

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СОКОЛОВ Иван Аристидович



**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА И СТРУКТУРА СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

специальность 02.00.21 - химия твердого тела

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург - 2005

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Мурин Игорь Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Иванов-Шиц Алексей Кириллович

доктор химических наук, профессор
Михайлов Михаил Дмитриевич

доктор химических наук, вед. н. с.
Свиридов Сергей Иванович

Ведущая организация: Российский государственный педагогический
университет им. А.И.Герцена

Защита диссертации состоится « 12 июня _____ 2005 г. в 15 час.
на заседании диссертационного Совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на
соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском
государственном университете по адресу: 198004, Санкт-Петербург, Средний
проспект, 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9.

Автореферат разослан 20 апреля 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



М.Д.Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние десятилетия интенсивно развивается относительно новая наука - ионика твердого тела, которая является одной из важнейших областей химии твердого тела. Ионика твердого тела непосредственно связана с исследованием взаимосвязи электрических свойств и структуры разнообразных неорганических композиций, обладающих высокой ионной проводимостью в области средних и низких температур. Развитие этого направления обусловлено тем, что диффузионные процессы и процессы переноса электрического тока определяют многие физико-химические свойства как твердых кристаллических и стеклообразных веществ, так и стеклообразующих расплавов.

Повышенный интерес к процессам миграции заряженных частиц в твердых телах и расплавах связан с проблемой суперионных проводников, которые уже нашли широкое применение в качестве твердых электролитов в химических источниках тока, сверхъемких электролитических конденсаторах (ионисторах), различных высокочувствительных селективных датчиках, конструкционных материалах для изготовления электрохимических сенсоров и т.п.

Стеклообразные твердые электролиты по сравнению с кристаллическими имеют ряд несомненных преимуществ: свойства стекол плавно меняются с изменением состава, стекла, как неупорядоченные системы, мало восприимчивы к посторонним примесям, как правило, проводимость стекла выше проводимости кристалла того же состава, кроме того, современные стекольные технологии позволяют изготовить из стекла изделие практически любой формы и т.д.

Современные теоретические представления о природе носителей тока и механизмах их миграции в стеклах базируются на классических представлениях о миграционных процессах в модельных кристаллических решетках. Перенос подобных представлений на стеклообразные композиции без учета особенностей строения последних не позволяет однозначно интерпретировать наблюдаемые экспериментально найденные температурно-концентрационные зависимости физико-химических свойств стекол.

Кроме того, теоретические модели, описывающие электрические свойства стекол, в основном постулируют перенос электричества, обусловленный миграцией единственного носителя, обычно, иона щелочного металла. Как правило, подобного рода предположения не подкреплены экспериментальными данными и в ряде случаев не могут адекватно описать миграционные процессы даже в модельных стеклах. Модели же, посвященные описанию анионной проводимости стекол в литературе отсутствуют вообще.

Выявление влияния различных факторов, в частности, высокой поляризующей способности ионов фтора (и других галоген-ионов) в случае стекол с анионной проводимостью, а также соединений серы в структуре

оксидных и халькогенидных стекол на механизм появления и увеличения скорости миграционных процессов безусловно относится к числу актуальных проблем ионики твердого тела.

В этой связи проведение комплекса фундаментальных исследований в области химии твердого тела, посвященных систематическому экспериментальному исследованию природы носителей тока в стеклах во взаимосвязи со структурой и другими физико-химическими свойствами, разработка на основании найденных закономерностей моделей, позволяющих прогнозировать электрические параметры и осуществлять целенаправленный поиск стеклообразных композиций с заданным сочетанием физико-химических свойств определяет актуальность настоящей работы.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны стеклообразные композиции на основе оксидов бора, кремния и фосфора, а также халькогенидные стекла. Изучено влияние галоген-ионов на природу носителей тока как в щелочных, так и в бесщелочных стеклах. Исследовано влияние ионов S^{2-} и SO_4^{2-} на природу носителей тока и электрические характеристики щелочных оксидных фосфатных стекол.

Цель работы. Экспериментальное определение и исследование природы всех носителей тока и температурно-концентрационной зависимости электропроводности в изученных стеклах. Анализ взаимосвязи структурно-химического строения и связанного с этим появления высокой ионной проводимости в стеклообразных композициях. Установление закономерностей влияния изменения состава на структуру, природу носителей тока и механизм ионного транспорта в стеклах изученных систем.

Для решения указанных задач выполнены следующие исследования:

- разработаны методики и экспериментально изучена природа носителей тока и определены их числа переноса, исследованы параметры ионной проводимости в зависимости от состава и структуры стекол;
- исследованы температурные и концентрационные зависимости электрической проводимости и других физико-химических свойств;
- изучено влияние галоген-, сульфид- и сульфат- ионов на электрическую проводимость и механизм ионного транспорта в стеклах различных классов;
- с использованием спектральных методов исследована взаимосвязь структуры и физико-химических (особенно электрических) свойств этих стекол;
- основываясь на полученных экспериментальных данных по исследованию структуры, транспортных характеристик (электропроводности, природы носителей тока, значений чисел переноса, механизма ионного транспорта) предложены подходы к созданию новых стеклообразных композиций с высокой ионной (и суперионной) проводимостью.

Научная новизна работы состоит в развитии научного направления в

химии твердого тела, включающего вопросы исследования природы носителей тока, механизма ионного транспорта и структуры стеклообразных композиций (таких как $\text{NaF}(\text{Cl})\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$; $\text{PbF}_2(\text{Cl}_2)\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-MeF}_2$, где $\text{Me} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $\text{PbF}_2(\text{Cl}_2)\text{-PbO-SiO}_2$; As-Se(S)-Me (Me-Cu, Ag, Tl, Na); $\text{Me(Hal)-Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (Me-Li, Na, K ; $\text{Hal} = \text{F, Cl, Br}$ и I); $\text{Me}_2\text{S-Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$; $\text{Me}_2\text{SO}_4\text{-Me}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$; $\text{MeO-Me}'(\text{PO}_3)_2$) электрохимическими методами в совокупности с методом ИК спектроскопии. Получены новые результаты, характеризующие влияние структуры и характера ионной подвижности на физико-химические свойства изученных стекол:

- впервые экспериментально доказано, что носителями тока в бесщелочных оксидных стеклах являются протоны, образующиеся при диссоциации структурно-связанной воды;
- впервые, на примере стекол систем $\text{Me}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Na, Ag}$), экспериментально доказано, что в переносе электрического тока (практически во всем интервале концентраций Me_2O) наряду с ионами металлов участвуют протоны;
- изучена концентрационная зависимость чисел переноса галоген-ионов и протонов в бесщелочных оксигалогенидных силикатных, боратных и фосфатных стеклах;
- впервые экспериментально доказано, что в щелочных фторсодержащих боратных и фосфатных стеклах (при высокой концентрации MeF) в процессах электропереноса наряду со щелочными ионами участвуют анионы фтора. Предложена интерпретация наблюдаемого явления;
- впервые получены и систематизированы данные об ионной проводимости в ряде новых стекол, структура которых модифицирована за счет введения ионов серы и галоген-ионов;
- впервые прямыми методами определены значения чисел переноса ионов серебра в халькогенидных стеклах, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, в зависимости от концентрации серебра и природы халькогена (сера, селен, теллур);
- впервые обнаружено и исследовано нелинейное изменение электрических параметров при эквивалентном замещении серебра на медь или таллий в составе халькогенидных стекол. Показано, что указанный эффект, внешне напоминающий полищелочной в оксидных стеклах, в данном случае обусловлен сменой типа проводимости со смешанной ионно-электронной у серебросодержащих стекол к чисто электронной у медь- и таллий содержащих; предложена интерпретация температурно-концентрационных зависимостей электрических свойств (электропроводности, чисел переноса и т.п.), базирующиеся на теории микронеоднородного строения стекла, обусловленного избирательным взаимодействием компонентов в процессе синтеза.

Научная и практическая значимость работы:

- полученные результаты являются пионерскими и могут быть рекомендованы для использования в качестве справочных данных о природе носителей тока и ионной проводимости как в классических, так и новых неорганических стеклах. Систематизированные данные о взаимосвязи состава, структуры и ионной проводимости могут служить в качестве научного задела для целенаправленного поиска новых суперионных стеклообразных композиций и быть полезными при уточнении ряда теоретических положений различных моделей, описывающих электрические свойства стекол;
- процессы ионной миграции являются наиболее важными при создании градиентных оптических сред. Результаты данной работы могут быть рекомендованы для интенсификации ионного обмена путем наложения электрического поля при выборе режимов получения плоских фокусирующих линз, планарных волноводов и других элементов интегральной оптики;
- установленная зависимость характера природы носителей тока и электрической проводимости от природы вводимых модифицирующих компонентов позволяет прогнозировать составы стекол, обладающих высокой подвижностью как катионов, так и анионов;
- сведения о физико-химических (особенно электрических свойствах) ряда новых галоид- и серусодержащих фосфатных стекол позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для изготовления твердых электролитов в химических источниках тока, в различных устройствах твердотельной электроники, электрохимических сенсоров и т.п.;
- ряд составов щелочных галоидсодержащих алюмофосфатных стекол, а также фторсодержащие свинцовосиликатные стекла использованы в качестве материала для изготовления стеклянных электродов.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты экспериментального определения природы носителей тока как в бесщелочных и щелочных оксидных стеклах, так и в стеклах тех же систем, структура которых модифицирована введением галоген-, сульфид- и сульфат ионов, а также в различных металлсодержащих халькогенидных стеклах;
- оригинальные результаты комплексного изучения физико-химических свойств (электрическая проводимость, числа переноса, плотность, микротвердость, скорость ультразвука и др.) и строения различных стеклообразных композиций;
- модель описания электрических свойств в изученных стеклах, основанная на теории микронеоднородного строения стекол;
- результаты изучения концентрационной зависимости чисел переноса различных носителей тока (протоны, ионы щелочных металлов и ионы галогенов, вклад электронной составляющей проводимости в общую

электропроводность) в зависимости от состава и структуры изученных стекол.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 77 работ, из них 52 статьи в академических журналах и 25 расширенных тезисов докладов на конгрессах, конференциях и семинарах.

