменьшается до некоторого минимума в температурном интервале 950-1000 К, а затем по мере охлаждения начинает расти, достигая максимума при 600 – 650 К. При дальнейшем охлаждении образцов удельная теплоемкость уменьшается, достигая минимума при температуре приблизительно 400 К, а затем растет вплоть до комнатных температур.

Таблица 4.1

Концентрации включений,
температуры и время выдержки расплавов стёкол

Образцы	Концентрация, % Bi_2O_3 , α^* NaOH , β^{**}	Температура расплава, °С	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 $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$			
12	0	750	7
13	16	750	7
14	20	750	7

15	25	750	7
16	30	750	7

*в образцах I типа; ** в образцах II и III типа;

***образец 4 по составу соответствует образцу 5, но получен без длительной выдержки расплава.

Такой необычный характер расчётной удельной теплоемкости является следствием того, что условия охлаждения наших образцов в применяемом методе не отвечают условию равновесности, которое предполагается законом Ньютона-Рихмана. В условиях быстрого охлаждения (начальная скорость охлаждения порядка 2000 К/мин, а в конце – десятков градусов в минуту) и низкой теплопроводности стеклообразных образцов и их вязкого расплава не успевают устанавливаться равновесная температура по объёму образца и платинового тигля, с поверхности которого происходит отбор тепловой энергии. Поэтому расчётная удельная теплоёмкость не отражает истинного значения этой характеристики, а представляет собой эффективную (кажущуюся) удельную теплоёмкость. Она выступает индикатором молекулярных процессов, сопровождающих преобразование подвижности и структуры стеклообразных образцов при быстром охлаждении расплава. В дальнейшем под удельной теплоёмкостью будет подразумеваться именно её кажущееся значение.

Перед началом обсуждения экспериментальных результатов отметим несколько характерных моментов в поведении температурных зависимостей расчётных кажущихся удельных теплоемкостей стекол разного состава ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)$, $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)$) модифицированных Bi_2O_3 либо NaOH (рис. 4.1, 4.2 и 4.3):

- Наряду с общей схожестью трех семейств кривых температурных зависимостей удельной теплоемкости они отличаются величиной и положением максимума, что является следствием эффекта замещения легких атомов В на тяжелые атомы Вi – с увеличением содержания в составе стекла атомов Вi величина удельной теплоемкости в максимуме уменьшается, а максимум сдвигается в сторону низких температур;

- Визуальная оценка вязкости расплавов стекол показывает, что наименьшей вязкостью обладает расплав стекла состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)$ с добавлением 0,04 молей NaOH, а наибольшей – стекло $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)$ с добавлением 0,3 молей NaOH;

- Влияние содержания Na в составе стекла в меньшей степени оказывает на характер изменения кривых удельной теплоемкости при температурах ниже основного максимума и существенно изменяет характер кривых выше температуры максимума вплоть до температур плавления;

- В ряде работ [9, 164] подчеркивается, что в области стеклования вплоть до температур плавления в стеклах, обладающих большой вязкостью, характерен кластерный механизм молекулярной подвижности.

Высокая вязкость расплавов обуславливает значительное время релаксации процессов молекулярной перестройки и формирования пространственной сетки, характерной для боратных стёкол [164]. Поскольку воспроизведение экспериментов по температурным зависимостям вязкости исследуемых образцов с варьированием содержания модификатора оказалось технически затруднительным, для анализа были использованы литературные данные по вязкости боратного стекла B_2O_3 , модифицированного оксидом натрия Na_2O , обобщённые в работе [9]. Эти данные приведены на рис. 1.3 *a* в виде концентрационной зависимости температуры равного логарифма вязкости боратного стекла, содержащего оксид натрия.

4.1.1. Удельная теплоёмкость стёкол состава $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Из рис.4.1 *a* видно, что характер температурных зависимостей удельной теплоемкости стекол состава $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1-\alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ имеют совпадающие особенности, характерные для температурных зависимостей удельной теплоемкости стекол, рассмотренных выше. Однако имеются некоторые отличия, наблюдаемые при изменении концентрации вводимого в исходную смесь оксида висмута Bi_2O_3 .

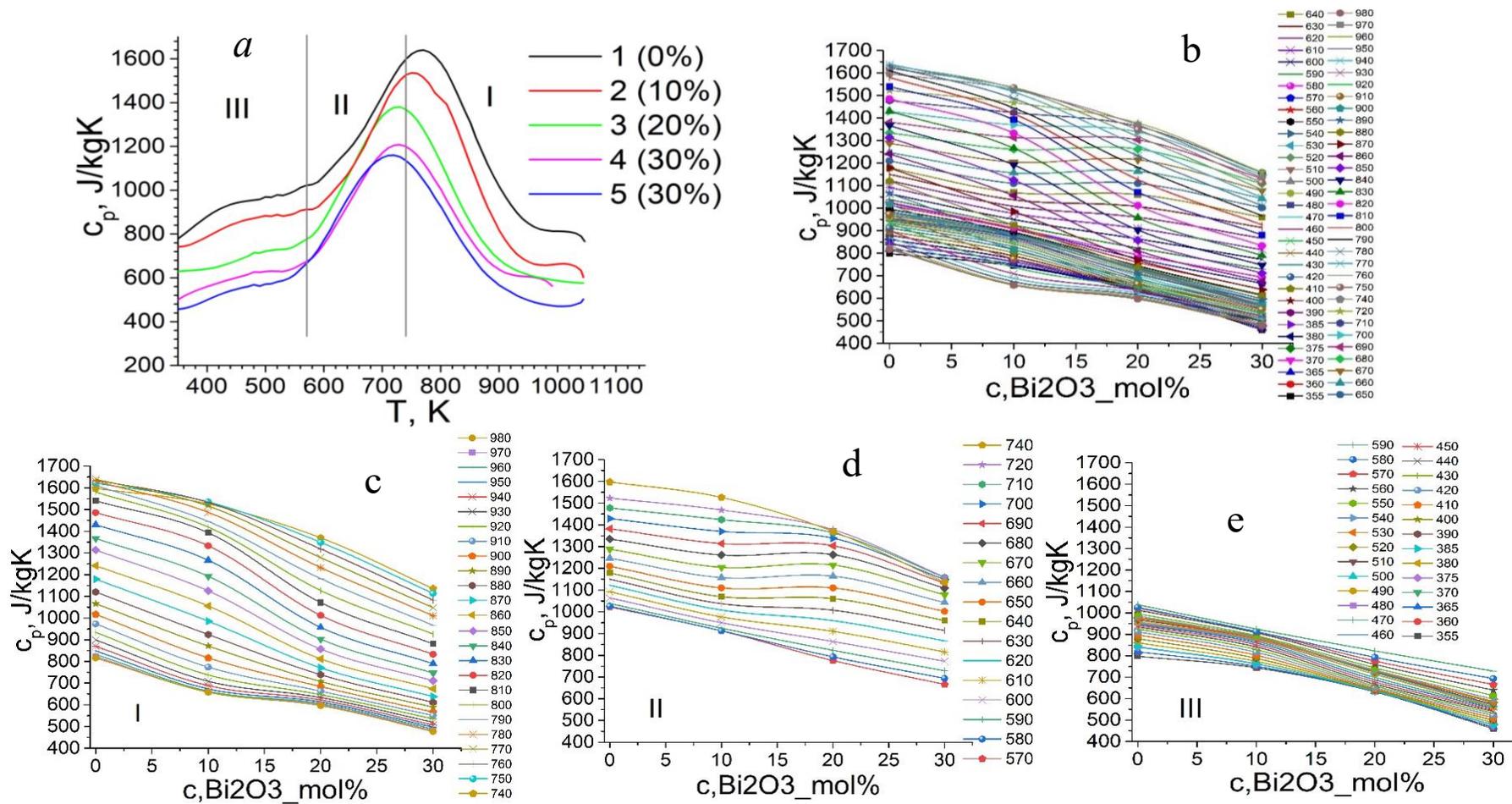


Рис. 4.1. *a*-температурные зависимости удельной теплоёмкости образцов $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ с α молей Bi_2O_3 ; *b*-концентрационные зависимости удельной теплоёмкости для всей области изменения температуры; *c*, *d*, *e*-концентрационные зависимости удельной теплоёмкости для температурных интервалов, обозначенных теми же цифрами на рис. 4.1 *a*.

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, наблюдаемых при низких температурах для каждой концентрации вводимого оксида висмута.

Для образцов $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ было построено семейство изотерм концентрационных зависимостей удельной теплоемкости (рис.4.1 *b*). Поскольку эти зависимости весьма сложны, они были разобраны на слои (рис.4.1 *c, d, e*), соответствующие интервалам температур, обозначенным римскими цифрами I, II и III на рис.4.1 *a*. Из этих рисунков видно, что характер изменения изотерм стекла $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с увлечением концентрации Bi_2O_3 в исходной смеси заметно отличается от изотерм стекол $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \cdot \text{NaOH}$. Для всех изотерм характерен существенный наклон в сторону больших концентраций оксида висмута. Эта особенность является следствием эффекта замещения легких атомов бора на значительно тяжелые атомы висмута, сводящегося к уменьшению удельной теплоемкости.

Отсутствие ярко выраженных максимумов удельной теплоемкости на изотермах является следствием того факта, что содержание Na в этих образцах при всех концентрациях Bi_2O_3 по отношению к атомам бора равно отношению 1:2. В температурном интервале I (рис.4.1 *c*) в образцах с концентрацией Bi_2O_3 20 мол.% молекулярная подвижность повышается при температурах, близких к 1000 К и низких, близких к 700 К (рис.4.1 *d*). Для образца с концентрацией 10 мол.% молекулярная подвижность повышается при температурах близких к 810 К (рис.4.1 *a*) и температурах 550 – 350 К (рис.4.1 *e*).

4.1.2. Удельная теплоёмкость стёкол состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$

Среди всех исследованных образцов наибольшее сходство с результатами работы [9] демонстрируют образцы, полученные на основе соединения $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)$, что делает их удобными для анализа теплоёмкости в режиме охлаждения расплава. При этом использование результатов по боратым стёклам оправдано, поскольку рентгенофазовый анализ применяемой щёлочи NaOH до и после термообработки показал более 40% содержание Na_2O [165].

Для удобства обработки экспериментальные данные температурной зависимости удельной теплоемкости при разных концентрациях модификатора NaOH были перестроены в семейство изотерм концентрационных зависимостей удельной теплоемкости во всем интервале температур охлаждения образцов с интервалом ~ 10 °С, что приведены на рис. 4.2 *b*. Получилась достаточно сложная, многослойная система изотерм, однако она может быть разобрана по слоям, которые соответствуют температурным интервалам, обозначенных римскими цифрами от I до IV на рис. 4.2 *c, d, e, f*. Эти слои изотерм приведены на рис. 4.2 *a* и обозначены соответствующими числами I, II, III, IV.

На рис. 4.2 *c* изображены изотермы участка охлаждения расплава I в интервале от 1060 К до 964 К. Характерными особенностями являются: расположение максимума при ~ 4 мол.%, уменьшение теплоемкости при переходе от верхней изотермы к нижней, снижая высоты максимума и увеличение его полуширины. Сравнение данного рисунка с рис. 1.3 *c* дает основание заключить, что форма изотерм, положение максимума на обоих рисунках совпадает, если вместо вязкости рассматривать молекулярную подвижность кластерного типа, причем форма изотермы определяется образованием связей бора в третьей и четвертой координации под влиянием щелочного модификатора Na.

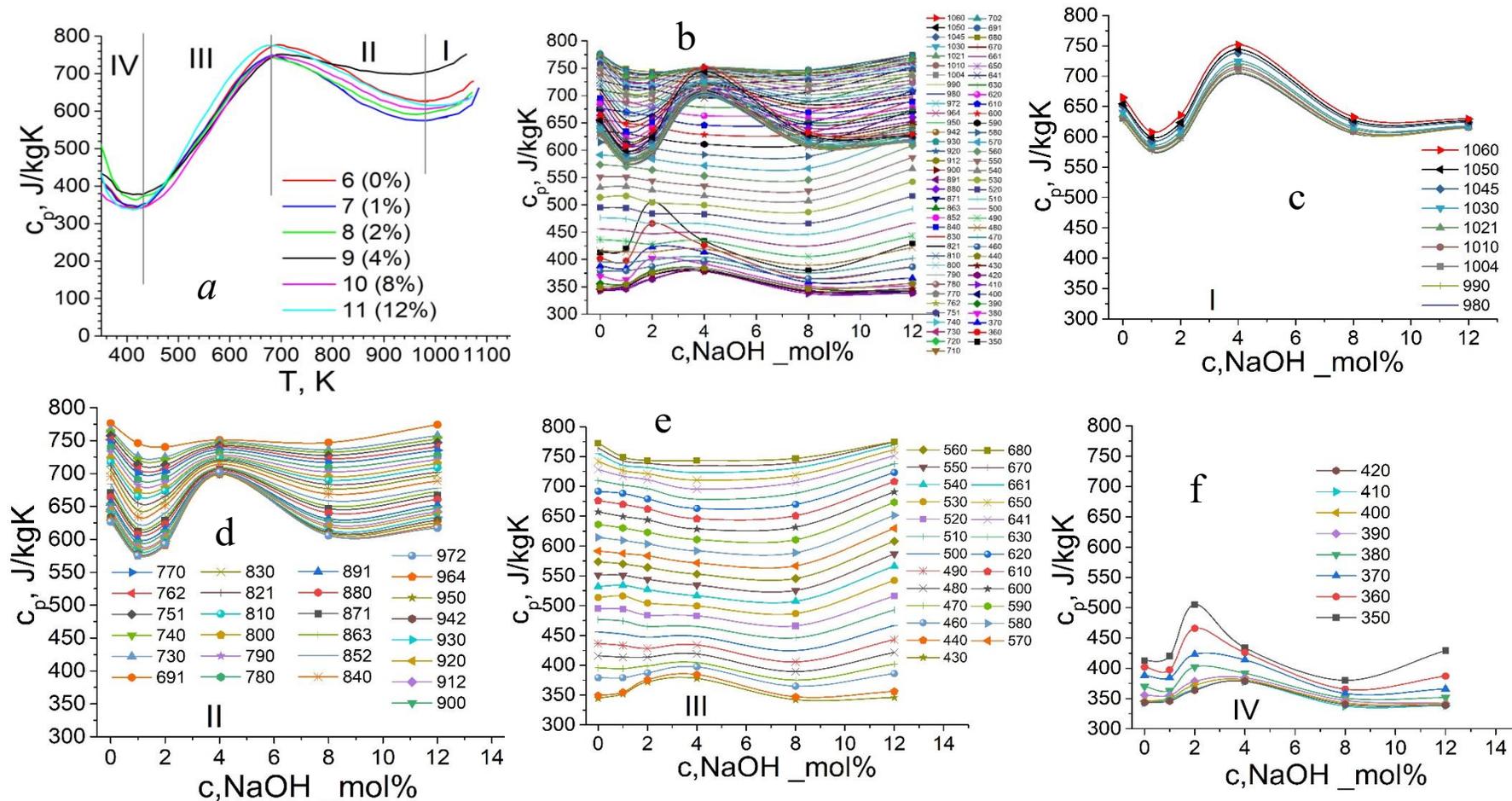


Рис. 4.2. *a* – температурные зависимости удельной теплоёмкости образцов $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_9$ с β молями NaOH; *b* – концентрационные зависимости удельной теплоёмкости, построенные для всей области изменения температуры; *c*, *d*, *e*, *f* – концентрационные зависимости удельной теплоёмкости, соответствующие температурным интервалам, обозначенные теми же цифрами на рис. 4.2 *a*.