Основные результаты исследований и теоретических разработок были представлены и обсуждены на Inter. Symp. on Solid State Chem. (Karlovy Vary, 1986); Inter. Symp. on glass (Shanghai, 1988); Всесоюзный семинар «Фосфатные материалы» (Апатиты, 1990); Всесоюзный семинар «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол» (Рига, 1990); Всесоюзная конференция «Структурные превращения и релаксация в некристаллических твердых телах» (Львов, 1990); X Intern. Conf. On Solid State Ionics (Singapore, 1995); IV Europ. Conf. On Solid Ionics (Ireland, 1997); X Всесоюзного совещание по стеклообразному состоянию (С.-Петербург, 1997); Intern. Conf. «Modern Electroanalytical Methods» (Paradubice, 1999); V Всесоюзная конференция «Электрохимические методы анализа» (Москва, 1999); Inter. Conf. Glasses Solid Electrolytes (St. Petersburg, 1999); XII Intern. Conf. On Solid State Ionics (Thessaloniki, Greece, 1999); III Всероссийская научно-техническая конференция «Фундаментальные исследования в технических университетах» (С.-Петербург, 1999); Всероссийская конференция «Сенсор-2000» (С.-Петербург, 2000); VIII Intern. Conf. «Electroanalyses» (Bonn, 2000); XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки» (Казань, 2003);

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения и 7 глав. Работа изложена на 396 страницах, включая 94 рисунка, 122 таблицы и списка литературы из 424 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, отмечена научная новизна, сформулированы основные цели и задачи исследования.

ГЛАВА I посвящена обзору литературы по теме диссертации. Рассмотрены современные представления об электрической проводимости кристаллических и стеклообразных материалов в зависимости от химического состава, типа структуры и температуры, сходство и различие в описании параметров электропроводности применительно к агрегатному состоянию. Показана корреляция физико-химических свойств стеклообразных сплавов и кристаллов того же состава или кристаллов, в поле выделения которых находятся составы этих сплавов. Подробно рассмотрены наиболее распространенные взгляды на возможность увеличения электропроводности, обусловленной миграцией ионов различного знака.

Анализ современных теоретических представлений об электрической проводимости стеклообразных материалов (Френкеля, Андерсона-Стюарта, Филипса, модель модифицированной случайной сетки, кластерной и

перколяционной моделей и др.) позволил выделить модель микронеоднородного строения стекла, предложенную Мюллером для боратных и боросиликатных стекол, применению и дальнейшей разработке которой в отношении к стеклам других классов и посвящается настоящая работа.

В рамках указанной модели стекла рассматриваются как растворы электролитов с низкой диэлектрической проницаемостью, электропроводность которых обусловлена миграцией ионов, и, следовательно, к ним применимы основные положения электрохимии растворов, ионных расплавов и ионных кристаллов. Основным положением модели является избирательное взаимодействие компонентов будущего стекла в процессе синтеза и обусловленное этим взаимодействием его микронеоднородное строение. В результате избирательного взаимодействия компонентов уже в расплаве формируются будущие структурно-химические мотивы, которые и определяют все физико-химические свойства стекол. Все структурно-химические единицы (с.х.е.) можно разделить на две группы: полярные и неполярные. Неполярные с.х.е. - это фрагменты, связанные неполярной или слабополярной ковалентной связью; среда, образованная этими с.х.е. имеет низкую диэлектрическую проницаемость, процессы диссоциации и последующей миграции потенциальных ионов-носителей тока в этой среде затруднены. К ним относятся структурные фрагменты, которые в основном образуют пространственную сетку стекла (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , As_2S_3 , As_2Se_3 , элементарные сера, селен и др.). Полярные с.х.е. - это фрагменты структуры, в которых присутствует связь со значительной долей ионной составляющей (Li^+O^- , Na^+S^- , Ag^+Se^- и др.). В составе стекла полярные с.х.е. играют двоякую роль. С одной стороны, это ионогенные группировки, которые генерируют ионы-носители тока; с другой - это среда с относительно высокой диэлектрической проницаемостью, которая облегчает процесс диссоциации носителя и в которой миграция этого носителя осуществляется с минимальными энергетическими затратами. Введение первых порций, например, оксидов щелочных металлов приводит к образованию полярных с.х.е., которые изолированы друг от друга и образуют микровключения; по мере возрастания концентрации оксидов происходит последовательное увеличение этих микровключений и при некоторой критической концентрации происходит их сращивание по всему объему стекла, вследствие чего миграция диссоциированных ионов становится возможной в среде ассоциированных полярных с.х.е. Для характеристики этой критической концентрации полярных с.х.е. в составе стекла вводится функция γ - степень блокирования, которая определяется отношением концентрации неполярных с.х.е. к концентрации полярных с.х.е. Сквозная миграция ионов-носителей тока в среде ассоциированных полярных с.х.е. возможна при значениях степени блокирования $\gamma \leq 6$. Как показано в настоящей работе, эта величина является достаточно универсальной, ее можно применить к стеклам различных классов,

электропроводность которых определяется миграцией как катионов, так и анионов.

Температурная зависимость электропроводности удовлетворительно описывается уравнением Аррениусовского типа $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT)$, где $E_\sigma = E_g + 2E_a$ (E_σ — энергия активации электропроводности, E_g — энергия диссоциации носителя (образования дефекта), E_a — энергия активационного смещения носителя). Решающую роль в определении величины E_a играет величина E_g , определяющая вероятность диссоциации и выхода носителя тока в межсеточное пространство полярных с.х.е.

Возвращаясь к микронеоднородному строению стекла следует отметить, что в настоящее время дифференцирование структуры подтверждается рентгенографически, методами ЯМР, электронной микроскопии, ИК спектроскопии, ДТА и исследованием химической устойчивости и т.д.

Необходимо отметить, что описанная модель разработана для простых по составу (модельных) стекол. При рассмотрении зависимостей «состав - свойства» для случая сложных многокомпонентных стекол следует иметь в виду, что в их структуре образуется целый ряд полярных и неполярных с.х.е., которые характеризуются различными значениями E_g . Миграция диссоциированных ионов в среде чужеродных с.х.е., независимо от того, полярные они или неполярные, затруднена, поэтому физико-химические свойства, обусловленные миграцией носителей, будут определяться характеристиками той полярной составляющей структуры, для которой величина $y < 6$. Подробнее об этом с учетом структурных особенностей конкретных систем написано ниже.

В целом, оценивая основные из упомянутых выше работ, связывающих процессы ионной электропроводности со структурой стекол, можно сказать, что все они в той или иной степени включают в себя основные положения об избирательном взаимодействии компонентов в процессе синтеза и обусловленное эти явлением микронеоднородное строение стекла. Однако, в каждой из них учитываются только отдельные аспекты миграции заряженных частиц с точки зрения математики или физики и практически не уделяется внимание химической природе компонентов стекла, их роли в построении структуры и влиянии на физико-химические свойства стекла в целом.

Далее, в Главе I кратко описываются возможные носители тока в твердых телах (к ним относятся однозарядные катионы и анионы, двухзарядные ионы, электроны и комбинации этих частиц) и механизм их миграции. Указывается, что многие литературные данные, которые свидетельствуют в пользу миграции того или иного носителя, не имеют надежной экспериментальной базы.

Небольшая часть первой главы посвящается методам определения природы носителей тока в твердых телах. К ним относятся различные разновидности метода ЭДС, поляризационный метод Лианга-Вагнера,

различные методики, связанные с прохождением определенного количества электричества через исследуемые композиции и определения выделившихся в результате электролиза носителей тока (Гитторфа, Тубандта). Наиболее строгой из вышеперечисленных является методика Гитторфа, в соответствии с которой вид заряженных частиц и долю их участия в процессе электропереноса можно найти по изменению концентрации электролита в приэлектродных пространствах после прохождения определенного количества электричества. При этом, в твердых телах, в отличие от растворов и расплавов, полученные числа переноса будут истинными (η_i), поскольку в этом случае изменение концентрации вблизи электродов обусловлено движением ионов-носителей без сольватной оболочки.

Несмотря на значительные экспериментальные затруднения, сопутствующие применению двух последних методик вообще и возникающие при смене объектов от системы к системе, в настоящей работе все значения чисел переноса ионов-носителей получены с их применением. В некоторых случаях (когда это было возможно) для определения доли электронной составляющей проводимости использовался поляризационный метод Лианга-Вагнера.

ГЛАВА II посвящена рассмотрению стекол на основе B_2O_3 .

В настоящий момент считается, что структура стеклообразного борного ангидрида построена из с.х.е. типа $BO_{3/2}$, которые увязаны в бороксольные кольца $B_3O_3O_{3/2}$. При этом бор имеет тройную координацию по кислороду. При введении в стеклообразный B_2O_3 оксидов, например, щелочных металлов, кислород из состава оксида вызывает изменение координации бора с трех (N_3) на четыре (N_4) согласно схеме: $Na_2O + 2BO_{3/2} \rightarrow 2Na^+(BO_{4/2})^-$. Таким образом образуется боро-кислородный тетраэдр, в котором отрицательный заряд равномерно распределен по всем граням, в результате чего расположение катиона щелочного металла по граням равновероятно. Это важная особенность всех стекол на основе B_2O_3 .

Вторая часть главы посвящена электрической проводимости бесщелочных боратных стекол. Введение в состав стеклообразного борного ангидрида PbO сопровождается заметным ростом электрической проводимости. Аналогичное возрастание проводимости (и снижению активации электропроводности) наблюдается и при введении в B_2O_3 BaO , CaO , SrO , CdO и ZnO , что позволило некоторым авторам высказать предположение о миграции в этих стеклах, в частности, ионов Pb^{2+} и Ba^{2+} . Для проверки указанного предположения нами были синтезированы и исследованы стекла систем $PbO-B_2O_3$ и $BaO-B_2O_3$. Наши данные вообще и по электрическим свойствам в частности, удовлетворительно согласуются с литературными, однако проведенный нами электролиз какого-либо заметного участия в электропереносе ионов свинца и бария не показал. В этой связи было высказано предположение, что носителями электричества в

стеклах этих систем являются ионы, образующиеся при диссоциации примесной воды. Для решения этого вопроса был проведен электролиз стекол, в состав которых при синтезе был введен дейтерий. Анализ полученных результатов показал, что в случае стекол систем $PbO-B_2O_3$ и $BaO-B_2O_3$ единственным ионом-носителем тока является протон, образующийся при диссоциации структурно-связанной воды; миграция ионов OH' не обнаружена.

Усложнение стеклообразного борного ангидрида и стекло системы $PbO-B_2O_3$ введением в их состав оксидов одновалентных металлов (в частности Na_2O , Ag_2O и Tl_2O) сопровождается появлением еще одного потенциального носителя тока - иона Me^+ . Полученные в настоящей работе данные по стеклам систем $Me_2O - B_2O_3$ ($Me - Na, Ag, Tl$) в целом удовлетворительно согласуются с литературными, однако нами впервые показана корреляция между количеством примесной воды (определено при помощи ИК спектроскопии) и природой проводимости стекол этих систем. Так, в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$, основными носителями заряда в которых являются ионы Na^+ , с увеличением содержания Na_2O количество примесной воды уменьшается (соответственно уменьшается и доля участия протонов в переносе электричества), что приводит к увеличению чисел переноса ионов Na^+ (табл.1). В стеклах системы $Ag_2O - B_2O_3$ участие в электропереносе ионов серебра и протонов соизмеримо: даже в обогащенных Ag_2O составах

Таблица 1 Содержание структурно-связанной воды и числа переноса ионов Na^+ в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$

Содержание, мол. %		η_{Na^+}
Na_2O	H_2O	
15 0	0 85	0 96±0 03
17 5	0 86	0 98±0 02
20 0	0 77	1 00±0.03
25 0	0 80	1 00±0 02
30 0	0 67	1 00±0 02
33 3	0 70	1.01±0 03
35 0	0.70	1 03±0.05

числа переноса ионов Ag^+ не превышают ~ 0.5 . В аналогичной таллиевой системе миграция ионов Tl^+ не обнаружена, единственными носителями заряда в ней являются протоны из примесной воды. Вклад электронной составляющей проводимости (по методу Лианга-Вагнера) во всех указанных системах не превышает чувствительности методики ($\sim 10^{12}\%$).

Сопоставление электрических свойств стекол системы $Na_2O-B_2O_3$ с аналогичными свойствами для системы $Na_2O-2PbO-B_2O_3$ показывает их практическое совпадение при $[Na_2O] \geq 15$ мол.%; при $[Na_2O] \leq 12$ мол.% наблюдаются заметные различия электрических параметров, что обусловлено особенностями строения. Структуру стекол этих систем можно представить в виде сочетания следующих с.х.е.: полярных $Na^+[O^{\cdot}VO_{2/2}]$, $Na^+[BO_{4/2}]$ и неполярных $[BO_{3/2}]$ в первой системе, к которым во второй системе добавляются полярных с.х.е. типа $Pb^{2+}_{1/2}[O^{\cdot}VO_{2/2}]$ и $Pb^{2+}_{1/2}[BO_{4/2}]$. Введение в свинцовооборотные стекла оксида натрия сопровождается образованием и накоплением полярных с.х.е. $Na^+[O^{\cdot}VO_{2/2}]$ и $Na^+[BO_{4/2}]$, что при концентрациях Na_2O до ~ 12 мол.% слабо сказывается на их свойствах. Присутствие же слабополярных с.х.е.

$Pb^{2+}_{1/2}[O^+VO_{2/2}]$ и $Pb^{2+}_{1/2}[BO_{4/2}]$, за счет электростатического взаимодействия с натриевоборатными с.х.е, понижает их степень диссоциации и создает дополнительные стерические затруднения при миграции ионов натрия. При $[Na_2O] \geq 15$ мол.% электропроводность стекол обеих систем обусловлена миграцией ионов Na^+ исключительно в среде с.х.е. $Na^+[O^+VO_{2/2}]$ и $Na^+[BO_{4/2}]$, что и приводит к сближению их электрических параметров.

Высказанные предположения подтверждаются результатами определения чисел переноса ионов натрия в стеклах систем $Na_2O-B_2O_3$ и $xNa_2O-(1-x)2PbO \cdot B_2O_3$. Так, для стекла состава $0.125 Na_2O \cdot 0.875 B_2O_3$ величина степени блокирования $\gamma_{Na^+} \approx 6$, т.е. именно в этой области концентраций оксида натрия и должна появляться сквозная миграция ионов натрия в среде полярных натриевоборатных с.х.е., что и подтверждается экспериментально. Стекла системы $xNa_2O-(1-x)2PbO \cdot B_2O_3$ ведут себя аналогично; преимущественно ионная (по Na^+) проводимость наблюдается у составов, содержащих свыше 13 мол.% Na_2O .

Введение фторида натрия в стекла системы $Na_2O-B_2O_3$ сопровождается появлением новых с.х.е., при этом, наиболее вероятно образование фрагментов типа $Na^+[F^+BO_{3/2}]$. В отличие от с.х.е. типа $Na^+[BO_{4/2}]$, во фторсодержащих с.х.е. щелочной ион локализован вблизи иона фтора. Этот факт должен оказать негативное влияние на электрические свойства фторсодержащих стекол (за счет относительного увеличения E_g).

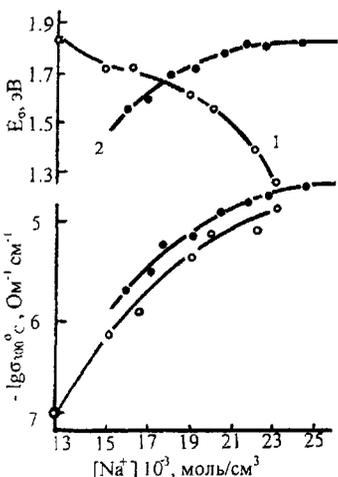


Рис.1. Концентрационная зависимость электропроводности и энергии активации для стекол систем $Na_2O-B_2O_3$ (1) и $NaF-Na_2O \cdot 3B_2O_3$ (2).

В данной работе исследованы физико-химические свойства стекол систем $NaF-Na_2O \cdot xB_2O_3$ ($x=1, 2, 3$). Увеличение электропроводности стекол $Na_2O-B_2O_3$ и $NaF-Na_2O \cdot 3B_2O_3$ (рис.1) по мере роста концентрации ионов натрия практически совпадает вплоть до введения ~30 мол.% NaF . Однако ход изменения энергии активации электропроводности различается: в стеклах $Na_2O-B_2O_3$ эта величина падает с 1.85 до 1.27 эВ, а во фторидной системе E_σ имеет тенденцию к росту. Подобный характер изменения электрических свойств, вероятно, обусловлен тем, что введение первых порций NaF приводит к образованию с.х.е. типа $Na^+[F^+BO_{3/2}]$, которые хоть и изолированы друг от друга, но уже создают стерические затруднения мигрирующим ионам Na^+ . Дальнейший рост содержания NaF не приводит к росту энергии активации электропроводности

электропроводности, однако продолжает возрастать вплоть до введения ~ 50 мол.% NaF , где E_σ и

стабилизируется на уровне $1,80 \pm 0,02$ эВ. При этом, степень блокирования $\gamma_F \approx 6$, т.е. при содержании фторида натрия 45-50 мол % полярные с х е $Na^+[FBO_{3/2}]$ образуют тяжи во всем объеме стекла, которые обеспечивают сквозную ионную проводимость, но с несколько большими энергетическими затратами в сравнении с чисто оксидными полярными фрагментами. Так, с учетом данных химического анализа, состав стекол $0,3NaF \cdot 0,7B_2O_3$ и $0,5NaF \cdot 0,5B_2O_3$ можно представить как $0,13 Na^+[FBO_{3/2}] \cdot 0,09 Na^+[BO_{4/2}] \cdot 0,78[BO_{3/2}]$ ($\gamma_F \approx 6,8$) и $0,17 Na^+[FBO_{3/2}] \cdot 0,33 Na^+[BO_{4/2}] \cdot 0,50[BO_{3/2}]$ ($\gamma_F \approx 4,9$) соответственно, т.е. сквозная миграция носителей возможна лишь у стекла $0,5NaF \cdot 0,5B_2O_3$. Величина энергии активации при этом 2,70 и 1,90 эВ соответственно, что подтверждает вывод о некоторых затруднениях процессов миграции ионов Na^+ в среде фторсодержащих фрагментов структуры по сравнению со средой, образованной с х е типа $Na^+[BO_{4/2}]$. Поэтому, невзирая на возрастание суммарной концентрации щелочных ионов, количество диссоциированных ионов уменьшается и увеличения проводимости не происходит.