Дальнейшее охлаждение расплава (рис. 4.2 *d*) происходит в интервале от нижней изотермы 950 К до верхней 691 К. В этом диапазоне наблюдается увеличение теплоёмкости, при одновременном снижении высоты максимума почти до нуля; его положение фиксируется при 4 мол.%. При этом полуширина увеличивается. На изотерме 680 К (рис. 4.2 *e*) максимум вырождается в горизонтальный участок кривой. Охлаждение в интервале от 680 до 420 К сопровождается рядом эффектов. Теплоёмкость уменьшается по мере снижения температуры. Первоначальное максимальное значение удельной теплоёмкости, соответствующее исходному немодифицированному стеклу, при понижении температуры постепенно смещается к образцу с концентрацией 1 %. Одновременно формируется новый максимум около 4 %, для которого характерно уменьшение полуширины и рост высоты. На изотерме 420 К данный максимум становится доминирующим. При дальнейшем переходе к участку охлаждения IV (рис. 4.2 *f*), от 420 до 350 К, удельная теплоёмкость вновь растёт. Максимум сдвигается в область 2 %, его высота увеличивается, а полуширина уменьшается.

4.1.3. Удельная теплоёмкость стёкол состава $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3) + \beta\text{NaOH}$

На рис. 4.3 *a* представлены температурные зависимости удельной теплоемкости образцов $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ при изменении концентрации модифицирующей добавки от 0 до 30 мольных % NaOH. При общей схожести температурных зависимостей удельной теплоемкости на рис. 4.2 и 4.3 имеются и отличительные особенности. Так, значение удельной теплоемкости в максимуме меньше, а его положение смещается в сторону более низких температур, что является следствием эффекта замещения легких атомов бора на тяжелые атомы висмута (содержание висмута в этом типе образцов в два раза превышает число атомов бора). Значительно большее снижение участков кривых удельной теплоемкости в области температур ~ 1000 К по сравнению с образцами $(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ можно отнести на их большую вязкость расплава.

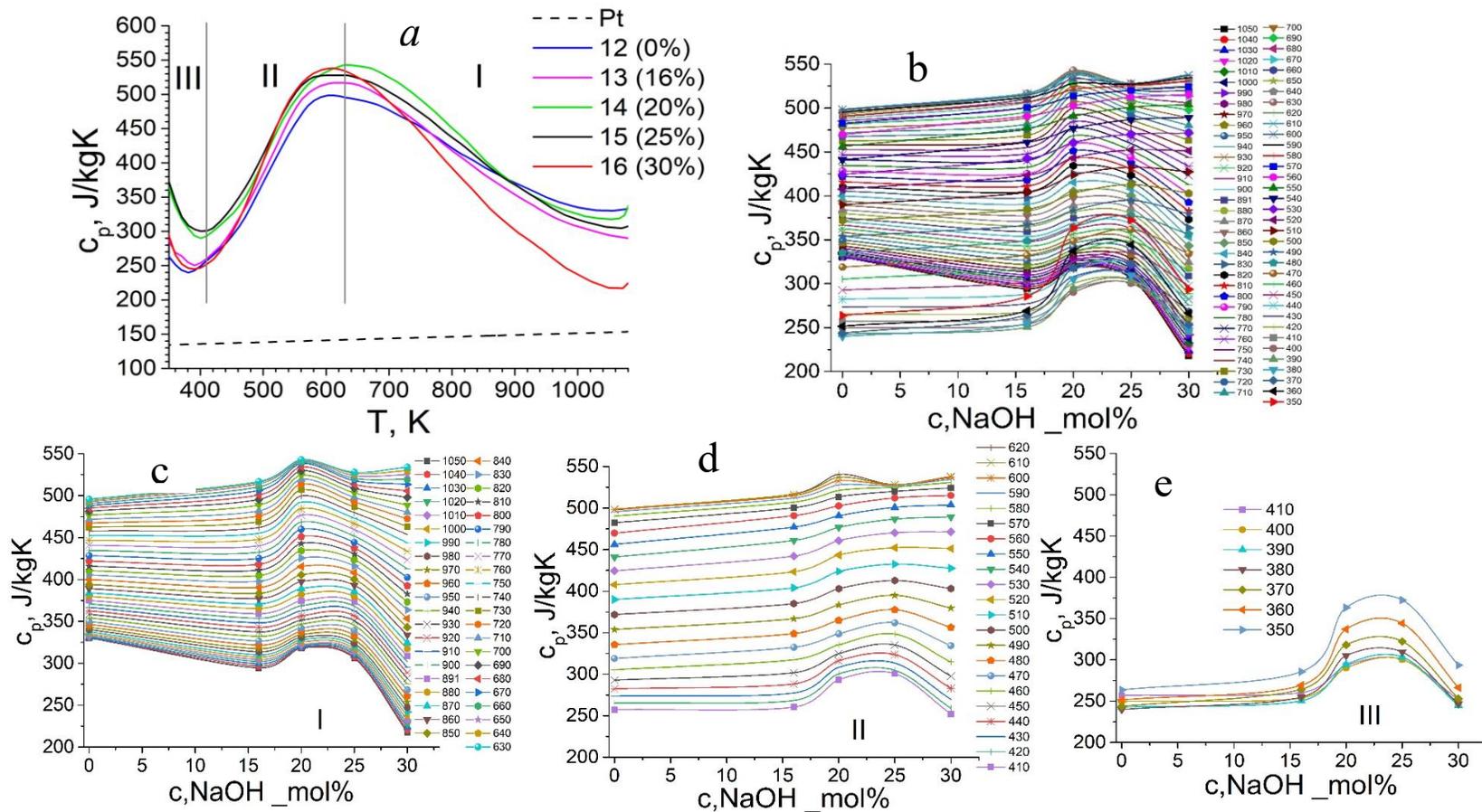


Рис. 4.3. *a* – температурная зависимость удельной теплоёмкости образцов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ с β молей NaOH. *b* – концентрационная зависимость удельной теплоёмкости, построенная для всей области изменения температуры. *c*, *d*, *e* – концентрационные зависимости удельной теплоёмкости, соответствующие температурным интервалам, обозначенные теми же цифрами на рис. 4.3 *a*.

Общая концентрационная зависимость удельной теплоемкости на рис. 4.3 *b* сильно отличается от предыдущего случая, приведенного на рис. 4.2. Она также является многослойной. Отдельные слои, приведенные на рисунке снизу, соответствуют температурным интервалам, обозначенным римскими цифрами I, II и III на рис. 4.3 *a*. Исходный состав ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$) представляет собой хорошо кристаллизующийся материал $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Однако в условиях быстрого охлаждения расплава (~ 2000 К/мин) кристаллическая фаза образцов, примерно наполовину состоящая из этих кристаллов, составляет 16,58 %. С увеличением содержания NaOH в исходной смеси с 16 до 30 мол.% кристаллическая фаза в образцах уменьшается до 8,74 и 2,65%, соответственно. На всех рисунках концентрационных зависимостей удельной теплоемкости семейство изотерм можно разделить на два участка: участок от 0 до 16 мол.%, на котором удельная теплоемкость мало меняется; участок от 16 до 30 мол.%, на котором форма изотерм изменяется с ростом концентрации щелочного модификатора Na и изменением температуры.

На рис.4.3 *c*, который по своему характеру соответствует рис.4.2 *d*, приведены изотермы удельной теплоемкости при охлаждении расплава ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$) + $\beta\cdot\text{NaOH}$ от 1040 до 630 К. При температуре 1040 К образец с концентрацией NaOH 30 мол.% имеет наименьшую удельную теплоемкость. Она растёт с уменьшением концентрации вплоть до нулевой концентрации, проходя последовательно через промежуточные максимум при ~ 22 мол.% и минимум при 16 мол.%. По мере охлаждения максимум теплоемкости смещается к концентрации 20 мол.%, увеличение удельной теплоемкости в интервале концентраций 30 – 25 мол.% при температурах меньших 730 К сменяется на ее спад вплоть до нулевой концентрации модификатора, проходя при этом промежуточный небольшой максимум при 20 мол.%.

На рис. 4.3 *d* приведены изотермы удельной теплоемкости на II участке охлаждения образца (рис. 4.3 *a*) в температурном интервале от 680 до 400 К. Из

рисунка видно, что участки изотерм в пределах концентраций от 0 до 16 мол.% смещаются вниз почти параллельно друг другу, при этом удельная теплоемкость уменьшается. Снижение участков изотерм выше 16 мол.% сопровождается уменьшением высоты максимума при 20 мол.% почти до 0 при температурах $\sim 580 - 570$ К и превращению его в широкий максимум вблизи 25 мол. % и при 400 К. Его высота постепенно растет, а полуширина уменьшается. Такое изменение формы изотерм на участке концентраций 16 – 30 мол.% образца $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5) + \beta\cdot\text{NaOH}$ повторяет характер изменения формы изотерм образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_5) + \beta\cdot\text{NaOH}$ на рис. 4.2. III и отражает влияние щелочного модификатора на молекулярную структуру и молекулярную подвижность увеличивающейся аморфной стеклообразной фазы образца в силу разрушающего действия Na. На последнем участке охлаждения (рис. 4.2 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 $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_5) + \beta\cdot\text{NaOH}$ с максимумом 4 – 2 мол.% на рис. 4.2 f.

Переходными можно считать изотермы, аналогичные показанным на рис. 4.2 e и 4.3 d, когда максимумы вырождаются в почти прямолинейные участки. К ним относится ряд изотерм, близких к изотерме 740 К, имеющей форму выпуклой кривой без дополнительных изгибов.

Перечисленные особенности изменения элементов изотерм и учет кластерного характера молекулярной подвижности в стеклах, обладающих большой вязкостью, дают основание для физической интерпретации процессов на каждом температурном интервале охлаждения расплава стеклообразных образцов состава $\alpha\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\cdot\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_5) + \beta\cdot\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5) + \beta\cdot\text{NaOH}$. На начальной стадии охлаждения вязкого расплава стекла, когда темп отбора тепла с поверхности платинового тигля (~ 2000 К/мин) на много превышает скорость компенсации его убыли из внутренних областей образца (на

этой стадии охлаждения его расплава) вследствие низкой теплопроводности, малой молекулярной подвижности, которая уменьшается с уменьшением температуры. Возникает эффект запаздывания, вследствие чего измерительная система фиксирует уменьшение температуры тигля с большей скоростью, чем в случае, если бы процесс охлаждения протекал в равновесных условиях, без запаздывания. Это приводит к занижению значений рассчитываемой удельной теплоемкости. Степень занижения расчетной удельной теплоемкости от истинной, рассчитанной для равновесного случая, зависит от отличия 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. Из рис. 4.1-4.3 видно, что наименьшая глубина минимума рассчитанной удельной теплоемкости наблюдается для образца ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{V}_2\text{O}_3$) с добавкой 4 мол.% NaOH, который обладает наименьшей визуальной вязкостью расплава (наибольшей подвижностью), а наибольшая глубина минимума достигается для образца ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$) с 30 мол.% добавкой NaOH для всех образцов на основе $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Расплавы образцов двух последних типов обладают наибольшей визуальной вязкостью, а значения удельной теплоемкости в минимуме на I участке (рис. 4.1 а и рис. 4.3 а) соответствующей изотермы приближаются к значениям, измеренным при комнатной температуре. Поскольку при комнатных температурах стекла представляют собой твердые тела, в которых кластерная подвижность заморожена (очень большие времена релаксации), на наш взгляд, можно говорить о динамическом замораживании молекулярной подвижности на участке быстрого охлаждения расплава. При этом теплоемкость будет преимущественно определяться локальной молекулярной подвижностью. Для других образцов, для которых глубина минимума на участках I температурной зависимости удельной теплоемкости не достигает максимальной глубины, значение удельной теплоемкости определяется локальной и частично

динамически замороженной кластерной молекулярной подвижностью. Дальнейшее охлаждение расплава стекол при переходе к температурному участку II на рис.4.2 и в пределах участка I на рис.4.1 и 4.3 скорость охлаждения значительно снижается, времена отбора и компенсации потери тепла сближаются, происходит динамическое размораживание кластерной молекулярной подвижности, кажущаяся удельная теплоемкость увеличивается и при некоторой температуре достигает максимального значения. Дальнейшее охлаждение образцов сопровождается уменьшением удельной теплоемкости в связи со структурным стеклованием, осложненным релаксационными процессами поступления тепловой энергии из внутренних областей стеклующегося образца к его поверхности, контактирующей с платиновым тиглем вследствие значительного замедления процесса охлаждения. При этом из рис. 4.1*a, d*, 4.2 *a, e* и 4.3 *a, d* можно видеть, что при общем уменьшении молекулярной подвижности (до ~400 К), приводящем к уменьшению удельной теплоемкости, для образцов стекол с разными концентрациями натрия в их составе она меняется по-разному, приводя к изменению формы изотерм. Так, в образце $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ (рис. 4.2 *e*) область с повышенной подвижностью на изотермах при охлаждении образцов ниже температуры максимума удельной теплоемкости постепенно смещается с нулевой концентрации к 1 %, 2 % и 4 %, при 8 % подвижность наименьшая, а при 12 % она всюду повышается.

В образцах $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ (рис. 4.3 *d*) с малым содержанием кристаллической фазы в области концентраций Na 20 – 25 мол.% на изотермах также наблюдается максимум удельной теплоемкости, связанный с повышенной молекулярной подвижностью, который растет в процессе охлаждения образцов до температуры ~400 К.

На заключительном этапе охлаждения до комнатных температур в образцах $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ (рис. 4.2 *a, f*) максимум на изотермах при 4

мол.% увеличивается и смещается в область 2 мол.%. Аналогично, в образцах $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3) + \beta\cdot\text{NaOH}$ (рис. 4.3 *a, e*) наблюдается рост максимума в области концентраций Na 20–25 мол.%, сопровождающийся уменьшением полуширины пиков и увеличением удельной теплоёмкости. Подобный характер изменений подвижности и удельной теплоёмкости на первый взгляд представляется парадоксальным.