Далее в Главе II рассмотрена система $NaF-Na_2O \cdot 2B_2O_3$. Введение фторида натрия в бору сопровождается возрастанием электропроводности более, чем в 200 раз, при снижении E_a с 1,43 до 1,34 эВ. Объемная концентрация ионов натрия при этом возрастает с $24 \cdot 10^3$ моль/см³ у чистой буры до $34 \cdot 10^3$ моль/см³ у стекла с максимальным содержанием NaF, что способствует возрастанию проводимости (табл. 2). При этом, степень

Таблица 2. Электрические свойства стекол системы $NaF-Na_2O \cdot 2B_2O_3$

Состав стекла, мол %		$-\lg \sigma_{100}^0$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\lg \sigma_0$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	E_a , эВ	$[Na^+] \cdot 10^3$, моль/см ³	γ_F
NaF	Na ₂ O·2B ₂ O ₃					
-	100,0	8,4	1,3	1,43	23,6	-
9,8	90,2	7,7	2,0	1,44	24,5	34,7
20,0	80,0	7,5	2,2	1,43	26,1	14,9
25,0	75,0	7,3	2,4	1,42	26,6	11,0
30,0	70,0	7,4	2,3	1,42	27,3	8,3
34,6	65,4	7,2	2,3	1,41	28,0	6,4
40,0	60,0	7,1	2,4	1,39	29,0	5,0
45,0	55,0	7,0	2,4	1,38	29,5	3,9
56,3	43,7	6,6	2,6	1,36	31,1	2,1
66,7	33,3	6,5	2,7	1,37	32,5	1,0
71,0	29,0	6,2	3,0	1,36	33,3	0,8
75,0	25,0	5,9	3,1	1,34	33,9	0,6

блокирования полярных с х е $Na^+[BO_{4/2}]$ во всем концентрационном диапазоне близка к единице, что позволяет сделать предположение о миграции ионов натрия в среде, образованной именно этими с х е.

Следует отметить, что на основании данных химического анализа, увеличение содержания NaF в стеклах систем $NaF-Na_2O \cdot 3B_2O_3$ и $NaF-Na_2O \cdot 2B_2O_3$ сопровождается различными по величине потерями фтора. Сопоставление структурно-химического состава стекол (различающихся по

анионному составу $\text{NaF-Na}_2\text{O}x\text{B}_2\text{O}_3$, где $x = 3, 2, 1$), с учетом данных химического анализа, показало, что насыщение структуры стекла фтором происходит при соотношении концентраций с.х.е. типа $\text{Na}^+[\text{FBO}_{3/2}]$ к $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]$, равном приблизительно 1:2.

Зависимости параметров электропроводности от концентрации ионов натрия для стекол систем $\text{NaF-Na}_2\text{O}3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{NaF-Na}_2\text{O}2\text{B}_2\text{O}_3$ заметно различается. Это обусловлено различной концентрацией с.х.е. $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]$, в среде которых в основном осуществляется миграция ионов Na^+ .

Анализируя природу проводимости стекол систем $\text{NaF-Na}_2\text{O}x\text{B}_2\text{O}_3$, следует рассмотреть влияние ионов фтора на процессы переноса электрического тока. В литературе имеются указания (по данным ЯМР) на образование в структуре этих стекол следующих фторсодержащих фрагментов: $[\text{FBO}_{3/2}]$, $[\text{F}_2\text{BO}_{2/2}]$, $[\text{F}_3\text{BO}_{1/2}]$ и $[\text{BF}_4]$. Однако по нашему мнению, вероятность диссоциации этих с.х.е. с образованием ионов фтора, способных переносить электрический ток, очень мала. Вероятно, ионы фтора образуются в результате диссоциации остаточного NaF . С учетом потерь фтора при синтезе, анионная составляющая проводимости в этих стеклах должна быть очень небольшой. Это подтверждено экспериментально: нами показано, что максимальные значения чисел переноса ионов фтора в стеклах с высоким содержанием NaF не превышают 0.07-0.09, т.е. почти в пределах погрешности.

Влияние природы катионов щелочноземельных металлов на физико-химические свойства стекол в данной работе исследовано на примере систем $\text{MeF}_2 - \text{Na}_2\text{O}2\text{B}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$. Введение в состав стекла соединений элементов II группы преследует чисто технологические цели – увеличение химической устойчивости, снижение кристаллизационной способности, понижение температуры варки, улучшение технологических характеристик. Влияние же фторидов этих металлов на физико-химические свойства стекол изучено мало.

При введении фторидов элементов II группы в стекло $\text{Na}_2\text{O}2\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдается падение проводимости и возрастание E_σ . Следует отметить, что в пределах погрешности, природа щелочноземельных металлов на численные значения проводимости не влияет. Введение первых ~20 мол.% фторидов слабо сказывается на электрических параметрах: $-\lg\sigma_{200}^\circ\text{C} = 6.5 \pm 0.3$, $E_\sigma = 1.57 \pm 0.03$; дальнейшее увеличение содержания фторидов до 35-40 мол.% сопровождается незначительным ростом E_σ (до 1.70 эВ) и слабым снижением проводимости. Это связано с уменьшением концентрации ионов Na^+ и образованием новых полярных с.х.е. $\text{Me}^{2+}_{1/2}[\text{BO}_{4/2}]$, $\text{Me}^{2+}_{1/2}[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]$ и $\text{Me}^{2+}_{1/2}[\text{FBO}_{3/2}]$. Кроме того, в структуре стекла могут оставаться остаточные мотивы из фторидных расплавов ($[\text{MeF}_4]$, $[\text{MeF}_6]$), в которых прочность закрепления ионов фтора зависит от природы катиона щелочноземельного металла. При увеличении содержания в составе стеклообразной буры MeF_2 наблюдается падение объемной концентрации ионов натрия, однако блокирования с.х.е. $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]$ не происходит даже

при введении фторидов до ~ 40 мол.% ($\gamma_{\text{Na}^+} \approx 1$) и миграция ионов натрия осуществляется в среде именно этих с.х.е. Присутствие же в объеме стекла указанных выше полярных с.х.е. с участием щелочноземельных катионов на процессы переноса электричества оказывает негативное воздействие.

Результаты химического анализа стекол систем $\text{MeF}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Me - Mg, Ca, Sr, Ba) указывают на то, что при введении до ~ 20 мол.% MeF_2 природа металла практически не сказывается на потерях фтора при синтезе. В этой области концентраций потери в основном обусловлены обезвоживанием стекла (за счет улетучивания HF). При содержании MeF_2 в 20–25 мол.% структура стекол всех указанных систем насыщается с.х.е. типа $[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]^-$ и дальнейшее увеличение содержания фторида сопровождается значительными потерями фтора в кальций-, стронций- и барийсодержащих стеклах. В магниевых стеклах насыщение структуры фтором не наблюдается (даже при $[\text{MgF}_2] \geq 25$ мол.%), что вероятно объясняется образованием фрагментов типа $\text{Mg}^{2+}_{1/2}[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]$, $[\text{MeF}_4]$ и $[\text{MeF}_6]$ в стеклах, уже насыщенных с.х.е. $\text{Na}^+[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]$.

Во всех стеклах этих систем носителем тока являются ионы Na^+ , которые образуются при диссоциации с.х.е. $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$ и, в меньшей степени, $\text{Na}^+[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]^-$. Все остальные структурные фрагменты блокирующие и не способствуют миграционным процессам. Проводимость по ионам фтора в этих системах не обнаружена.

Миграция ионов фтора обнаружена при исследовании природы носителей тока в стеклах систем $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. Структура стекол системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ обусловлена сочетанием полярных с.х.е. типа $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{BO}_{4/2}]^-$ и $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]$, а также неполярных $[\text{BO}_{3/2}]$. При введении PbF_2 структура стекла усложнится – дополнительно образуются с.х.е. типа $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}(\text{BO}_{4/2})]$, $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}(\text{F}^-\text{BO}_{3/2})]$ и $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}(\text{O}^-\text{BO}_{2/2})]$. В случае, когда $[\text{Pb}] > [\text{B}]$, избыточный по отношению к бору свинец, вероятно, образует с.х.е. типа $\text{Pb}^{2+}[\text{PbO}_{4/2}]$ и $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}\text{O}^{2-}\text{Pb}^{2+}]\text{F}^-$. Фтор из с.х.е. $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]^-$ в процессах переноса электричества не участвует.