Однако, имея в виду кластерный характер молекулярной подвижности боратных стекол в широком температурном интервале от температур размягчения до плавления, способность бора образовывать соединения в третьей и четвертой координации, можно сделать заключение о том, что размеры кластеров на всем протяжении процесса стеклообразования в условиях быстрого охлаждения не остаются неизменными. Так, на начальной стадии охлаждения (рис. 4.1 *c*, рис. 4.2 *c, d* и рис. 4.3 *c*) при больших скоростях охлаждения происходит полное или частичное замораживание кластерной подвижности – удельная теплоемкость резко уменьшается, эффективный размер кластера мал (либо нулевой) теплоемкость определяется локальной молекулярной подвижностью. По мере уменьшения скорости охлаждения наблюдается процесс динамического размораживания кластерной молекулярной подвижности – размер кластеров растет (полуширина максимума на изотермах постепенно увеличивается, его высота уменьшается), в момент прохождения максимума удельной теплоемкости соответствующая изотерма, названная переходной, вырождается в отрезок прямой или гладкую дугу в широком интервале концентраций. Это отражает факт достижения максимально возможного размера молекулярного кластера. Дальнейшее охлаждение приводит к постепенному появлению одного или нескольких максимумов на изотермах, высота их растет, полуширина уменьшается. На этой стадии охлаждения скорость уменьшения температуры сильно падает, эффективный размер кластеров уменьшается в силу их вымерзания. Этот процесс продолжается и при достижении температур

близких к комнатной, однако при этом возможен рост удельной теплоемкости. Это возможно в том случае, если не вся тепловая энергия, запасенная в расплаве, выделилась при быстром охлаждении к этому моменту.

4.2. Температурная зависимость удельной электропроводности стеклообразных образцов при постоянном токе

Следует отметить, что в доступной научной литературе практически отсутствуют сведения об электрических свойствах стекол, одновременно содержащих натрий, висмут и бор. В связи с этим изучение температурных зависимостей электропроводности стеклообразных образцов, полученных на основе соединений $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ указанных составов при различных концентрациях оксида висмута Bi_2O_3 и гидроксида натрия NaOH несомненно является весьма актуальной задачей.

На рис. 4.4 представлены температурные зависимости электропроводности образцов стекол на основе соединений $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ с разной концентрацией модификаторов NaOH и Bi_2O_3 . Как видно, на температурных зависимостях электропроводности стекол чётко выделяются два интервала: слабый низкотемпературный (от комнатных до ~ 530 К) и высокотемпературный (530–700 К) с экспоненциальным ростом. Низкотемпературный интервал связан с низкой концентрацией носителей заряда и их крайне малой молекулярной подвижностью. Высокотемпературный интервал связан с термической активацией дополнительных носителей, среди которых начинают преобладать высокоподвижные ионы. Кроме того, видно, что проводимость стекол сложным образом зависит от концентрации наполнений (оксид висмута, NaOH) в составе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3)$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3)$. Последовательное изменение

концентрации Bi_2O_3 и NaOH в составе стекол не приводит к линейному сдвигу кривых проводимости и изменению значения проводимости, что может являться ложным основанием полагать какую-либо четкую концентрационную зависимость проводимости от содержания модификатора.

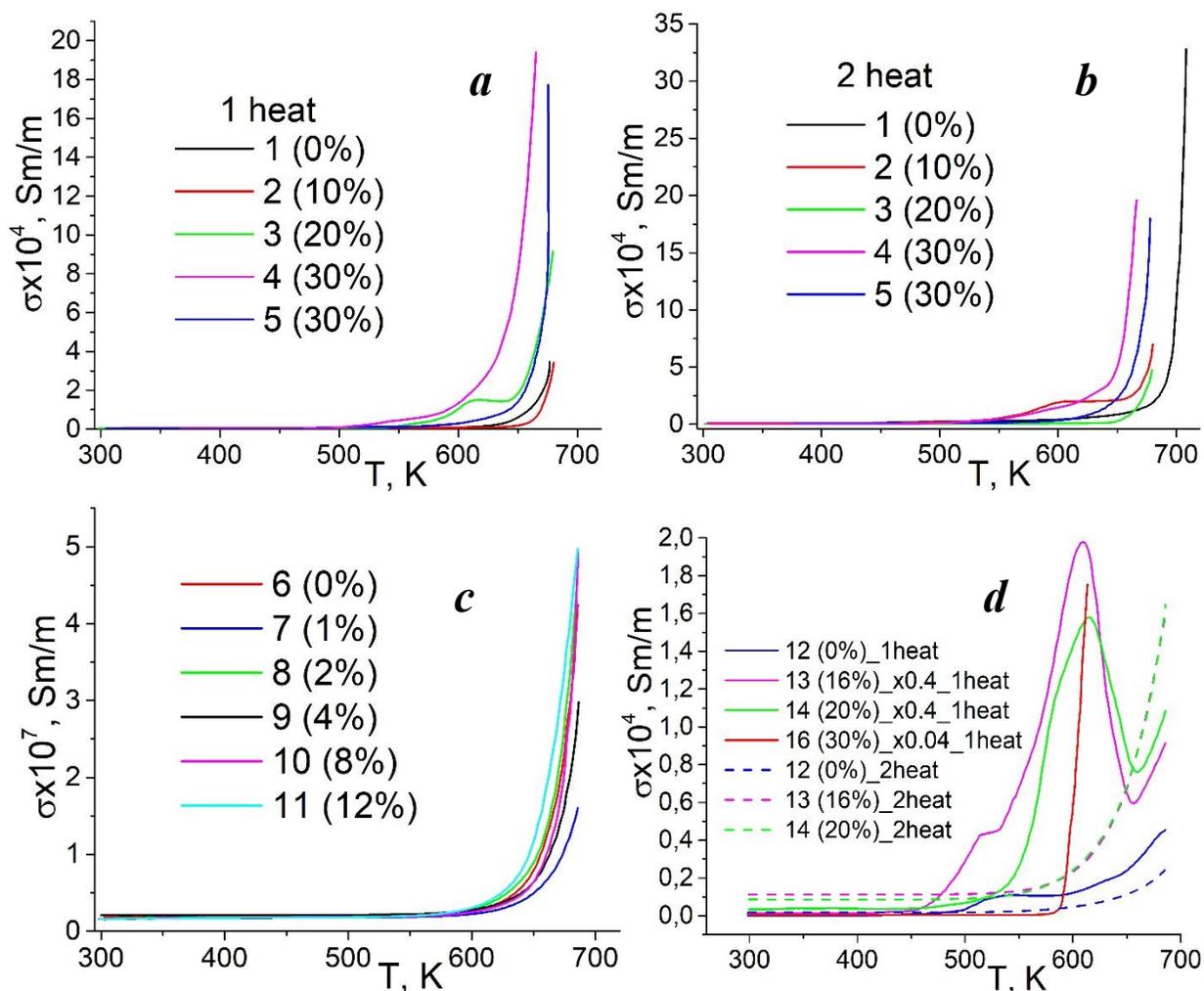


Рис. 4.4. Температурные зависимости электропроводности стекол: *a*, *b*- состав $\alpha \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при первом и повторном нагреве для различных концентраций Bi_2O_3 ; *c*- состав $(\text{Bi}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ и *d*- состав $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3) + \beta \text{NaOH}$ при различном содержании NaOH .

Для прояснения этого момента на рис. 4.5 в дополнение представлены рисунки семейств изотерм концентрационных зависимостей проводимости, построенных на основе температурных зависимостей проводимости на всем

температурном интервале с шагом 10 К. Как и в случае изучения теплоёмкости, такой способ представления данных оказался более информативным.

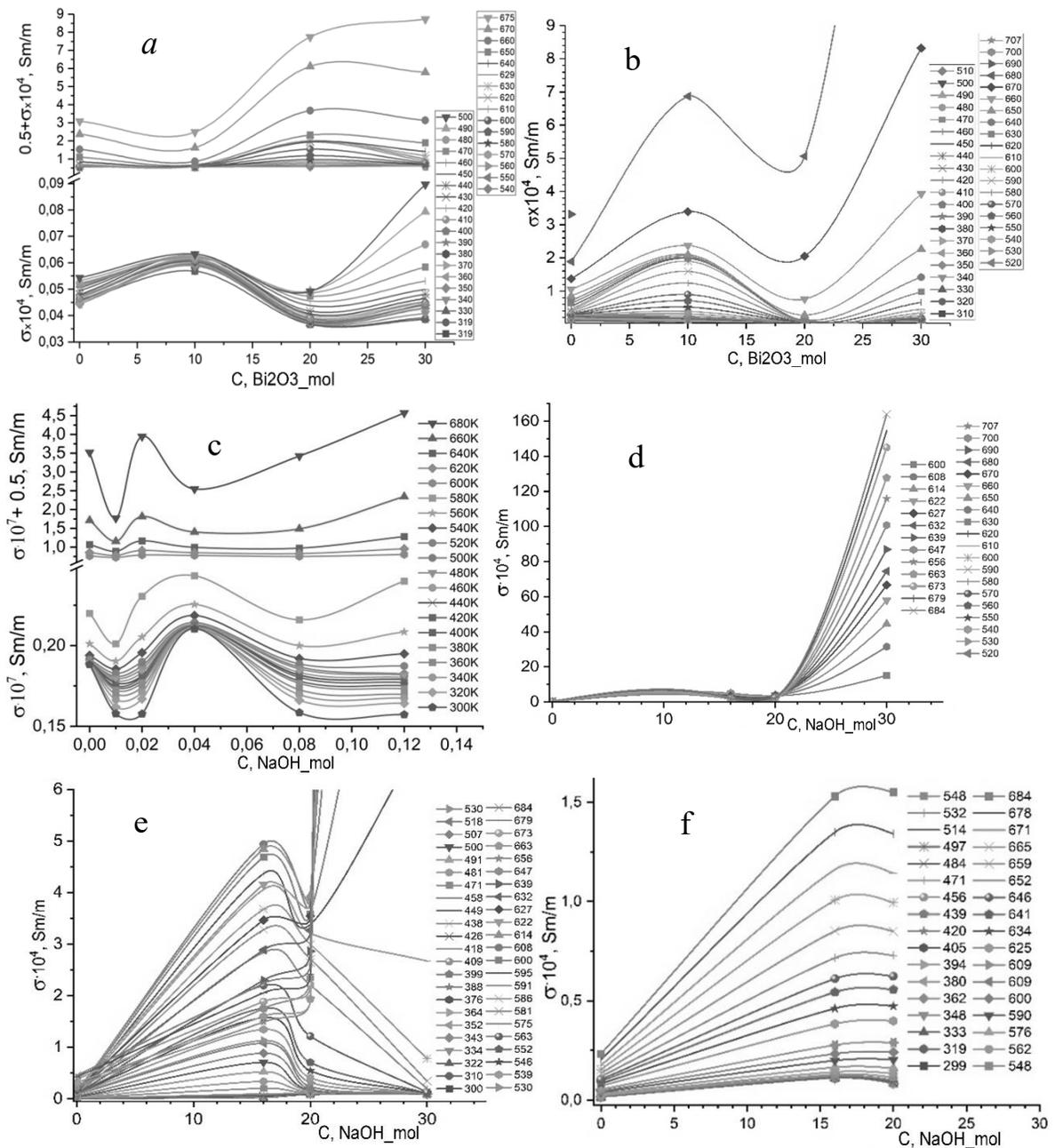


Рис. 4.5. Концентрационные зависимости удельной проводимости стёкол: *a*- состав $\alpha \cdot Vi_2O_3 + (1 - \alpha) \cdot Na_2B_4O_7$, первый нагрев; *b*- то же, повторный нагрев; *c*- состав $Vi_2B_4O_9 + \beta NaOH$, первый нагрев; *d*- состав $Vi_4B_2O_9 + \beta NaOH$, общий вид, первый нагрев; *e*- увеличенный масштаб при первом нагреве; *f*-то же, повторный нагрев.

Действительно, на концентрационной зависимости проводимости для всех трех типов стеклообразных образцов семейства изотерм для всего температурного интервала разбиваются на ряд подсемейств, характерных для промежуточных температурных интервалов.

При первом и повторном нагревах до 660 К во всех образцах фиксируется рост проводимости, однако характер зависимости от содержания Vi_2O_3 и NaOH различается в разных температурных интервалах. Так, при первом нагреве (рис. 4.5 *a*) до 540 К добавление 10 мол.% Vi_2O_3 увеличивает проводимость, тогда как 20 мол.% приводит к её снижению. При дальнейшем увеличении содержания до 30 мол.% проводимость вновь возрастает. В интервале 540–660 К зависимости меняются на противоположные. При повторном нагреве (рис. 4.5 *b*) до 500 К добавление Vi_2O_3 , вне зависимости от его концентрации, приводит к снижению проводимости, тогда как в высокотемпературной области наблюдается поведение, схожее с низкотемпературным при первом нагреве, но отличающееся по абсолютным значениям. Это можно объяснить тем, что при низких температурах Vi_2O_3 способствует образованию ионизованных акцепторных центров, увеличивающих концентрацию носителей, тогда как при больших концентрациях формируются нейтральные комплексы, уменьшающие их долю.

В высокотемпературной области снижение проводимости может быть обусловлено уменьшением подвижности носителей заряда из-за взаимодействия с дефектами кристаллической решетки или образования межфазных границ. Vi_2O_3 также может способствовать образованию кислородных вакансий – ловушек для носителей заряда.

Добавление NaOH в исходные образцы $\text{Vi}_2\text{V}_4\text{O}_9$ и $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ также оказывает существенное влияние на их проводимость (рис. 4.5 *c*). При введении 1 мол.% NaOH в исходную смесь $\text{Vi}_2\text{V}_4\text{O}_9$ удельная проводимость резко снижается и достигает минимального значения. При дальнейшем увеличении содержания NaOH до 4 мол.% удельная проводимость возрастает, достигая максимума, после

чего снова уменьшается при добавлении 8 и 12 мол.%. Самая низкая проводимость при низких температурах зафиксирована у образца 7, содержащего 1 мол.% NaOH. На низких температурах исходный образец $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_9$ демонстрирует наибольшую проводимость, тогда как образец $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ – наименьшую. С повышением температуры проводимость обоих типов образцов возрастает, однако характер её изменения определяется концентрацией NaOH. Так, при повторном нагреве образец с 16 мол.% NaOH показывает резкий рост проводимости, а при 20 мол.% — снижение (рис. 4.5 *f*). Особое поведение отмечено для образца 16 с 30 мол.% NaOH: он размягчается уже при 613 К (по сравнению с 720 К для образцов 13 и 14), отличается красноватым оттенком и демонстрирует резкий скачок проводимости вблизи 560 К, что может указывать на преобладание аморфной фазы и повышенную ионную подвижность.

Таким образом, влияние добавок NaOH и Bi_2O_3 на электропроводность имеет нелинейный характер, зависящий от температуры и концентрации. Особенно заметный рост проводимости у образца 16 с высоким содержанием NaOH указывает на существование оптимального состава для эффективного ионного транспорта.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что проводимость исследуемых стёкол носит ионный характер, а основными носителями заряда являются ионы натрия. Это подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии: интенсивность сигнала натрия экспоненциально уменьшается со временем, в то время как сигнал висмута остаётся стабильным (рис. 2.11, гл. 2), что связано с высокой подвижностью ионов Na^+ и их склонностью к «вымыванию» из зоны воздействия электронного пучка. Дополнительным доказательством служат визуальные изменения после нагрева и пропускания тока – вблизи катода формируется тёмный проводящий слой (рис. 2.13–2.15), обогащённый ионами натрия.

Цветовые изменения образцов (потемнение, помутнение) также указывают на структурные преобразования, влияющие на проводимость. При этом, как видно из рис. 4.5 *a, b*, характер зависимости проводимости от концентрации Vi_2O_3 сохраняется вдоль каждой изотермы, различается лишь скорость её изменения. В совокупности эти результаты подтверждают, что перенос заряда в исследуемых стёклах определяется ионным механизмом с участием ионов натрия, а на его проявление существенное влияние оказывают как структурные особенности стеклообразного состояния, так и

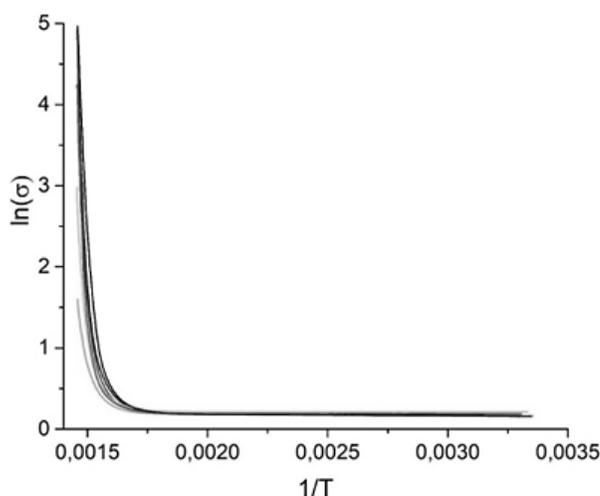


Рис. 4.6. Температурные зависимости удельной электропроводности стёкол в координатах $\ln \sigma - 1/T$.

При этом на заключительном участке кривых (в области высоких температур) зависимость приобретает линейный характер в координатах $\ln \sigma - 1/T$ (см. рис. 4.6), что позволяет определить энергию активации по уравнению Аррениуса.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \rightarrow \ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{W}{RT} \rightarrow W = -\frac{d \ln(\sigma)}{d\frac{1}{T}} \cdot R \quad (4.1)$$

На рис. 4.7 приведены концентрационные зависимости энергии активации проводимости для всех исследованных типов стёкол. Видно, что значения энергии активации изменяются с температурой и различаются при первом и повторном нагреве. При этом изотермы проводимости группируются в отдельные подсистемы, характер которых определяется типом стекла.

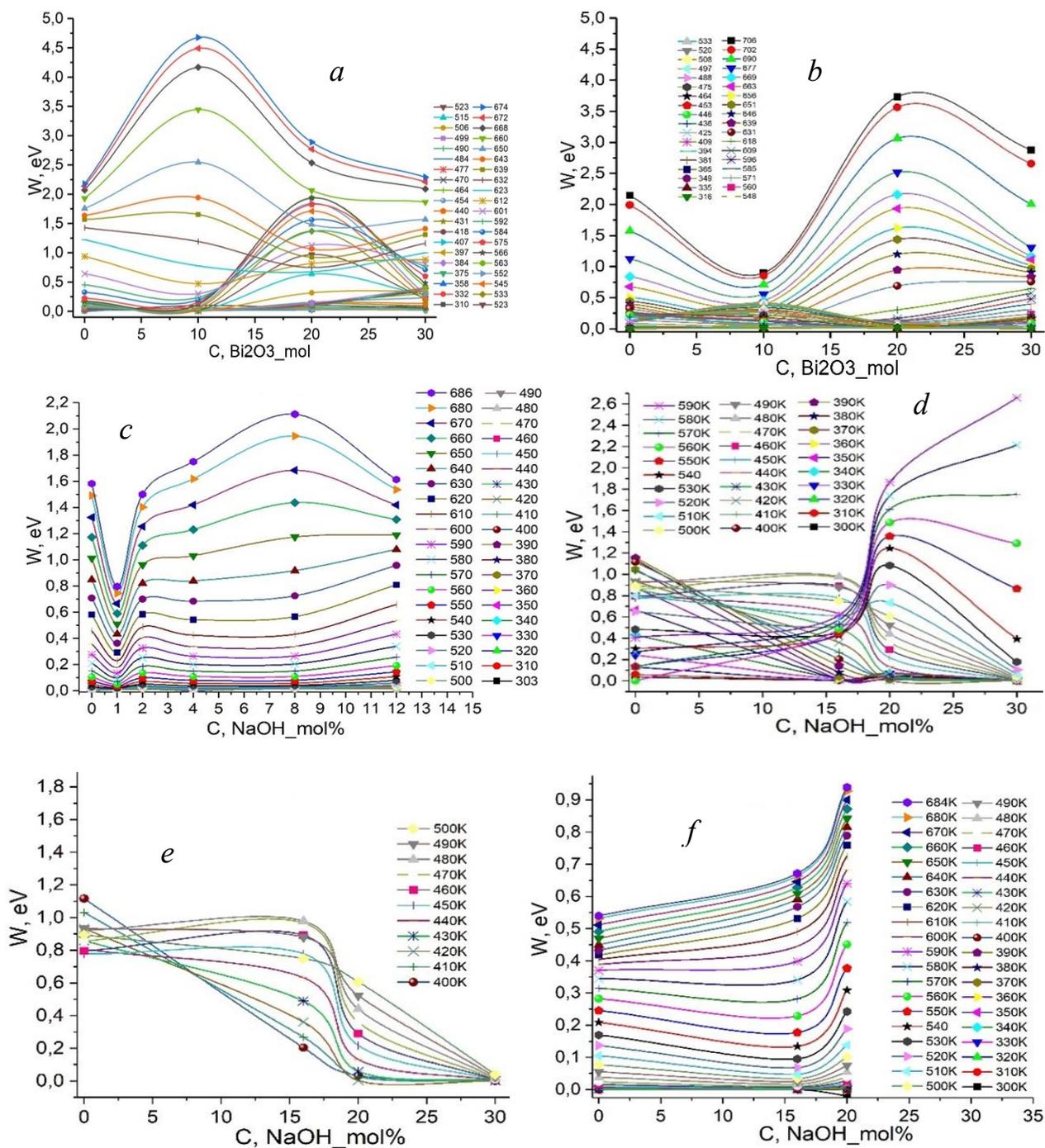


Рис. 4.7. Концентрационные зависимости энергии активации электропроводности стёкол: *a, b*- первый и второй нагревы состава $\alpha \cdot Bi_2O_3 + (1 - \alpha) \cdot Na_2B_4O_7$; *c*- состав $Bi_2B_4O_9 + \beta NaOH$; *d, e, f*- состав $Bi_4B_2O_9 + \beta NaOH$; *d* - общий вид при первом нагреве; *e*- область 400-500К при первом нагреве; *f*-то же при повторном нагреве.

Следует отметить и схожесть изменения формы изотерм в одинаковых температурных и концентрационных интервалах для концентрационных зависимостей удельной теплоёмкости и удельной проводимости. Такая корреляция указывает на общность структурных перестроек, определяющих, как тепловые, так и электрические свойства исследуемых стёкол. Так, рис. 4.1 *b* соответствует рис. 4.5 *a, b* и 4.7 *a, b*, рис. 4.2 *b*- рис. 4.5 *c* и 4.7 *c*; рис. 4.3 *b* -рис. 4.5 *d, e, f* и 4.7 *d, e, f*.

Совпадения области локализации и изменения их формы указывает на связь процессов проводимости с молекулярной структурой и характером молекулярной подвижности в стеклообразных образцах. Особенности формирования структуры боратных стекол с добавлением щелочных металлов обусловлены способностью бора проявлять химическую активность в третьей и четвертой координациях, что, в свою очередь, приводит либо к разрыхлению структуры (обрывов связей молекулярной сетки) и увеличению молекулярной подвижности, либо способствует образованию сшивок между слоями (бор в четвертой координации), а тем самым к уменьшению молекулярной подвижности.

Изменения состава и форм изотерм при повторном нагреве обусловлены изменением молекулярной структуры, которая происходит не только под действием тепла, но и под действием приложенного электрического поля, что в случае ионной природы проводимости должно стимулировать значительные структурные изменения в системе. Так, при повторном нагреве образцов на основе тетрабората натрия в режиме прохождения электрического тока наблюдается изменение в составе изотерм концентрационной зависимости проводимости (перераспределение максимума проводимости и энергии активации) в случае, когда в составе стекла содержится значительная доля кристаллической фазы (стекло на основе $\text{Vi}_4\text{B}_2\text{O}_9$).

Таким образом, концентрационные зависимости ясно показывают, что существуют два составляющих электротока, проявляющиеся на низкотемпературном и высокотемпературном интервалах. Для низкотемпературной составляющей характерна низкая энергия активации, тогда как высокая температурная составляющая характеризуется более высокими значениями энергии активации. Особенно большие значения (до 3,5 – 4,5 эВ) характерны для стекол на основе тетрабората натрия.

4.3. Оптические характеристики стёкол

Оптические характеристики стекол исследованы в широком диапазоне длин волн (194–1000 нм), охватывающем ультрафиолетовую, видимую и ближнюю ИК-области спектра. Полученные значения показателя преломления приведены в табл. 2.4. Анализ этих данных позволяет сделать выводы о влиянии химического состава стекла на его оптическую плотность и скорость распространения света в материале. Отмечено, что, как показатель преломления, так и коэффициент поглощения зависят от длины волны, демонстрируя характерную дисперсионную зависимость.

Коэффициент поглощения рассчитывался на основе закона Бугера–Ламберта–Бера (форм. 2.6 и 2.7) с использованием экспериментально полученных значений интенсивности прошедшего и падающего света, а также известной толщины образцов. Для каждой длины волны и каждого состава были определены соответствующие значения коэффициента поглощения.

Следует отметить, что в доступной литературе отсутствуют данные об оптических свойствах стекол, содержащих натрий (Na), висмут (Bi) и бор (B) в аналогичных соотношениях и концентрациях. В связи с этим представленное исследование является пионерским в данной области и вносит значимый вклад в расширение базы данных по оптическим свойствам этих материалов.

4.3.1. Коэффициент поглощения стёкол состава $\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

На рис. 4.8 представлены зависимости коэффициента оптического поглощения образцов стекла состава $\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ от длины волны с разными концентрациями Vi_2O_3 . Анализ спектральных данных выявил неоднородность поглощения в исследуемом диапазоне. В области длин волн от 310 до 800 нм большинство образцов демонстрируют низкие значения коэффициента поглощения (не более $0,03 \text{ мм}^{-1}$), что свидетельствует об их высокой прозрачности в видимой области спектра. Однако образец 4 существенно отличается от остальных, демонстрируя значительно более высокое поглощение, достигающее $0,12 \text{ мм}^{-1}$ на длине волны 558 нм, что соответствует жёлто-зелёной области спектра. Подобное усиленное поглощение может быть связано с размером и морфологией частиц Vi_2O_3 , а также с примесями и дефектами кристаллической структуры.

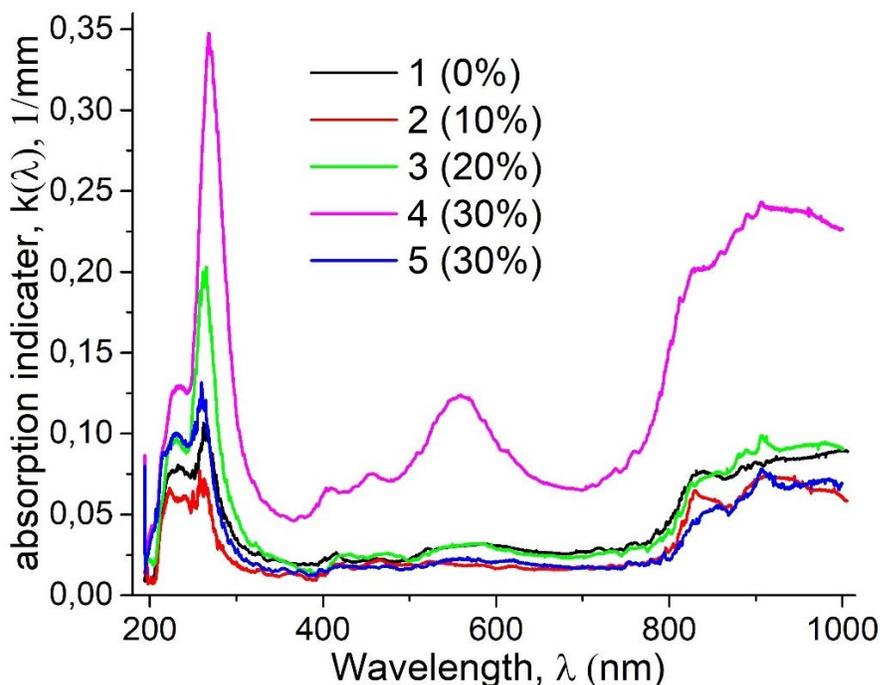


Рис. 4.8. Экспериментальные спектры поглощения системы $\alpha \cdot \text{Vi}_2\text{O}_3 + (1 - \alpha) \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на просвет в УФ/видимом/ИК-диапазонах при разных концентрациях Vi_2O_3 .

Кроме того, у образца 4 имеются дополнительные полосы поглощения в синей области спектра (около 457 нм), что может указывать на наличие специфических электронных переходов между энергетическими уровнями. В ближнем ультрафиолетовом диапазоне (менее 310 нм) для всех образцов зафиксировано резкое увеличение коэффициента поглощения, наиболее выраженное у образцов 3 и 4. Это свидетельствует о присутствии компонентов, активно поглощающих УФ-излучение.

Более детальный анализ показывает, что максимумы поглощения в ближнем УФ-диапазоне для различных образцов располагаются следующим образом: образец 1 – 233,3 и 262,8 нм; образец 2 – 223,6 и 259,6 нм; образец 3 – 230,2 и 266,0 нм; образец 4 – 235,2 и 269,3 нм; образец 5 – 229,7 и 258,8 нм. Наибольшие значения коэффициента поглощения в этом диапазоне зафиксированы для образцов 3 ($0,20 \text{ мм}^{-1}$) и 4 ($0,35 \text{ мм}^{-1}$), что подтверждает их повышенную оптическую плотность. В то же время образец 2 характеризуется наименьшим поглощением ($0,07 \text{ мм}^{-1}$), что указывает на его наиболее однородную структуру.