Концентрационные зависимости электрических параметров указывают на резкое возрастание проводимости (при снижении E_σ) и чисел переноса ионов F при введении первых 15-20 мол.% PbF_2 (степень блокирования фторсодержащих фрагментов при этом $\gamma_F \leq 6$); при дальнейшем увеличении содержания фторида свинца (до ~22-25 мол.%) практически весь электрический ток переносится ионами фтора. В этом интервале на зависимостях $\lg \sigma$, $E_\sigma = f([\text{F}])$ наблюдаются изломы (при $[\text{F}] \approx 7 \cdot 10^{-3}$ моль/см³), что может свидетельствовать о смене механизма миграции фторид-ионов: при $\gamma_F \geq 6$ они вынуждены мигрировать в среде непроводящих с.х.е. $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{BO}_{4/2}]^-$, $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]$ и $\text{Pb}^{2+}_{1/2}[\text{PbO}_{4/2}]^{2-}$; а при $\gamma_F < 6$ появляется сквозная проводимость в среде с.х.е. $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}(\text{BO}_{4/2})]$, $\text{F}^+[\text{PbO}^-\text{Pb}^{2+}]\text{F}^-$ и $\text{F}^+[\text{Pb}^{2+}(\text{O}^-\text{BO}_{2/2})]$. Сквозная миграция ионов фтора сопровождается слабым падением энергии активации и возрастанием проводимости.

Почти аналогичный характер имеют концентрационные зависимости электрических параметров стекол $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. В этом случае можно полагать, что практически весь фтор принимает участие в образовании ионогенных с.х.е.; сама же миграция фторид-ионов обусловлена свойствами фторсодержащих с.х.е. $\text{F}^-\text{[Pb}^{2+}(\text{BO}_{4/2})]$, $\text{F}^-\text{[PbOPb]}^{2-}$ и $\text{F}^-\text{[Pb}^{2+}(\text{O}^-\text{BO}_{2/2})]$ и их относительным содержанием.

Далее в Главе II рассмотрено влияние хлора на электрические свойства боратных стекол систем $\text{NaCl-Na}_2\text{O-xB}_2\text{O}_3$ ($x=1, 2, 3$). В отличие от аналогичных по составу фторидных стекол, введение в бораты натрия NaCl сопровождается увеличением электрической проводимости, что говорит о различной роли фтора и хлора в структуре этих стекол (рис.2).

При введении NaCl в бораты натрия возможно замещение мостикового кислорода в с.х.е. $[\text{BO}_{4/2}]^-$ на ион хлора с образованием тетраэдра $[\text{Cl}_{1/2}\text{BO}_{3/2}]$. Ионы натрия компенсируют отрицательный заряд этого тетраэдра, в результате образуются с.х.е. типа $\text{Na}^+[\text{Cl}_{1/2}\text{BO}_{3/2}]$, энергия диссоциации которых должна быть несколько ниже, чем с.х.е. $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$.

Вероятно, это и обуславливает возрастание проводимости стекол систем $\text{NaCl-Na}_2\text{O-xB}_2\text{O}_3$ с увеличением содержания хлорида натрия в них, т.к. с ростом общего количества ионов натрия, их миграция осуществляется совместно по фрагментам структуры типа $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$ и $\text{Na}^+[\text{Cl}_{1/2}\text{BO}_{3/2}]$. Высказанные предположения о структуре подтверждены результатами ИК спектроскопического исследования.

Далее рассматриваются электрические свойства и структура стекол систем $\text{PbCl}_2\text{-xPbO-B}_2\text{O}_3$ ($x=1,2$). Увеличение содержания PbCl_2 в свинцово-боратных стеклах изменением электрических свойств не сопровождается: во всем интервале концентраций проводимость и энергия активации практически постоянны, значения чисел переноса ионов хлора слабо возрастают. С учетом литературных и собственных данных по структуре стекол $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, можно ожидать, что введение в них хлорида свинца сопровождается взаимодействием хлора с матрицей базового стекла и образованием мостиковых связей в с.х.е. $[\text{BO}_{4/2}]\text{Pb}^{2+}\cdots\text{Cl}^-\cdots\text{Pb}^{2+}[\text{BO}_{4/2}]$ и $[\text{O}_{2/2}\text{BO}]\text{Pb}^{2+}\cdots\text{Cl}^-\cdots\text{Pb}^{2+}[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]$. Энергия связи между хлором и свинцом в последних с.х.е., вероятно, ниже, чем в чистом хлориде свинца. Электрические свойства стекол определяются соотношением содержания указанных с.х.е., но главным образом структурой базового стекла.

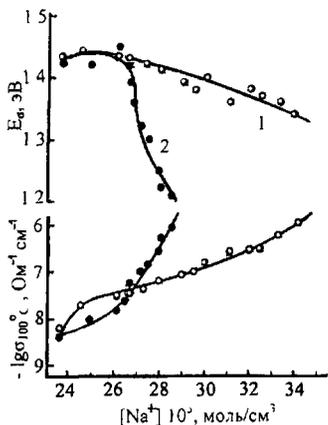


Рис 2 Концентрационная зависимость электропроводности и энергии активации для стекол систем $\text{NaF-Na}_2\text{O-xB}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{NaCl-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ (2)

ГЛАВА III посвящается описанию силикатных стекол.

В первой части описана природа носителей тока в бесщелочных силикатных стеклах системы $PbO-SiO_2$. Исследование специально помеченных дейтерием стекол показало, что во всем интервале концентраций оксида свинца (до ~67 мол.%) носителями электричества в них являются протоны, образующиеся при диссоциации структурно-связанной воды.

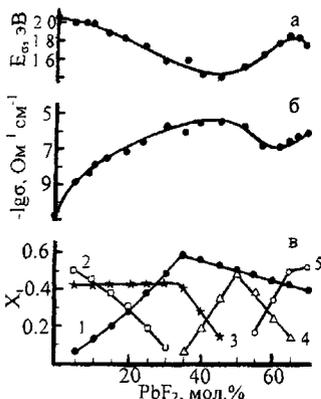


Рис.3. Зависимость энергии активации (а), электропроводности (при 200°C) (б) и мольной доли с.х.е. (в) в стеклах системы $PbF_2-2PbO-SiO_2$ от состава.
 (1)- $F[Pb^{+2}O'SiO_{3/2}]$, (2)- $[Pb^{+2}_{1/2}O'SiO_{3/2}]$,
 (3)- $Pb^{+2}[PbO_{4/2}]^{-2}$, (4)- $Pb^{+2}[PbO_{3/2}F]^{-2}$,
 (5)- $Pb^{+2}[PbO_{2/2}F_2]^{-2}$.

концентрациях фторида свинца электроперенос в этих стеклах имеет смешанный характер (электричество переносят протоны из структурно-связанной воды и фторид-ионы), при высоких концентрациях - это проводники с униполярной проводимостью по ионам фтора (рис.4). Физико-химические свойства указанных стекол определяются взаимодействием следующих с.х.е.:

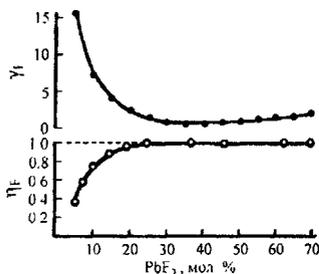


Рис.4. Зависимость чисел переноса ионов Na^+ и степени блокирования в стеклах системы $PbF_2-2PbO-SiO_2$ от состава.

Далее рассмотрены стекла систем $PbF_2-xPbO-SiO_2$ ($x = 1, 2$), для которых изучены физико-химические свойства, в том числе электрические, и определена природа проводимости. Так, введение фторида свинца в стекла системы $PbF_2-2PbO-SiO_2$ сопровождается плавным ростом проводимости, почти на шесть порядков, (при соответствующем снижении E_a) вплоть до 45-50 мол.%, затем наблюдается некоторое ее падение (ок. 55-60 мол.% PbF_2), затем снова рост (рис.3). Носителями заряда в этих стеклах являются ионы фтора, числа переноса которых меняются от 0.5 (состав с ~5 мол.% PbF_2) до единицы (начиная с ~25 мол.% и до конца области стеклообразования), т.е. при низких

концентрациях фторида свинца электроперенос в этих стеклах имеет смешанный характер (электричество переносят протоны из структурно-связанной воды и фторид-ионы), при высоких концентрациях - это проводники с униполярной проводимостью по ионам фтора (рис.4). Физико-химические свойства указанных стекол определяются взаимодействием следующих с.х.е.: $Pb^{2+}_{1/2}[O'SiO_{3/2}]$, $Pb^{2+}_{2/2}[O'_{2/2}SiO_{2/2}]$, $Pb^{2+}[PbO_{4/2}]^{-2}$ и $[SiO_{4/2}]$ (из базовой системы $PbO-SiO_2$) и содержащих фтор с.х.е., полученных при введении PbF_2 : $F[Pb^{2+}O'SiO_{3/2}]$, $Pb^{2+}[PbO_{3/2}F]^{-2}$, $Pb^{2+}[PbO_{2/2}F_2]^{-2}$, $Pb^{2+}[PbO_{1/2}F_3]^{-2}$, $Pb^{2+}[PbF_4]^{-2}$. Введение в состав базового стекла первых 15-20 мол.% PbF_2 сопровождается резким ростом

проводимости (и снижением E_{σ}), что обусловлено возрастанием количества ионогенных с.х.е. $F[Pb^{2+}O^{\cdot}SiO_{3/2}]$. Дальнейшее повышение концентрации PbF_2 сопровождается замедлением скорости роста проводимости; числа переноса ионов фтора при этом стремятся к единице, степень блокирования полярных ионогенных с.х.е. проходит через минимум.