В ближнем ИК-диапазоне (от 800 до 1000 нм) также наблюдается рост коэффициента поглощения, формирующего широкую спектральную полосу с максимумами при 827, 890 и 906 нм. Наибольшие значения в этом диапазоне характерны для образца 4 (до $0,24 \text{ мм}^{-1}$). У остальных образцов поглощение ниже: образец 1 – $0,09 \text{ мм}^{-1}$, образец 2 – $0,08 \text{ мм}^{-1}$, образец 3 – $0,10 \text{ мм}^{-1}$, образец 5 – $0,08 \text{ мм}^{-1}$.

На рис. 4.9 представлены концентрационные зависимости коэффициента поглощения. Видно, что образец 2 с содержанием 10 мол.% Vi_2O_3 демонстрирует минимальные значения коэффициента поглощения по всему спектральному диапазону. Это, вероятно, обусловлено более равномерной структурой, сформированной при оптимальном соотношении компонентов в процессе синтеза. В видимом диапазоне (400–800 нм) образцы 2 и 5 демонстрируют почти одинаковые значения коэффициента поглощения, аналогично образцам 1 и 3. Все

они пропускают больше света, чем образец 4, который, в свою очередь, демонстрирует повышенное поглощение и, следовательно, меньшую прозрачность.

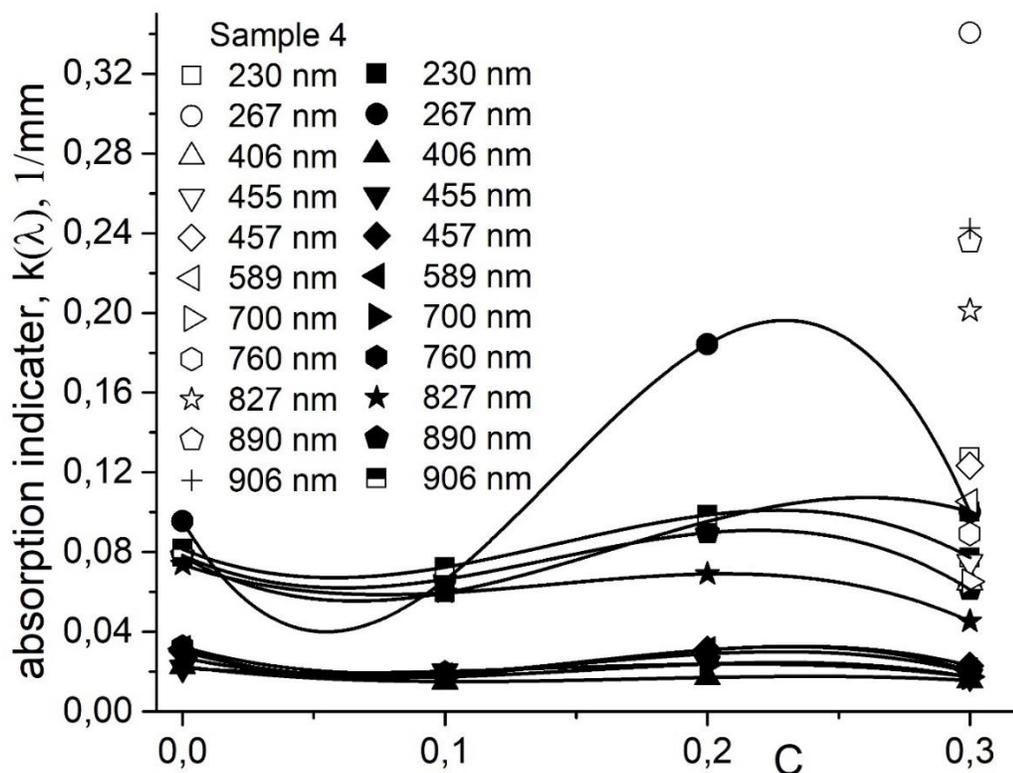


Рис. 4.9. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации Bi_2O_3 при различных диапазонах длин волн.

Особый интерес представляет исследование влияния технологического режима получения стекол на их оптические свойства. Все образцы, подвергнутые длительной выдержке расплава и последующему отжигу, включая образец 5, стали прозрачными и характеризуются низким коэффициентом поглощения в видимой области ($\sim 10\%$). В то же время образцы, не прошедшие эту обработку (в частности, образец 4), продемонстрировали высокое поглощение ($\sim 30\%$ в жёлто-зелёной области), что делает их менее прозрачными.

Следует отметить, что именно образец 4 обладает наибольшей плотностью и микротвёрдостью [150]. Это различие объясняется неоднородностью его структуры. Быстрая закалка расплава, как правило, приводит к формированию структурной

неоднородности, обусловленной высокой вязкостью расплава, которая препятствует гомогенизации за короткое время выдержки. Дополнительным подтверждением неоднородности структуры служат данные спектроскопии: в спектре образца 4 фиксируется уступ в области дублета натрия (589 и 589,9 нм), отсутствующий или едва выраженный в спектре образца 5. Это свидетельствует о неполном включении натрия в структуру висмута-боратного стекла и образовании преимущественно ионных связей.

Электронно-микроскопические исследования также подтверждают различия в морфологии образцов: образец 4 демонстрирует выраженную неоднородность, тогда как структура образца 5, прошедшего полную термическую обработку, является равномерной и однородной (рис. 2.10, глава 2).

Таким образом, можно заключить, что концентрация Bi_2O_3 и режим термообработки оказывают существенное влияние на оптические свойства висмута-боратных стекол. Повышение содержания Bi_2O_3 и недостаточная выдержка способствуют увеличению коэффициента поглощения за счёт формирования дефектной структуры, тогда как оптимальные условия синтеза обеспечивают высокую прозрачность и структурную однородность материала.

4.3.2. Коэффициент поглощения стёкол состава $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$

В данном параграфе рассматриваются спектры оптического поглощения стекол типа II системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ в диапазоне длин волн 194–1000 нм, представленные на рисунке 4.10. В ультрафиолетовой (УФ) области (194–400 нм) наблюдается увеличение коэффициента поглощения с ростом длины волны. Отчётливо выражена ступень при 230 нм, а максимальное поглощение зафиксировано при 278 нм, что свидетельствует о высокой способности стекла поглощать ультрафиолетовое излучение в этой области.

В видимом диапазоне спектра (400–800 нм), в интервале 380–490 нм (фиолетово-синяя область), для всех образцов наблюдается минимальное

поглощение, что указывает на высокую прозрачность материала. Минимум коэффициента поглощения зафиксирован при 470 нм. Далее, в пределах 500–700 нм (жёлтая область), коэффициент поглощения вновь возрастает, достигая максимума при 587 нм, что соответствует поглощению жёлтой части спектра.

В красной и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра (676–1006 нм) наблюдается дальнейшее повышение коэффициента поглощения с наличием ряда локальных максимумов. Ступенчатое увеличение поглощения зафиксировано на длинах волн 756.6, 840, 855.8, 886.8 и 908.3 нм. Эти особенности отсутствуют в спектрах исходного образца без добавления NaOH, что позволяет предположить их связь с наличием ионов натрия или комплексами, содержащими Na^+ . Наиболее выраженные ступени при 756.6 нм характерны для образцов 7 и 10, а при 908.3 нм – для образцов 7, 9 и 10, содержащих соответственно 1, 4 и 8 мол.% NaOH.

Повышение коэффициента поглощения в УФ-области связано с электронными переходами в атомах и ионах, индуцированными ультрафиолетовым излучением. Минимум в видимой области указывает на высокую светопрозрачность, в то время как увеличение поглощения в красной и ИК-областях, сопровождаемое ступенчатыми изменениями, обусловлено влиянием ионов натрия, способных формировать специфические комплексы и изменять энергетическую структуру стекла.

Анализ спектров поглощения при различных концентрациях NaOH выявил важные закономерности, характеризующие влияние щелочной добавки на оптические свойства материала. Особый интерес представляет образец 9, содержащий 4 мол.% NaOH, который демонстрирует наименьший коэффициент поглощения во всём исследованном диапазоне (194–1006 нм), что делает его наиболее прозрачным среди всех образцов.

Рисунок 4.10 иллюстрирует сравнение спектров образцов с различным содержанием NaOH. В диапазоне длин волн 194–530 нм поведение образцов 8 (2

мол.%), 9 (4 мол.%) и 11 (12 мол.%) схоже. Однако при увеличении длины волны различия становятся более выраженными: минимальное поглощение сохраняется у образца 9, за ним следуют образцы 8 и 11.

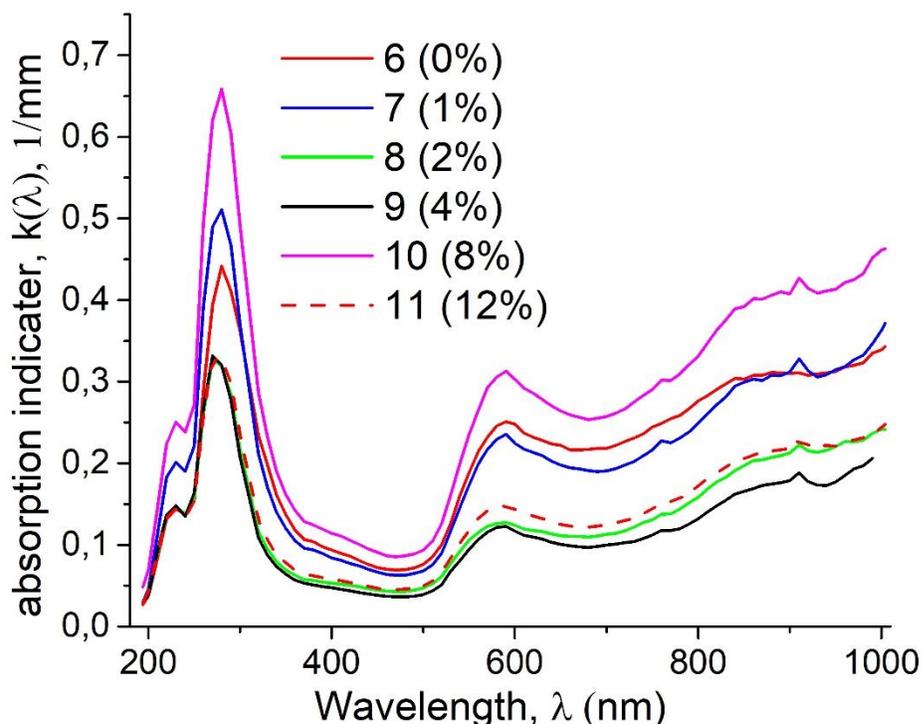


Рис. 4.10. Экспериментальные УФ/видимые/ИК спектры поглощения на просвет для стеклообразных образцов системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при различных концентрациях NaOH.

Рисунок 4.11 демонстрирует зависимость коэффициента поглощения от концентрации NaOH при фиксированных длинах волн. Наибольшее поглощение в диапазоне 194–1000 нм наблюдается у образца 10 (8 мол.% NaOH). Несмотря на высокую прозрачность, образец 9 также выделяется рядом особенностей, выявленных при исследовании аморфной фазы, теплоёмкости и электропроводности [157, 16666–1700], что может объяснять его низкий коэффициент поглощения.

Одной из возможных причин повышенной прозрачности образца 9 является более упорядоченная структура аморфной фазы, вероятно сформированная за

счёт оптимального распределения молекул NaOH в стеклообразной матрице. Такая структура снижает рассеяние света и способствует сохранению светопропускания. Таким образом, влияние ионов натрия на спектральные характеристики материала особенно заметно в красной и инфракрасной областях. Формирование ступеней в этих областях может быть связано с появлением новых фаз, изменением морфологии стекла, размером доменов и наличием структурных дефектов, напрямую влияющих на оптические свойства стекол.

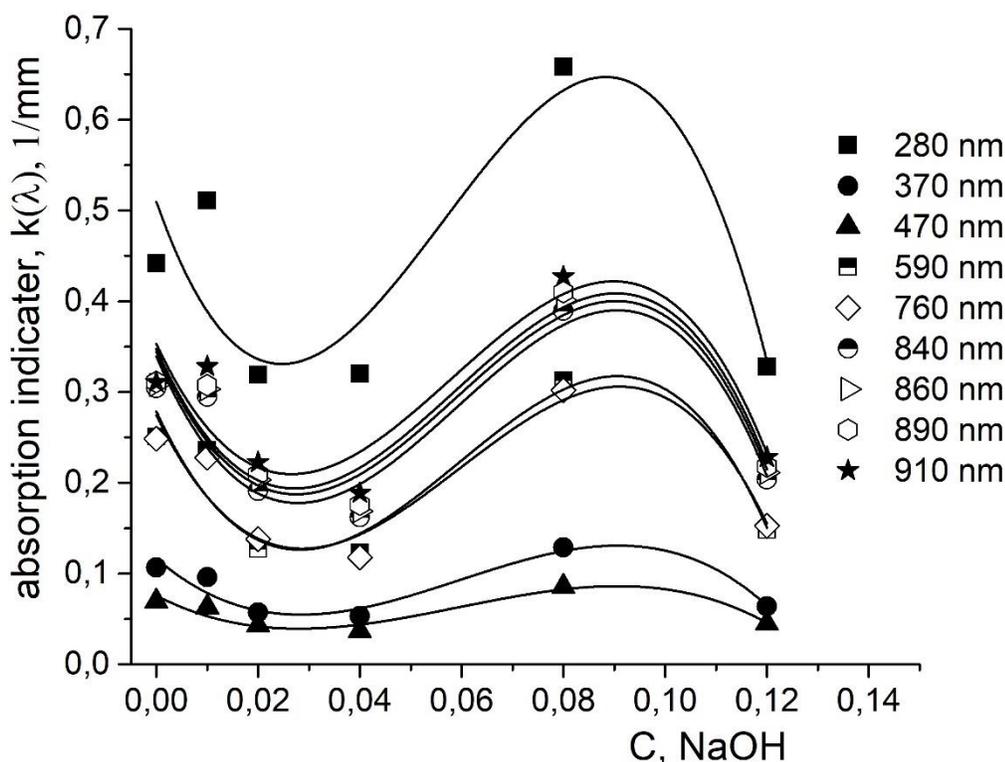


Рис. 4.11. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации NaOH в стеклообразных образцах системы $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при различных диапазонах длин волн.

Следует подчеркнуть, что в изменении формы кривых при построении концентрационных зависимостей удельной теплоёмкости, удельной проводимости и коэффициента поглощения наблюдается некоторое сходство. Это указывает на наличие общих структурных перестроек, определяющих тепловые, электрические и оптические свойства исследованных стекол.

4.3.3. Коэффициент поглощения стёкол состава $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$

Зависимости коэффициента поглощения от длины волны в стеклах III типа, отличающихся содержанием гидроксида натрия (NaOH), демонстрируют ярко выраженное влияние щелочной добавки на оптические свойства материала. Исследование проводилось на двух прозрачных образцах (№15 и №16), содержащих соответственно 25 и 30 мол.% NaOH. Прочие образцы данного типа оказались мутными и непрозрачными, что указывает на критическую роль концентрации NaOH в оптической прозрачности стекол. Мутность может быть обусловлена образованием микроскопических неоднородностей в структуре материала, возникающих как при недостаточной, так и при избыточной концентрации щелочи. Эти неоднородности приводят к интенсивному рассеянию света и снижению прозрачности.

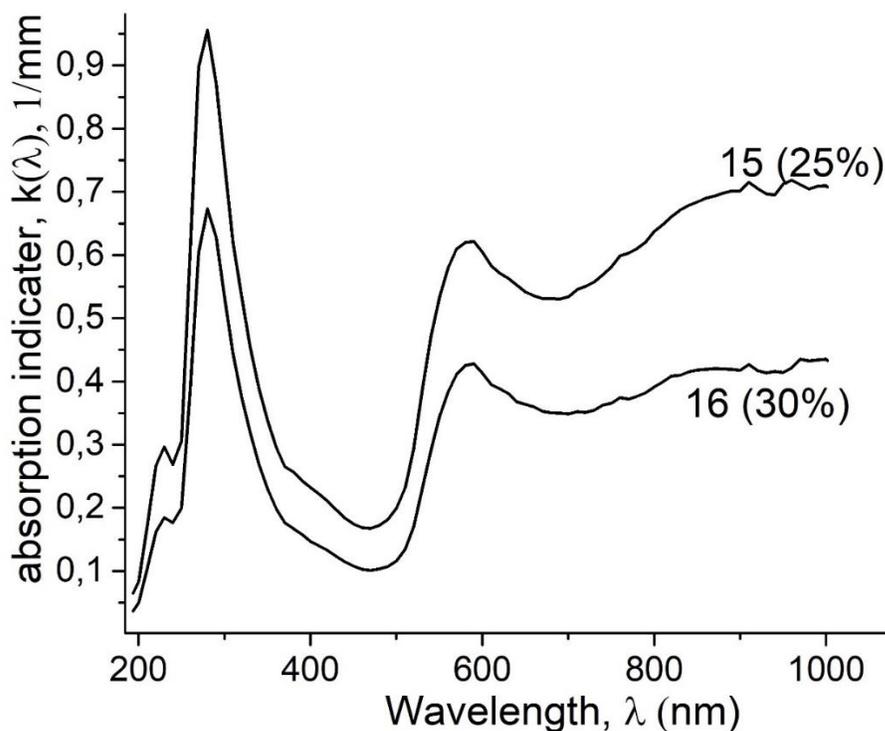


Рис. 4.12. Экспериментальные УФ/видимые/ИК- спектры поглощения на просвет для стеклообразных образцов системы $(2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ при разных концентрациях NaOH.

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов (рис. 4.12), полученные в диапазоне длин волн 194–1000 нм, свидетельствуют о том, что с ростом концентрации NaOH коэффициент поглощения уменьшается во всём исследуемом диапазоне, что указывает на рост прозрачности стекла. Однако данная зависимость носит нелинейный характер.

В ультрафиолетовой (УФ) области спектра (194–400 нм) наблюдается значительное поглощение, с отчётливыми максимумами при 230 и 270 нм. Эти пики могут быть обусловлены электронными переходами в ионах, входящих в состав стеклообразной матрицы, а также наличием дефектов структуры. В видимой области спектра (400–800 нм) коэффициент поглощения существенно снижается, что объясняет высокую прозрачность образцов в данном диапазоне. Минимум поглощения наблюдается в синей области спектра – около 470 нм – что согласуется с аналогичными результатами для стекол II типа и указывает на определённое сходство в их структурных особенностях. Максимум поглощения в пределах видимой области зафиксирован в жёлтой части спектра, около 580 нм. Это может быть связано с наличием примесных ионов переходных металлов или с дефектами в структуре, избирательно поглощающими свет определённой длины волны.

В ближней инфракрасной (ИК) области (выше 800 нм) вновь отмечается рост коэффициента поглощения, достигающий максимального значения при 1000 нм. Также зафиксировано ступенчатое повышение поглощения на длинах волн 910 и 960 нм, характерное для обоих образцов. Эти особенности, вероятно, обусловлены колебательными переходами молекул воды или других примесных компонентов, присутствующих в структуре стекла.

Рис. 4.13 демонстрирует зависимость коэффициента поглощения от концентрации NaOH при различных длинах волн. Полученные данные подтверждают ранее выявленную тенденцию: увеличение содержания NaOH в стекле сопровождается снижением коэффициента поглощения на всех

исследованных длинах волн. Однако скорость этого снижения варьируется в зависимости от длины волны, что указывает на сложный механизм взаимодействия света с аморфной структурой, зависящей, как от концентрации модификатора, так и от длины волны падающего электромагнитного излучения.

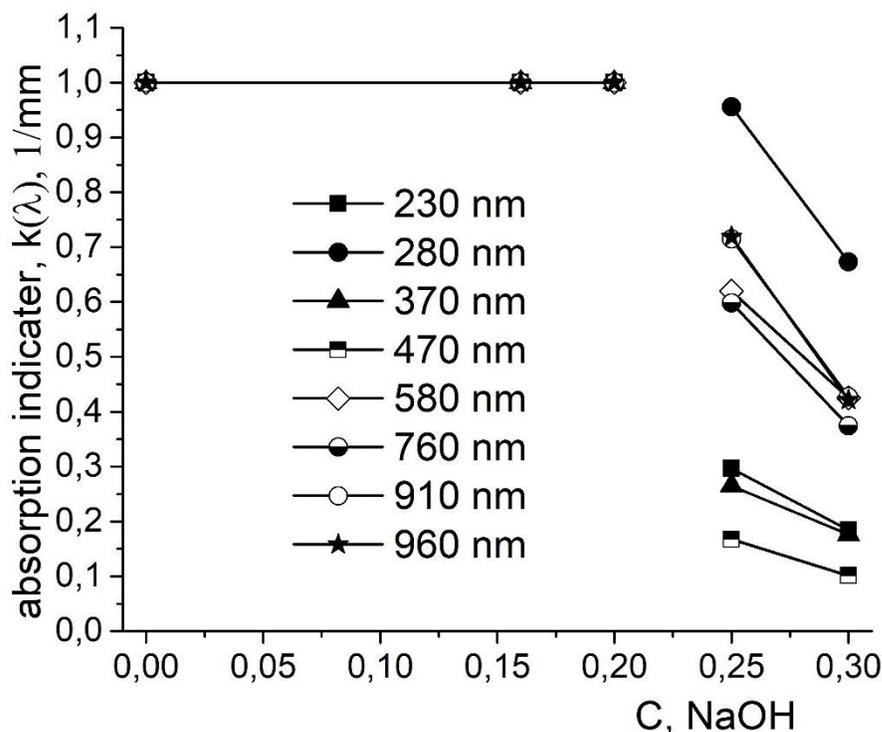


Рис. 4.13. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации NaOH в стеклообразных образцах системы $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ в разных диапазонах длин волн.

4.3.4. Показатель преломления стеклообразных образцов

Для стекол I типа, в которых варьируется содержание оксида висмута (Bi_2O_3) в исходной шихте, установлена прямая корреляция между показателем преломления, плотностью и концентрацией Bi_2O_3 . С увеличением содержания оксида висмута наблюдается рост, как плотности, так и показателя преломления (рис. 4.14). Это связано с высокой поляризуемостью ионов Bi^{3+} , что способствует

увеличению электронной поляризуемости стеклообразной матрицы, тем самым повышая показатель преломления.

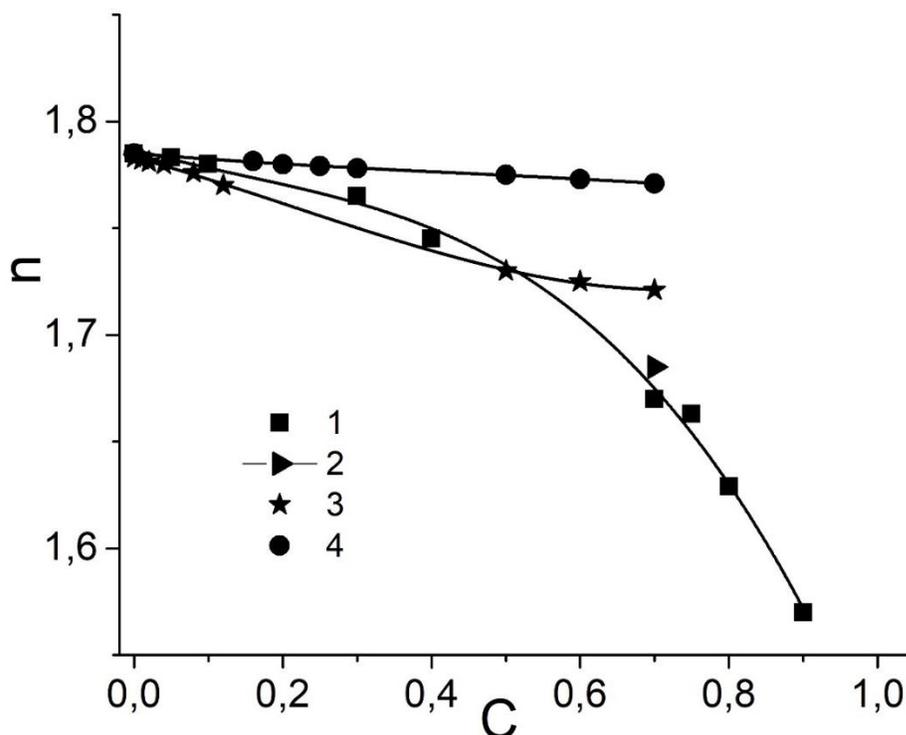


Рис. 4.14. Показатель преломления борато-висмутовых стёкол, полученных на основе составов: 1 – $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2 – $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при концентрации 0,3 моль Vi_2O_3 без предварительной выдержки в расплаве; 3 – $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$; 4 – $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$.

Интересно отметить, что образцы, полученные без длительной термообработки (чёрная точка), демонстрируют несколько более высокий показатель преломления по сравнению с образцами, подвергшимися продолжительной выдержке. Это может быть связано с неполным протеканием релаксационных процессов в расплаве при сокращённом времени выдержки, что препятствует достижению термодинамического равновесия. Как следствие, в структуре таких стекол сохраняется более высокий уровень разупорядоченности. Напротив, длительная выдержка способствует более полному завершению

диффузионных процессов и снижению плотности дефектов в структуре, что, в свою очередь, отражается на снижении показателя преломления.

Для стекол систем $(\text{Bi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ наблюдается обратная зависимость: с увеличением содержания NaOH показатель преломления уменьшается. Эта тенденция также прослеживается в изменении плотности и микротвёрдости. Подобное поведение может быть объяснено модификацией стеклосетки за счёт введения ионов Na^+ , обладающих существенно меньшей поляризуемостью по сравнению с ионами Bi^{3+} .

Введение щелочного оксида приводит к разрыхлению стеклосеточной структуры, что снижает как плотность, так и показатель преломления. Следует подчеркнуть, что влияние NaOH на оптические свойства стекол носит сложный характер и может варьироваться в зависимости от взаимодействия с другими компонентами стекла, требуя дополнительных исследований.

Заслуживает внимания тот факт, что сам оксид висмута (Bi_2O_3), а также две его композиции с борным ангидридом ($\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3$) демонстрируют близкие значения показателя преломления, составляющие приблизительно 1,785, 1,783 и 1,785 соответственно. Это указывает на то, что включение B_2O_3 оказывает лишь незначительное влияние на показатель преломления по сравнению с выраженным эффектом Bi_2O_3 .

Выводы по главе IV

Исследования температурных и концентрационных зависимостей удельной теплоёмкости позволили определить температуру стеклования для всех типов стекол. Показано, что увеличение доли Bi_2O_3 в стёклах I типа сопровождается уменьшением температуры стеклования. В то же время для стёкол других типов содержание NaOH практически не оказывает влияния на данный параметр. Установлено, что молекулярная подвижность исследованных стеклообразных систем контролируется кластерным механизмом, сохраняющимся вплоть до

области плавления, что обуславливает их повышенную вязкость и длительные времена релаксации.

Исследование электропроводности показало слабую её зависимость от температуры до интервала 420–540 К, после чего наблюдается резкий рост, связанный с активацией ионной проводимости. Основными носителями заряда являются ионы Na^+ .

V_2O_5 и NaOH изменяют структуру стеклосетки и энергетические барьеры для ионов, влияя на характер проводимости. Энергии активации в первом и втором нагревах отличаются друг от друга, что свидетельствует о прохождении структурных перестроек. Вклад ионной проводимости при низких температурах зависит от состава стекла.

Светопоглощение в диапазоне 194–1000 нм зависит от содержания V_2O_5 и NaOH . В УФ-области у всех стекол наблюдается интенсивное поглощение, в ИК-области спектры варьируют. Отжиг повышает прозрачность и снижает плотность стёкол, тогда как закалка даёт обратный эффект.

С увеличением V_2O_5 в стеклах I типа показатель преломления растёт. Образцы без предварительной выдержки в состоянии расплава имеют более высокие значения показателя преломления из-за неупорядоченности. В стеклах II и III типов рост NaOH снижает показатель преломления, что связано с разрыхлением структуры и меньшей поляризуемостью ионов Na^+ .

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В рамках настоящей диссертационной работы разработаны физико-химические основы создания или синтеза образцов стёкол систем $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$, проведено комплексное исследование процессов их стеклообразования и ряда других физических свойств. Определены предельные концентрации наполнителей Vi_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 Vi_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 Vi_2O_3 .