Повышение содержания PbF_2 (с 20 до ~70 мол.%) приводит к систематическому падению концентрации с.х.е. типа $F[Pb^{2+}O^{\cdot}SiO_{3/2}]$ на фоне появления и исчезновения с.х.е. $Pb^{2+}[PbO_{4/2}]^{2-}$, $Pb^{2+}[PbO_{3/2}F]^{2-}$, $Pb^{2+}[PbO_{2/2}F_2]^{2-}$ и $Pb^{2+}[PbO_{1/2}F_3]^{2-}$, что и обуславливает достаточно сложный ход, концентрационной зависимости электрических параметров при этих концентрациях (рис.3). Носителями электричества в этой области являются только ионы фтора (рис.4).

Исследование физико-химических свойств стекол системы PbF_2 - $PbOSiO_2$ затруднено наличием трех интервалов стеклообразования: 0-40 мол.%, 49-56 мол.% и 66-75 мол.% PbF_2 , в связи с чем концентрационная зависимость, в частности, электропроводности, также имеет сложный характер. В этой системе сквозная миграция анионов фтора также наблюдается при введении 18-20 мол.% PbF_2 (при этом $\gamma_F^- \approx 5$ и миграция ионов фтора полностью осуществляется в среде фторсодержащих с.х.е.).

Следующая часть Главы III посвящена стеклам систем $PbCl_2$ - $xPbO$ - SiO_2 (х-1,2). Введение первых 15-17 мол.% хлорида свинца практически не оказывает влияния на электропроводность этих стекол: в обоих случаях значения $-lg\sigma_{100}^{\circ}C$ лежат в пределах 12.6-13.5; дальнейшее увеличение содержания $PbCl_2$ до максимальных значений приводит к росту проводимости на 2.5-3 порядка. Числа переноса ионов хлора в обеих системах последовательно повышаются от нуля и достигают единицы у составов с ~20 мол.% $PbCl_2$.

В структуре стекол этих систем, наряду с с.х.е. из состава базового стекла, описанных выше, присутствуют в основном хлорсодержащие с.х.е. типа $Cl[Pb^{2+}O^{\cdot}SiO_{3/2}]$ и $Pb^{2+}[PbO_{3/2}Cl]^{2-}$. Их свойства и относительная концентрация и определяет особенности миграционных процессов в стеклах указанных систем. Мостиковые атомы хлора в составе этих стекол не обнаружены.

ГЛАВА IV. Халькогенидные стекла.

Первая часть главы посвящена исследованию физико-химических свойств стекол разрезов $AsSe_{1,5}$ - Me, где (Me-Cu, Ag, Tl). Исследованы такие физико-химические свойства, как плотность, микротвердость, величины T_g , скорость распространения ультразвука и упругие модули, электропроводность на переменном и постоянном токе, определена природа проводимости.

Показано, что при введении в стеклообразный триселенид мышьяка меди и таллия, происходит резкое увеличение исходной электронной проводимости (р-типа). Введение же серебра сопровождается не только

увеличением проводимости, но и изменением ее характера; электронная проводимость сменяется на смешанную ионно-электронную с участием ионов Ag^+ , причем числа переноса ионов серебра превышают значения 0.5 у сплавов, содержащих свыше 5 ат. % серебра (при этом $\gamma_{Ag^+} \leq 6$). На основании литературных данных, структурно-химический состав стекол всех трех разрезов можно представить сочетанием следующих с.х.е.: $Me^+Se^-AsSe_{2/2}$ ($Me-Cu, Ag, Tl$ $AsSe_{3/2}, As_2Se_{4/2}, AsAs_{3/3}$, e и m полярной ионогенной из них является только $Ag^+Se^-AsSe_{2/2}$. Расчет величины степени блокирования миграции ионов Ag^+ для серебросодержащих стекол, с учетом различного содержания указанных с.х.е., полностью согласуется с экспериментом по определению чисел переноса.

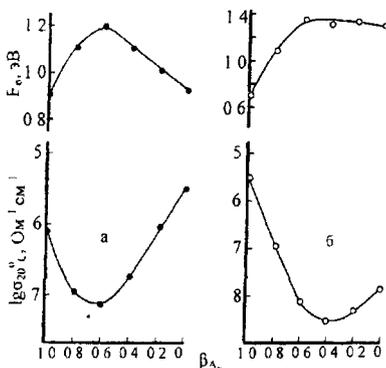


Рис. 5 Зависимость электропроводности (при 20°C) и энергии активации электропроводности от состава для стекол $AsSe_{1.5}(AgCu)_{0.44}$ (а) и $AsSe_{1.5}(AgTl)_{0.63}$ (б) $\beta_{Ag^+} = [Ag^+]/[Ag^+] + [Cu^+(Tl^+)]$

$\sigma_{([Me^+]+[Me^-])}$ - электропроводность полищелочного стекла, $\sigma_{[Me^+]}$ и $\sigma_{[Me^-]}$ - электропроводности двухкомпонентных стекол, содержащих только щелочных металлов, сколько их содержится в полищелочном стекле. Эта схема применима, несмотря на то, что в этой системе участие в переносе электричества ионов меди не обнаружено: электричество переносят ионы серебра и электроны, на что указывают значения чисел переноса ионов Ag^+ , значения которых падают от 0.83 (состав $AsSe_{1.5}Ag_{0.44}$) до нуля (состав $AsSe_{1.5}Ag_{0.09}Cu_{0.35}$).

Аналогичные зависимости для стекол системы $AsSe_{1.5} - Ag - Tl$, в области, обогащенной серебром, в описанную выше аддитивную схему не укладываются: для этих стекол зависимость $lg \sigma = f(\beta)$ описывается с учетом образования полиметаллических группировок типа $Se_{2/2}AsSe^+Ag^+$, в $Tl^+Se^-AsSe_{2/2}$

результате чего часть ионов серебра исключается из процесса переноса электричества, на что также указывают пониженные значения чисел переноса ионов Ag^+ (от 0.85 до 0 у составов $AsSe_{1.5}Ag_{0.63}$ и $AsSe_{1.5}Ag_{0.13}Tl_{0.50}$

В стеклах систем $AsSe_{1.5} - Ag - Si(Tl)$ при эквивалентном замещении серебра на медь (или на таллий) наблюдается немонокотное изменение электропроводности и энергии активации. При этом, глубина экстремумов на этих зависимостях увеличивается пропорционально общему содержанию металлов (рис.5). Зависимость $lg \sigma_{20^\circ C} = f(\beta)$ ($\beta = [Me^-]/([Me^-] + [Me^+])$) для стекол системы $AsSe_{1.5} - Ag - Si$ удовлетворительно описывается аддитивной схемой, предложенной для оксидных полищелочных стекол: $\sigma_{([Me^+]+[Me^-])} = \sigma_{[Me^+]} + \sigma_{[Me^-]}$, где

соответственно). Участие ионов Tl^+ в переносе электрического тока в стеклах этой системы также не обнаружено; в качестве носителей электричества выступают ионы серебра и электроны.

Проследить изменение электрических свойств и природы проводимости при замещении в составе описанных выше стекол селена на его ближайший аналог - серу, к сожалению, не представляется возможным, т.к. в системе As - S - Si стекло практически нет.

Замещение в стеклообразном $AgAsS_2$ серебра на галлий, сопровождается резким падением значений чисел переноса ионов Ag^+ , но в отличие от стекол $AsSe_{1.5} - Ag - Tl$, экстремумы на зависимостях $I_{g\sigma} = f(\beta)$ отсутствуют, что, вероятно, обусловлено значительной разницей в величине проводимости у стекол составов $AgAsS_2$ и $TlAsS_2$. Указанная зависимость удовлетворительно описывается в свете образования смешанных полиметаллических квадрупольей, таких же, как описанные выше для стекол на основе селена. Более резкое падение ионной составляющей проводимости в серусодержащих стеклах, вероятно, обусловлена как слоистой структурой этих стекол, так и более прочным закреплением серебра в составе подобных биметаллических квадрупольей.

Исследование электрических свойств металлсодержащих стекол с участием теллура показало, что все они, как и следовало ожидать, являются полупроводниками: независимо от состава ионной составляющей проводимости в них не обнаружено.

Значительная часть главы посвящена исследованию физико-химических свойств тройных соединений $MeAsX_2$ ($Me - Cu, Ag, Tl$; $X - S, Se, Te$) в различных агрегатных состояниях. Это соединение, лежащее на разрезе $As_2X_3 - Me_2X$, определяет свойства стекол (содержащих до -30 ат.% Me), составы которых лежат как на указанном разрезе, так и на близких к нему. В основном, все эти соединения обладают чисто электронной проводимостью, за исключением $AgAsSe_2$ (смешанная ионно-электронная проводимость, в стеклообразном виде не получено) и $AgAsS_2$. Последнее является высокопроводящим твердым электролитом (по ионам Ag^+) в стеклообразном, моно- и поликристаллическом состоянии, причем проводимость стекла заметно превышает проводимость кристалла; электронная составляющая проводимости в нем не превышает $10^{-2} - 10^3\%$. Введение в стеклообразный тиоарсенид серебра элементарного иода (удерживается 5-7 ат.%) благоприятно сказывается на его проводимости.