4. Показано, что введение Vi_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 $\alpha\text{Vi}_2\text{O}_3+(1-\alpha)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Vi}_2\text{O}_3-2\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ и $(2\text{Vi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)+\beta\text{NaOH}$ носит ионный характер с переносом заряда ионами Na^+ , что подтверждено элементарным 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 V_2O_5 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.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, к.х.н. А. Холову, за постоянную поддержку и конструктивное обсуждение результатов работы. Особая признательность выражается А.Г. Джабарову (к.ф.-м.н., ФТИ им. С.У. Умарова НАН Таджикистана) за многолетнюю всестороннюю помощь, ценные советы по теме диссертации, а также за инициативу в проведении экспериментов и участие в разработке экспериментальных установок. Автор также благодарен Л.А. Паутову (Минералогический музей РАН), к.г.-м.н. Ф.Ш. Искандарову, М. Миракову, М.А. Шодибекову и Х. Мавлонову за оказанную помощь и содействие.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.Роусон. Неорганические стеклообразующие системы// М.: Мир, 1970.- 312 с.
2. П.П.Федоров, А.Е.Кох, Н.Г.Кононова. Борат бария β -BaB₂O₄ – материал для нелинейной оптики// Успехи химии, 2002.-№ 71 (8).- С.741-763.
3. Химическая энциклопедия, том 1, изд. «Советская энциклопедия», под ред. И.Л.Кнунянц // М.: 1988.- С.577-578.
4. Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Фигач, М.Г.Валяшко. Бор, его соединения и сплавы, под ред. Г. В. Самсонова// Киев, 1960.- 591 с.
5. Немодрук А. А., Каралова З. К., Аналитическая химия бора $_5B^{10,8,11}$ // М., 1964.- 285 с.
6. Ткачев К. В., Пльшевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора// Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1983.-208 с
7. Мазелев Л.Я. Боратные стекла. Издательство Академии наук БССР// Минск, 1958.-172 с.
8. С. Joо, U. Werner-Zwanziger, J.W. Zwanziger. The ring structure of boron trioxide glass// Journal of Non-Crystalline Solids, V. 261, 2000.- PP. 282-286.
9. С.В.Немилов. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций// СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. - 175 с.
- 10.А. Н. Verhoef, H. W. Hartog. Structure and dynamic of alkali borate glasses: a molecular dynamics study. // Journal of Non-Crystalline Solids, 1995.-V. 182. - PP. 235-247.
- 11.J. A. Tossel. Calculation of the structural and spectral properties of boroxol ring and non-ring B sites in B₂O₃ glasses// Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. V. 183. - PP. 307-314.
- 12.R.E. Youngman, S.T. Haubrich, J.W. Zwanziger, M.T. Janicke, B.E. Chmelka. Short- and Intermediate-Range Structural Ordering in Glassy Boron Oxide// Science, 1995.- V. 269. - PP. 1416.

13. Tetsuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III.- Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. -V. 321. - PP. 157-168.
14. Tetsuji Yano, Noboru Kunimine, Shuichi Shibata, Masayuki Yamane. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO_4 and BO_2O units at high temperature// Journal of Non-Crystalline Solids, 2003.-V. 321. - PP. 147-156.
15. Zhiwu Pei, Qinghua Zeng, Qiang Su. The application and a substitution defect model for Eu^{3+} - Eu^{2+} reduction in non-reducing atmospheres in borates containing BO_4 anion groups// Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000.-V. 61. - PP. 9-12.
16. I. A. Shkrob, B. M. Tadjikov, A. D. Trifunac. Magnetic resonance studies on radiation-induced point defects in mixed oxide glasses. I. Spin centers in B_2O_3 and alkali borate glasses// Journal of Non-Crystalline Solids, 2000.- V. 262. - PP. 6-34.
17. A.S. Zyubin, S.A. Dembovsky, O.A. Kondakova. Quantum chemical study of the network modification in vitreous B_2O_3 // Journal of Non-Crystalline Solids, 1998.-V. 224. - PP. 291-298.
18. M.A. Ramos, J.A. Moreno, S. Vieira, C. Prieto, J.F. Fernandez. Correlation of elastic, acoustic and thermodynamic properties in B_2O_3 glasses// Journal of Non-Crystalline Solids, 1997.-V. 221. - PP. 170-180.
19. Pernice, S. Esposito, A. Aronne, V.N. Sigaev. Structure and crystallization behavior of glasses in the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system// Journal of Non-Crystalline Solids, 1999.-V. 258. - PP. 1-10.
20. S.K. Filatov, R.S. Bubnova. Borate crystal chemistry// Phys. Chem. Glasses, 2000.-V. 41. - PP. 216-224.

21. Петрова О.Б. Стеклообразование и кристаллизация стекол в системах боратов редкоземельных элементов. Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук// М.: - 2005.- 157 с.
22. Володин В.Д. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах MO-Bi₂O₃-B₂O₃ (M=Ca, Sr, Ba). Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук// М.: - 2010. - 158 с.
23. Севостьянова Татьяна Сергеевна. Физико-химические свойства материалов на основе твердых растворов свинца, бария и лантаноидов, кристаллизующихся из фтороборатных систем. Дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук// М.: - 2017.- 167 с.
24. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г.В.Самсонова// М.: Металлургия, 1978.- 472 с.
25. В.Г.Орлов, А.А.Буш, С.А.Иванов, В.В.Журов. Аномалии физических свойств α -формы оксида висмута// Журн. Физика твердого тела, 1997.-том 39, №5. - С. 865-870.
26. Narwig H.A. On the structure of Bismuth sesquioxide: the α , β , γ and δ -phases// Z. Anorg.allg. Chem, 1978.-V. 444, № 7. - PP.151-166.
27. Глембоцкий В. А., Соколов Е. С, Соложенкин П. М., Обогащение висмутсодержащих руд// Душанбе: Дониш, 1972.- 185 с.
28. Самсонов Г. В., Абдусалымова М. Н., Черногоренко В. Б. Висмутиды// Киев, 1977.- 184 с.
29. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system Bi₂O₃-B₂O₃// Cryst. Res. Technol, 2003.-V. 38. № 1. - PP. 74-82.
30. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB₃O₆ (BIBO)// Solid State Commun, 1999.-V. 109. - PP. 249-251.
31. Kaminskii A., Becker P., Bohaty L. et al. Monoclinic bismuth triborate BiB₃O₆ – a new efficient $\chi^{(2)+\chi^{(3)}}$ – nonlinear crystal multiple stimulated Raman

- scattering and selfsum – frequency lasting effects// *Optic Commun*, 2002.-V. 206. - PP. 179-191.
32. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 // *J. Appl. Phys*, 2000.-V. 88, № 1. - PP. 240-244.
33. Кузьмичева Г.М., Мельникова Т.И. Структурные особенности боратов висмута в системе $n\text{Bi}_2\text{O}_3-m\text{B}_2\text{O}_3$ // *ЖНХ*, 2009.-Т. 54, № 1. - С. 74-81.
34. В.П. Жереб, Н.А. Бабицкий, Т.В. Бермешев, А.А. Шубин, А.В. Сидорак. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Термическая устойчивость и структура стекол// *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2014.-№ 3. - С. 371-382.
35. E. M. Levin, C. L. McDaniel. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // *Journal of the American Ceramic Society*, 1962.-V. 45, № 8. - PP. 355-360.
36. Жереб, В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах// М.: МАКС пресс, 2003.-163 с.
37. Ю.Ф. Каргин, В.П. Жереб, А.В. Егорышева. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // *Журнал неорганической химии*, 2002.-Т. 47, № 8. - С. 1362-1364.
38. В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова. Бораты висмута// *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2013.-№ 2. - с. 132-150.
39. Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. Прогресс полимерной химии боратов// *Успехи химии*, 1987.-Т. 56, № 3. - С. 353-392.
40. Haynes M.S., Rawson H. An investigation into the relaxation exhibited by glass. Part I. Theory and methods of measurement// *J. Soc. Glass Technology*, 1957.-V. 41. -PP. 347.
41. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. Явления ликвации в стеклах// Л.: Наука, 1974. -220 с.
42. Ликвационные явления в стеклах. Сборник трудов симпозиума// Изд. Наука, 1969.- 161 с.

43. Levin E.M. Liquid amicability in the rare earth oxide-boric systems// Phys. Chem. Classes. 1967. - PP. 90-93.
44. F.Yu. Zavartsev, S.A. Koutovoia, V.V. Voronov, V.V. Panyutin, A.I. Zagumennyi, I.A. Shcherbakov. Phenomenon of metastable liquation during BiB_3O_6 crystallization// J. Cryst.Growth, 2005.-V. 275. - PP. e637-e641.
45. G. Nicolis, I. Prigogine Self-organization in nonequilibrium systems// John Wiley & Sons Inc. 1977. –491 p.
46. Khanna A., Sawhney K.J.S., Tiwart M.K. Effects of melt ageing on the density, elastic modulus and glass transition temperature of bismuth borate glasses// J. Phys. Cond. Mater. 2003.-V. 15, № 40. - PP. 6659-6670.
47. А.В.Егорышева, В.Д.Володин, В.М.Скориков. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ // Неорганические материалы, Т.44, №11, 2008.- С.1397-1401.
48. Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Calorimetric Measurements on as-sb-se Glasses// J. Non-Cryst. Solids, 1986.-V. 88, № 1. -PP. 11-34.
49. Hruby A. Evaluation of Glass-Forming Tendency by Means of DTA// Czech. J. Phys., Sect. B. 1972.-V. 22. - PP. 1187-1193.
50. А.И. Зайцев, А.Д. Васильев. Фазообразование в процессе кристаллизации стёкол состава BiB_3O_6 // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2007.- С. 1-4.
51. Anu Bajaj, Atul Khanna. Crystallization of bismuth borate glasses// Journal of Physics: Condensed Matter, 2009.-V. 21. № 3. - PP. 1-8.
52. C. Tomasi, M. Scavini, A. Speghin, M. Bettinelli, M. P. Riccardi. Devitrification kinetics of PbGeO_3 . Isothermal and non-isothermal study// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002.-V. 70. -PP. 151–164.
53. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Синтез и особенности строения $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита// Неорган. Материалы, 1998.-Т. 34. № 7, - С. 859-863.

54. P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty Top-seeded growth of the bismuth triborate, BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 1999.-Vol. 203. – PP. 149–155.
55. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов// М.: МГУ, 1983. -215 с.
56. Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов – расплавов// Кристаллография. 2008. -Т. 53. № 3. -С. 546-554.
57. Ю.Ф.Каргин, С.Н.Ивичева, М.Г.Комова, В.А.Крутько. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в области солидуса// Журнал неорганической химии. 2008. -Т. 53. № 3.- С. 474-478.
58. Ю.Ф.Каргин, С.Н.Ивичева, Л.И.Шворнева. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{MgO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2008. -Т. 53. № 8. - С. 1391-1393.
59. Pottier M.J. Mise en evidence d'un composé BiBO_3 et de son polymorphisme par spectroscopie vibrationnelle// Bull. Soc. Chim. Belg. 1974.- V. 83. № 7–8.- PP. 235–238.
60. А.В.Егорышева, В.Д.Володин, В.М.Скориков. Бораты кальция-висмута в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ // Неорган. Материалы. 2008. -Т. 44. № 1.- С. 76-81.
61. Becker P., Fröhlich R. Crystal Growth and Structure of the Metastable Bismuth Orthoborate BiBO_3 // Z. Naturforsch. B. 2004. -V. 59.- PP. 256–258.
62. А.В.Егорышева, В.Д.Володин, В.М.Скориков. Фазовые равновесия в системе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области// Журнал неорганической химии. 2009. -Т. 54. № 11. - С. 1891-1895.
63. Ohta Y., Morinaga K-ji, Yanagase T. Liquid-liquid immiscibility in several binary borate systems// Yogyo-Kyokai-Shi 1982. -V.90. № 9.- PP. 511-516.
64. Ю.Ф.Каргин, С.Н.Ивичева, Л.И.Шворнева, М.Г.Комова, В.А.Крутько. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области// Журнал неорганической химии. 2008. -Т. 53. № 9. - С. 1614-1618.

65. M. Burianek, P. Held, M. Mühlberg. Improved single crystal growth of the boron sillenite “ $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ ” and investigation of the crystal structure// *Cryst Res. Technol.* – 2002. – Vol. 37. №8.- PP. 785–796.
66. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы – расплавы// М.: МГУ, 1991. -221 с.
67. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф. и др. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута// *Кристаллография.* 2005. -Т. 50. № 1. -С. 135-144.
68. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства// М.: ИОНХ, 2004.- 316 с.
69. A. Nyman, A. Perlof. The crystal structure of bismuth (2:1) borate, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst.* 1972. – Vol. B28. – PP. – 2007–2011.
70. Филатов С.К., Шепелев Ю.Ф., Александрова Ю.В. и др. Исследование структуры оксобората висмута $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ при температурах 20, 200 и 450 °С// *ЖНХ.* 2007. -Т. 52. № 1. -С. 26-33.
71. F. Filatov [et al.]. The study of $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // *J. Solid St. Chem.* 2004. – Vol. 177. – PP. 515–522.
72. Заварцев Ф.Ю., Загуменный А.И., Кутовой С.А. и др. Выращивание кристаллов в системе $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ - B_2O_3 // *Тр. Института общ. физики РАН.* 2008.- Т. 64. -С. 81-94.
73. Егорышева А.В., Бурков В.И., Горелик В.С. и др. Комбинационное рассеяние света в монокристалле $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // *ФТТ.* 2001. -Т. 43. № 9. -С. 1590-1593.
74. Li L., Li G., Wang Y. Bismuth borates: two new polymorphs of BiB_3O_6 // *Inorganic Chemistry.* 2005. -V. 44. № 23. -PP. 8243-8248.
75. Becker P., Bohaty L. Thermal expansion of bismuth triborate// *Cryst. Res. Technol.* 2001. -V. 36. № 11.- PP. 1175-1180.

76. Teng B., Wang J., Wang Z. et al. Growth and investigation of a new nonlinear optical crystal: bismuth borate BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 2001. V. 224. № 3-4. PP. 280-283.
77. Teng B., Wang J., Wang Z. et al. Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 // J. Cryst Growth. 2001.- V. 233. № 1-2.- PP. 282-286.
78. Becker P., Wickleder C. Crystal growth and spectroscopic characterization of BiB_3O_6 : RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)// Cryst. Res. Technol. 2001. -V. 36. № 1. -PP. 27-37.
79. Teng B., Wang J., Cheng X. et al. Growth defects in BiB_3O_6 crystals observed with whitebeam synchrotron topography// J. Cryst. Growth. 2002. -V. 235. № 1-4. -PP. 407-410.
80. Wan S., Neng B., Zhang X. et al. Investigation of a BiB_3O_6 crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy// Cryst. Eng. Comm. 2010.- V. 12. -PP. 211-215.
81. Cong R., Zhu J., Wang Y. et al. Phase transitions among four BiB_3O_6 polymorphs: a detailed investigation// Cryst. Eng. Comm. 2009. -V. 11. -PP. 1971-1978.
82. Ghotbi M., Ebrahim-Zadeh M. Optical second harmonic generation properties of BiB_3O_6 // Optics Express. 2004. -V. 12. № 24.- PP. 6002-60019.
83. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. Efficient nonlinear optical material BiB_3O_6 (BIBO)// Inorganic Materials. 2009.- V. 45. № 13.- PP. 1461-1476
84. Fröhlich, R. Die kristallstruktur von wismutborat, BiB_3O_6 / R. Fröhlich, L. Bohaty, J. Liebertz// Acta Cryst.C. 1984. – Vol. 40. – PP. 343–344.
85. Knyrim J.S., Becker P., Johrendt D., Huppertz H. A new noncentrosymmetric modification of BiB_3O_6 // Angew.Chem.Int.Ed. 2006. -V.45. -PP. 8239-8241.
86. Aleksandrovsky A.S., Vasiliev A.D., Zaitsev A.I., Zamkov A.V. Growth, optical and electromechanical properties of single-crystalline orthorhombic bismuth triborate// J. Cryst. Growth. 2008. -V.310. -PP. 4027-4030.

87. Заварцев Ф.Ю., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. и др. Получение и строение кристаллов α - $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Кристаллография. 2006. -Т. 51. № 4. -С. 754-759.
88. Becker P., Held P. Crystal growth and basic characterization of the bismuth borate $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Cryst. Res. Technol. 2001. -V. 38. № 12. -PP. 1353-1356.
89. А. В. Егорышева, А.С.Канищева и др. Синтез и кристаллическая структура бората висмута $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // ЖНХ. 2002. – Т. 47. №12. -С. 1961-1965.
90. В. Teng [et al.]. Bismuth octoborate, $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Acta Cryst. 2002. – Vol. C58. – PP. i24–i26.
91. R.S. Bubnova [et al.]. Crystal growth, crystal structure of new polymorphic modification, beta- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ and thermal expansion of alpha- $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // J. Solid St. Chem. 2010. – Vol. 183. – PP. 458–464.
92. G. W. Morey, T. Milman, R. Bouaziz. Phase equilibrium relationships in binary system, sodium oxide – boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses// Ann. Chim. 1968. – Vol. 3. – PP. 311–321.
93. Т. Milman, R. Bouaziz. Contribution a l'étude des borates de sodium// Ann. Chim. – 1968. – Т. 3. – PP. 311–321.
94. I. G. Polyakova. Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses// Phys. Chem. Glasses. 2000. – Vol. 41. – PP. 247–258.
95. А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в области 48—84 мол. % B_2O_3 // ЖНХ. 2003. – Т. 48. – С. 1704–1711.
96. N. Penin, M. Touboul, G. Nowogrocki. Crystal structure of two new sodium borates $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_2\text{Tl}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ // J. Alloys Comp. 2004. – Vol. 363. – PP. 104–111.
97. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2002.- Т. 47. № 12. -С. 2038-2040.
98. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2004. -Т. 49. № 3.- С. 522-526.
99. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2005. -Т. 50. № 11.- С. 1851-1854.

100. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2005. -Т. 50. № 12. -С. 2068-2071.
101. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2006.- Т. 51. № 12.- С. 2078-2082.
102. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов// Справочник. Том 2, Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные несиликатные системы/ Л.: Наука. 1975. – 632 с.
103. Калун А.Б., Мешалкин А.Б. Вибрационные методы в теплофизических и физикохимических исследованиях// ТВТ. 2010.- Т. 48. № 4.- С. 553-560.
104. Мусихин В.И., Пастухов Э.А., Денисов В.М. и др. Вязкость расплавов в системах на основе оксида бора// Расплавы. 1992. -№ 4. -С. 40-45.
105. Денисов В.М., Истомина С.А., Денисова Л.Т. и др. Вязкость и электропроводности расплавов системы GeO_2-PbO // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. -№ 2.- С. 26-29.
106. Fujino S., Hwang C., Morinada K. Surface tension of $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass melts// J. Mater. Sci. 2005.- V. 40. -PP. 2207-2212.
107. Hannon A.C., Wright A.C., Blackman J.A., Sinclair R.N. The vibrational modes of vitreous B_2O_3 : inelastic neutron scattering and modeling studies// Journal of Non- Crystalline Solids. 1995.-Vol. 182.- PP. 78-89.
108. Bajaj A., Khanna A., Chen B et al. Structure investigation of bismuth borate glasses and crystalline phases// J. Non-cryst. Solids. 2009. №355. -PP.45-53.
109. Hasu H, Ito T, Hase H. et al. Third-Order Optical NonLinearity of Bi_2O_3 -Based Glasses// J. Non-Cryst. Solids. 1996. -V. 204. № 1.- PP. 78-82.
110. Ehrt D. The Effect of ZnO , La_2O_3 , PbO and Bi_2O_3 on the Properties of Binary Borate Glasses and Melts// Phys. Chem. Glasses. 2006. -V. 47. № 6. -PP. 669-674.

111. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. СПб.: Наука. 1998.-Т. 6. Ч. 2.- 523 с.
112. Cong, R. Observation of the Sixth Polymorph of BiB_3O_6 : In Situ High-Pressure Raman Spectroscopy and Synchrotron X-ray Diffraction Studies on the β Polymorph / Rihong Cong, Tao Yang, Junliang Sun, Yingxia Wang, Jianhua Lin// *Inorganic Chemistry*. 2013.- V. 52. № 13.- PP. 7460.
113. Petrov V., Ghotbi M., Kokabee O. et al. Femtosecond nonlinear frequency conversion based on BiB_3O_6 // *Laser and Photon Rev.* 4. 2010.- No. 1.- PP. 53–98.
114. Ihara R., Honma T., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. Second-order optical nonlinearities of metastable BiBO_3 phases in crystallized glasses// *Opt. Materials*. 2004. -V.27. -PP.403-408.
115. Muehlberg M., Burianek M., Edongue H., Poetsch Ch. $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ - crystal growth and some new attractive properties// *Crystal Growth*. 2002.- V. 237- 239.- PP.740-744.
116. Cheng Y., Hanning X., Guo W., Guo W. Structure and crystallization kinetics of Bi_2O_3 - B_2O_3 glasses// *Thermochimica acta*. 2006.- V.444. -PP.173- 178.
117. Meera B.N., Ramakrishna J. Raman spectra studies of borate glasses// *J. Non-cryst. Solids*. 1993.- V.159.- PP.1-21.
118. Vasilescu M., Simon S. The local structure of bismuth-borates characterized by ^{11}B MAS NMR// *Modern phys. Let.B*. 2002. V.16, № 12.- PP.423-431.
119. Blasse, G., Oomen, E.W.J.L., and Liebertz, J., On the luminescence of the bismuth borates BiB_3O_6 and $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // *Phys. Stat. Sol. B*. 1986.- Vol. 137.- PP. K77–K81.
120. C. W. M. Timmermans and G. Blasse. The Luminescence of Some Oxidic Bismuth and Lead Compounds// *J. Solid State Chem*. 1984. №52.- PP. 222-232.
121. C.E. Weir, R.A. Schroeder. Infrared spectra of the crystalline inorganic borates// *J. Research NBS*. 1964.- Vol. 68A, №5.- PP. 465-487.

- 122.Ландсберг Г.С. Оптика// М.: Наука. 1976.- 926 с.
- 123.Moiseev S.G. Static light scattering by nanoobjects: Analysis of the influence of the object geometry and orientation on the optical response// Proc. SPIE, 2002.- V. 4705.- PP.45-54.
- 124.Yawale S.P., Rakade S.V. D.c. conductivity and hopping mechanism in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses// J. Mater. Sci. 1993.- V. 28. -PP. 5451-5455.
- 125.El-Shaarawy M.G., El-Batal F.H. Electrical conduction in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glassy system// Phys.Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol. 2002. -V. 43, № 5. -PP. 247-253.
- 126.Nadeem M.Y., Javed Asim, Wasiq M.F. Electrical transport phenomenon in the lead bismuth borate glasses// Braz. J. Phys. 2009. -V. 39. № 2. -PP. 280-282
- 127.Kishore S.N., Agarwal A., Seth V.P. et al. Thermal and electrical properties of $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses// Indian J. Pure Appl. Phys. 2008. -V. 46. № 10. -PP. 719-721.
- 128.Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов// М.: Наука. 1977. -190 с.
- 129.Аппен А.А. Химия стекла// М.: Химия. 1970.- 352 с.
- 130.Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов// Екатеринбург: УрО РАН. 1999.- 498 с.
- 131.Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов// Справочник / Под ред.Н.А. Ватолина. М.: Металлургия. 1995.- 649 с.
- 132.Немилов С.В. Вязкость боратных стеклообразующих расплавов: особенности тетраэдра BO_4 как кинетической единицы// ФХС. 1997.- Т. 23. № 1. -С. 3-42.
- 133.Bernatz K.M., Echeverria I., Simon S.L. et al. Viscoelastic properties of amorphous boron trioxide// J. Non-Cryst. Solids. 2001.- V. 289. № 1-3. -PP. 9-16.

134. Sakowski J., Herms G. The structure of vitreous and molten B_2O_3 // J. Non-Cryst. Solids. 2001.-V. 293-295. PP. -304-311.
135. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства// Екатеринбург: УрО РАН. 2000. -526 с.
136. Золян Т.С., Регель А.Р. Электропроводность и термоэдс Bi_2O_3 в твердом и жидком состояниях// ФТТ. 1963.- Т. 5. № 9. -С. 2420-2427.
137. Орлов В.Г., Буш А.А., Иванов С.А. и др. Аномалии физических свойств α -формы оксида висмута// ФТТ. 1997.- Т. 39. № 5. -С. 865-870.
138. T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Nagai. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 // J. Appl. Electrochem. 1972.-V. 2. -PP. 97-104.
139. B. K. Maji, H. Jena, R. Asuvathraman. Electrical Conductivity and Glass Transition Temperature (T_g) Measurements on Some Selected Glasses used for Nuclear Waste Immobilization// J. Non-Cryst. Solids. 2016.-Vol. 434. - PP. 102–107.
140. Grandjean, A. Electrical Conductivity and ^{11}B NMR Studies of Sodium Borosilicate Glasses/A. Grandjean// J. Non-Cryst. Solids. 2008. -Vol. 354. -PP. 1664–1670.
141. D. Ehrt, R. Keding. Electrical Conductivity and Viscosity of Borosilicate Glasses and Melts// Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2009. - Vol. 50. N 3. - PP. 165– 171.
142. R. M. Catchings. Influence of Composition and Structure on the Ionic Conductivity of the Glass System $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ // J. Appl. Phys. 1981. -Vol. 52, N 2. –PP. 1116-1117.
143. Ch. Kaps, F. Schirmeister, P. Stefanski. On the Na^+ Self-Diffusion and Electrical Conductivity of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ Glasses Derived from the $Na_2O \cdot 2SiO_2$ Glass// J. Non-Cryst. Solids. 1986. - Vol. 87. - PP. 159 – 170.

- 144.Иртюго Л.А., Денисов В.М., Жереб В.П. и др. Высокотемпературная теплоемкость стекол боратов висмута// Журн. СФУ. Химия. 2011. -Т. 4. № 4.- С. 344-349.
- 145.Халимовская-Чуркина С.А., Привень А.И. Рост теплоемкости оксидных стекол в интервале температур от 100 К до нижней границы стеклования// ФХС. 2000. -Т. 26. № 6.- С. 768-782.
- 146.Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. et al. Growth of sillenite-structure single crystals// Inorganic Materials. 2005.- V. 41. Suppl. 1.- PP. 524-546.
- 147.Shaaban E.R. Comparative study of thermal stability and crystallization kinetics of $70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $70\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO}$ glasses// Phys. B. 2011.-V. 406. -PP. 406-411.
- 148.R. S. Bubnova, S. K. Filatov. Strong anisotropic thermal expansion in borates// Phys. Stat. Solidi. 2008. - Vol. 245(b). - PP. 2469–2476.
- 149.S. W.-D. Stein [et al.]. Temperature-dependent X-ray and neutron diffraction study of BiB_3O_6 // Z. Kristallogr. 2007. – Bd 222. – PP. 680–689.
- 150.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 АН РТ. 2020.- Т. 63, №7-8.- С. 488-493.
- 151.Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е., Кондратьев В.В., Косой А.Л., Лесюк Г.И., Рождественская И.В., Строганов Е.В., Филатов С.К., Франк-Каменеукая О.В. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов// Под ред. Франк-Каменецкого В.А., Л.: Недра. 1975.- 399 с.
- 152.Ковба, Л.М., Трунов, В.К. Рентгенофазовый анализ// – 2-е изд., перераб. и доп. М.: изд-во МГУ. 1976. -232 с.
- 153.Васильев, Е.К., Нахмансон, М.С. Качественный рентгенофазовый анализ// Отв. ред. С.Б. Брандт. Новосибирск: Наука. 1986. -200 с.
- 154.JCPDS-International, “Centre for Diffraction”// Data. PCPDFWIN. 1998. –V. 2. No. 1.- PP. 11-21

155. CRYSTAL IMPACT GbR Kreuzherrenstr. 102 D-53227 Bonn Germany, 2011.
156. В. С. Фундаминский, В.А. Фирсова. Программный комплекс PDWin-4.0// ОАО НПО “Буревестник”. СПб. - 2003.
157. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Рентгенофазовый анализ стёкол ($2\text{V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$) и ($\text{V}_2\text{O}_3\text{-}2\text{V}_2\text{O}_3$) с различной концентрацией NaOH в формовочной смеси// Доклады НАНТ. 2022.- Т.65, № 1-2.- С.69-74.
158. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г. Дифференциально-термический анализ бинарной системы $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ // ДАН РТ. 2015.- Т. 58, №12.- С.1096-1099.
159. Афанасьев В.А. Оптические измерения: Учебник для вузов// М.: Высшая школа. 1981. – 229 с.
160. Кривовяз Л.М. и др. Практика оптической измерительной лаборатории// М.: Машиностроение. 1974. – С. 30.
161. Лейкин М.В. и др. Отражательная рефрактометрия// Л.: Машиностроение. 1983. – С. 83.
162. Zinoviev VE Thermophysical properties of metals at high temperatures// Reference edition, М.: Metallurgiya. 1989. -384 p.
163. Л.Т. Денисова, Д.О. Криницин, Н.В. Белоусова, Г.М. Зеер. Взаимодействие расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ с тигельными материалами// Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. -№ 8.- С. 550-558.
164. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах// Новосибирск: Наука. 1986.- 240 с.
165. Кучакшоев Д.С. Влияние NaOH на удельную теплоёмкость стёкол системы $\text{V}_2\text{O}_3 - 2\text{V}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры// Политехнический вестник. Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиции. 2022. -№3(59). - С. 32-35.
166. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Определение удельной теплоёмкости стёкол на основе боратов висмута// Известия Национальной академии наук Таджикистана. 2022.-№4.- С. 77-83.

167. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Измерение удельной теплоёмкости стёкол на основе $V_2O_5+Bi_2O_3$ в широком интервале температур// Россия, Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2023. Т. 15, №3.- С 89-96. DOI: 10.14529/mmph230310.
168. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость удельной теплоёмкости стёкол, полученных на основе $Na_2B_4O_7+Bi_2O_3$ // Сибирский физический журнал. 2023. -№3. - С. 61-70.
169. D.S. Kuchakshoev, 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.- Vol. 50, No. 4.- PP. 390-397. DOI: 10.1134/S1087659623600783.
170. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Температурная зависимость электропроводности стёкол типа $(Bi_2O_3-2B_2O_3)+\beta NaOH$ // Материалы международной научной конференции «Физические и технические науки в пространстве СНГ: проблемы и перспективы развития». Душанбе. 2024.- С.132-139.