Далее, в четвертой главе описано влияние высокого гидростатического давления на электрические свойства ион-проводящих металлсодержащих халькогенидных стекол. Поскольку большинство из них обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, рассчитать активационные объемы для них не представляется возможным. Исключение составляет стекло состава $AgAsS_2$, обладающее чисто катионной проводимостью, для которого были рассчитаны активационные объемы ($V^{\#} = 4.0 \pm 1.0 \text{ см}^3/\text{моль}$). Значение этой величины близки к значениям флуктуационных

микропустот, полученных через упругие модули из данных по распространению ультразвуковых волн ($V_h = 5.0 \pm 1.0 \text{ см}^3/\text{моль}$), поэтому при анализе механизма миграции для стекол со смешанным характером проводимости были использованы именно величины флуктуационных микропустот. В результате, в первом приближении, применительно к этим стеклам можно говорить о междузельном механизме миграции.

Четвертая глава завершается описанием натрийсодержащих стекол на основе $\text{AsS}_{1.5}$ и $\text{AsSe}_{1.5}$. Эти стекла малоустойчивы к атмосферному воздействию и в практическом плане интереса не представляют. Увеличение содержания натрия в них приводит к появлению ионной составляющей проводимости ($\eta_{\text{Na}^+} \approx 0.2-0.3$) на фоне электронной проводимости, свойственной исходной стекломатрице. Однако при повышении содержания натрия в стеклах этих систем увеличения электропроводности и снижения энергии активации не наблюдается, что, вероятно, обусловлено близостью по величине энергии активации ионной и электронной проводимости.

ГЛАВА V. Фосфатные стекла.

В первой части V главы описаны особенности строения фосфатных стекол на примере метафосфатов щелочных металлов. Основываясь на данных ИК спектроскопии, ЯМР и бумажной хроматографии показано, что основная часть фосфора (80-90 %) образует полифосфатные цепи (из девяти и более тетраэдров), 5-7% фосфора образует кольцевые фрагменты, а остаточный фосфор входит в структуру стекла в виде три- и тетраметафосфатов. При этом, относительное содержание указанных фрагментов меняется с изменением природы щелочного металла.

Электрическая проводимость стеклообразных метафосфатов падает в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$, что, в первом приближении можно связать с уменьшением концентрации носителей тока. Однако ИК спектры свидетельствуют о заметном количестве примесной воды в составе стеклообразных метафосфатов, причем ее количество при переходе от лития к калию возрастает, что свидетельствует о возможном увеличении доли участия протонов в общей электропроводности. В этой связи можно высказать предположение, что наблюдаемое явление обусловлено проявлением эффекта, аналогичного полищелочному, но на ионах Li^+ и H^+ , Na^+ и H^+ , K^+ и H^+ , причем в последнем случае этот эффект проявляется наиболее глубоко. Косвенно это подтверждается характером температурных зависимостей электропроводности метафосфатов лития, натрия и калия. В последнем случае на указанной зависимости появляется излом, который свидетельствует о смене основного носителя тока: при низких температурах проводимость обусловлена протонами, при высоких - ионами калия.

Далее, в Главе V описаны строение и свойства бесщелочных фосфатных стекол систем $\text{MeO} - \text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Электролиз этих стекол (предварительно помеченных дейтерием) показал, что ионы

щелочноземельных металлов участия в электропереносе не принимают, основными носителями заряда в этих стеклах являются протоны из состава структурно-связанной воды, причем с увеличением содержания MeO в составе стекол электрическая проводимость понижается, что связано с их обезвоживанием.

Следующая часть главы посвящена исследованию структуры и свойств бесщелочных стекол на основе метафосфата бария при введении в них оксида и фторида бария. На основании данных ИК спектроскопии можно сделать вывод, что изменение структуры $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ сводится к частичной деполимеризации фосфатных цепей и накоплению пирофосфатных с.х.е.; при этом среднее количество мостиковых связей сохраняется за счет образования более короткоцепочечных фрагментов структуры. При этом, количество остаточной влаги в составе стекол зависит от природы вводимого аниона: введение ионов фтора сопровождается их взаимодействием как с молекулами воды, так и со структурно-связанным водородом с образованием НР, который удаляется из расплава; введение же в метафосфат бария ВаО приводит лишь к перераспределению примесной влаги и продуктов гидролиза в объеме стекла, т.е. к менее интенсивному обезвоживанию.

Электропроводность стекол системы $\text{BaO-Ba}(\text{PO}_3)_2$, обусловленная миграцией протонов, при увеличении содержания ВаО последовательно падает примерно на три порядка ($-\lg\sigma_{300}^{\circ}\text{C} = 7.5$ и 10.1 соответственно у чистого метабората и стекла с 18 мол.% ВаО). У стекол системы $\text{BaF}_2\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$ электрическая проводимость сначала падает (до состава с -12 мол.% BaF_2), затем незначительно возрастает. Указанное изменение проводимости стекол при введении первых порций BaF_2 по сравнению со стеклами $\text{BaO-Ba}(\text{PO}_3)_2$, вероятно, связано не только с уменьшением концентрации протонов (из-за улетучивания) и нарушением механизма миграции за счет появления в структуре стекла орто- и пирофосфатных с.х.е., но и за счет образования новых полярных с.х.е. типа $\text{F}^-\text{[Ba}^{2+}(\text{O}^-\text{PO}_3)_2]$. С другой стороны, фторид-ионы, которые образуются при диссоциации этих фторсодержащих с.х.е. при их незначительном содержании, существенного влияния на электропроводность не оказывают. При концентрации $\text{BaF}_2 \sim 12$ мол.%, происходит смена основного носителя тока: протонная проводимость сменяется преимущественно фтор-ионной, числа переноса ионов фтора возрастают до 0.6 (степень блокирования при этом $\gamma_{\text{F}}^- \approx 6.0$). При более высоких концентрациях фторида бария проводимость (и числа переноса ионов фтора) незначительно возрастают, что можно объяснить увеличением содержания монофторфосфатных ионов $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$, которые практически не диссоциируют с образованием фторид-иона, но и не оказывают негативное воздействие на их миграцию.

Далее в работе описываются структура и свойства стекол систем $\text{MeF}_2\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$, где Me – Mg, Ca, Sr, Ba. Область стеклообразования в этих системах возрастает при переходе от бария к магнию, что свидетельствует о

различной роли ионов щелочноземельных металлов в построении структуры этих стекол. Структурная роль и особенности поведения в составе стекла каждого из перечисленных ионов обсуждается на основании подробного анализа данных ИК спектроскопии.

Введение первых порций фторидов металлов в стеклообразный $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ во всех случаях сопровождается падением электропроводности (при соответствующем росте E_σ) вплоть до составов, для которых величина степени блокирования $\gamma_{\text{F}^-} \approx 6.0$. До этого момента ($-12-17$ мол.% MeFg), вид концентрационных зависимостей проводимости определяется в основном участием протонов, а угол наклона отражает влияние химической природы катиона на процессы формирования ионогенных областей. Начиная примерно с 15 мол.%, ход концентрационных зависимостей проводимости меняется: в случае стронциевых и бариевых стекол проводимость стабилизируется или даже слегка возрастает; в случае кальциевых стекол продолжает падать, но менее резко; в случае с магниевых стекол - падает менее резко до, примерно, 50 мол.%, потом резко возрастает. Числа переноса ионов фтора при этом возрастают и достигают предельных значений у стекол, максимально обогащенных фторидом металла: почти единицы у магниевых (при ~ 70 мол.% MgF_2) и 0.6-0.8 у остальных. Интересно отметить, что при одной и той же концентрации MeF_2 в стеклах различных систем, числа переноса ионов фтора существенно различаются: с ростом силы поля катиона участие ионов F^- в процессах переноса электричества уменьшается.

Влияние природы галогенов на физико-химические свойства бесщелочных фосфатных стекол Главе V рассмотрено на примере стекол систем $\text{Ba}(\text{Hal})_2\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Области стеклообразования в этих системах значительно шире, чем во фторидной. Концентрационная зависимость электрических параметров для стекол этих систем имеет экстремальный характер (с минимумом в районе 12-15 мол.% $\text{Ba}(\text{Hal})_2$, энергия активации при этом практически не изменяется); в этой области концентраций проводимость обусловлена, в основном, миграцией протонов, и природа галогена на электрические параметры практически не влияет. Дальнейшее увеличение концентрации галогенидов бария приводит к резкому возрастанию проводимости, что обусловлено дополнительным вкладом в электроперенос ионов галогенов. При этом, значение $\gamma_{\text{Hal}} \approx 6.0$, а концентрация ионов галогенов $\sim 4 \cdot 10^{19}$ моль/см³, что примерно вдвое ниже, чем необходимая для нарушения блокады миграции концентрация щелочных ионов. Значения чисел переноса ионов галогенов в указанных стеклах в целом ниже, чем во фторидных при тех же концентрациях $\text{Ba}(\text{Hal})_2$, причем их величины убывают в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$, что, по нашему мнению, в первую очередь определяется их геометрическими размерами (рис.6). Анализ ИК спектров позволяет выявить структурные особенности указанных стекол и связать их с миграционными процессами. Так, резкое увеличение чисел переноса ионов

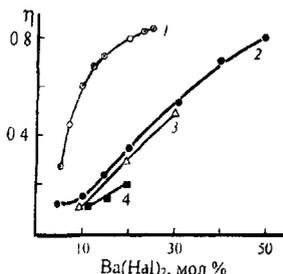


Рис 6 Концентрационная зависимость чисел переноса ионов галогенов в стеклах $Ba(Hal)_2-VaPO_3$ (1) -F, (2) -Cl, (3) - Br, (4) - I

фтора определяется появлением и нарастающим содержанием ионогенных с.х.е. типа $F[Ba^{2+}(OPO_3)_{3/2}]$, в то время как вводимый в стекло хлор скорее всего в первую очередь образует связи $=P-Cl-P=$ и $=P-Cl-Va-$, удерживающие хлор, и только при более высоких концентрациях начинают образовываться ионогенные фрагменты типа $Cl[Ba^{2+}(OPO_3)_{3/2}]$, определяющие наличие ионной проводимости с участием ионов СГ. В бром- и иодсодержащих стеклах присутствуют аналогичные структурные фрагменты.

В целом, структуру и свойства стекол с и $Ba(Hal)_2-Va(PO_3)_2$, можно представить и описать в виде набора с.х.е. типа $Ba^{2+}_{1/2}[OPO_3]_{3/2}$, $H^+[OPO_3]_{3/2}$ и $(Hal)[Ba^{2+}(OPO_3)_{3/2}]$. Количественные соотношения между ними (а также прочность закрепления галогенов) меняются в зависимости от концентрации и индивидуальных свойств галогенов.

Следующая часть главы посвящена стеклам систем $Me_2O - P_2O_5$ ($Me - Li, Na, K$), для которых исследованы такие физико-химические свойства, как плотность, микротвердость, скорость распространения ультразвука, электрические параметры, сняты ИК спектры, определена природа носителей тока, вклад электронной составляющей проводимости, рассчитаны упругие модули и объемы микропустот, методом бумажной хроматографии исследовано распределение фосфора по полифосфат-анионам.

В целом, введение в фосфорный ангидрид оксидов щелочных металлов сопровождается увеличением проводимости, однако характер ее изменяется, что зависит от содержания остаточной воды и в свою очередь определяется природой щелочного металла, его концентрацией и условиями синтеза. Для литиевых стекол, увеличение содержания Li_2O сопровождается резким возрастанием проводимости, причем доля участия протонов в переносе электричества при этом падает. Вклад электронной составляющей не превышает $10^{n2}-10^{-3}\%$. Аналогичная зависимость для натриевых стекол имеет сходный, но не столь ярко выраженный характер. Калийные стекла по своим свойствам отличаются от натриевых и литиевых, прежде всего, повышенной гигроскопичностью, а также сменой механизма миграции (от протонной к калиевой) при повышении температуры.

Сравнение геометрических размеров мигрирующих ионов щелочных металлов, активационных объемов (из данных по влиянию высокого гидростатического давления) и объемов флуктуационных микропустот (определенных через упругие модули) позволяют сделать вывод о том, что миграция ионов в указанных стеклах осуществляется преимущественно по междуузельному механизму. При этом, на механизм миграции оказывает влияние вид щелочного катиона, а состав стекла практически не влияет.

ГЛАВА VI. В первой части главы рассмотрены физико-химические свойства стекол систем $\text{MeF} - \text{MePO}_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). На основании данных химического анализа, РЖ спектроскопии и хроматографического анализа рассмотрено взаимодействие MeF и соответствующих метафосфатов с учетом влияния природы щелочного катиона на строение анионной матрицы. Показано, что введение указанных фторидов приводит к разрыву связей $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ в полифосфатных цепях исходного метафосфата, что приводит к образованию фосфат- и фторофосфат- анионов и возрастанию концентрации пиро- и ортофосфатных с.х.е. В стеклах с относительно высоким содержанием P_2O_5 при увеличении содержания фторидов металлов преимущественно образуются монофторфосфатные анионы $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$; при дальнейшем увеличении содержания MeF емкость анионной матрицы по отношению к аниону фтора падает и он входит в состав с.х.е. типа $[\text{Me}^+\text{F}]_n$.

При увеличении содержания LiF в стеклообразном метафосфате лития, электропроводность полученных стекол последовательно возрастает при соответствующем снижении энергии активации. В этом случае деполимеризация полифосфатной составляющей структуры происходит как с участием ионов лития, так и ионов фтора, причем главным образом образуются дифторфосфат-анионы с атомами фтора на концах цепочек. Образующиеся в результате этого квадрупольные типы $\text{P}-\text{F}^-\text{Li}^+$ и $\equiv\text{P}-\text{F}^-\text{Li}^+$ имеют более



высокую энергию диссоциации, чем квадрупольные типа $\equiv\text{P}-\text{O}^-\text{Li}^+$ из состава $\text{Li}^+\text{O}^- - \text{P} \equiv$

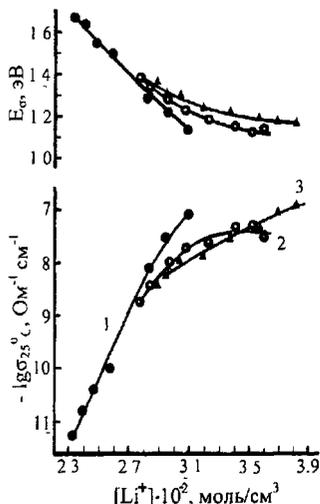


Рис 7 Электрические свойства стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (1), $\text{LiF}-\text{LiPO}_3$ (2) и $\text{LiCl}-\text{LiPO}_3$ (3) как функция объемной концентрации ионов лития.

стекло системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$. Это и обуславливает менее резкий рост проводимости в зависимости от концентрации в стеклах фторидной системы по сравнению с чисто оксидной. Аналогичные выводы можно сделать и в отношении стекол системы $\text{LiCl} - \text{LiPO}_3$ (рис.7). В стеклах системы $\text{NaF}-\text{NaPO}_3$ с увеличением содержания фторида электропроводность практически не изменяется, в то время как энергия активации возрастает. В целом, структура этих стекол подобна литиевым, но с учетом данных ЯМР спектроскопии, можно утверждать, что количество смешанных металлсодержащих квадруполей в этой системе значительно выше. Это, с одной стороны, приводит к увеличению энергии диссоциации носителей, с другой - к возрастанию энергии активационного смещения за счет взаимодействия носителей

со средой, образованной оксифторидными с.х.е., и, как следствие, увеличение содержания фторида натрия не сопровождается повышением проводимости указанных стекол.

Далее, в шестой главе описано влияние ионов галогенов на электрические свойства и структуру стекол систем $\text{Li}(\text{Hal})$ - PPO_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). На основании исследования ИК спектров показано, что введение галогенидов лития в P_2O_5 сопровождается структурными изменениями очень напоминающими изменения, которые происходят при введении в него оксида лития. В отличие от стекол с фторидом лития, введение других галогенидов в стеклообразный BPPO_3 не сопровождается образованием анионов, подобных монофтор- и дифторфосфат-анионам. В этих стеклах (с ростом содержания галогенидов лития) также происходит уменьшение длины полифосфатных цепей (правда, не такое значительное, как в случае введения фторида лития) и появление пирофосфатных группировок; при этом, основная часть фосфора, так же как и в чистом метафосфате лития, связана в полифосфатных цепях различной длины.

Электрические свойства стекол указанных систем обусловлены миграцией ионов лития и их электропроводность возрастает с увеличением содержания соответствующего галогенида. Так, введение LiBr и LiI в метафосфат лития сопровождается увеличением проводимости (при 298 К) соответственно в -200 и -1300 раз (E_0 при этом снижается с 1.38 эВ до 1.06 и 0.98 эВ). Электронная составляющая проводимости близка к нулю, анионная составляющая не обнаружена.

Следующий раздел Главы VI посвящен стеклам систем $\text{Me}(\text{Hal})\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$), интерес к которым вызван их оптическими и электрическими характеристиками, а также повышенной (по сравнению с системой $\text{Li}(\text{Hal})$ - BPPO_3) химической устойчивостью. В настоящий момент положение в структуре стекол этих систем ионов щелочных металлов и галогенов окончательно не выяснено. Все эти системы характеризуются наличием двух интервалов стеклообразования, стекла из которых обладают различными электрическими параметрами.

Наиболее детально исследована система $\text{NaF-Al}(\text{PO}_3)_3$, для которой на основании данных по электрическим свойствам и ИК спектроскопии можно сделать вывод, что в первой области стеклообразования (с содержанием NaF до -50 мол.%) электричество переносят ионы Na^+ , образующиеся главным образом, при диссоциации с.х.е. типа $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]^-$ и лишь частично $\text{Na}_3^+[\text{AlF}_6]^{3-}$. Электропроводность (при 373 К) при этом возрастает почти на шесть порядков при соответствующем снижении E_0 с 2.49 до 1.64 эВ. Во второй области стеклообразования, обогащенной фторидом (~ 72 - 80 мол.%), к указанным с.х.е., содержащим алюминий, добавляются с.х.е. типа $\text{Na}^+[\text{OPO}_{3/2}]^-$ и $[\text{PO}_{4/2}]^-$; проводимость при этом увеличивается вдвое.

Электропроводность аналогичных по составу литиевых стекол заметно превышает проводимость натриевых, калиевых, рубидиевых и цезиевых, что можно объяснить различием их структур. В стеклах этой системы ионы фтора концентрируются вблизи катионов лития, которые располагаются

преимущественно в фосфатной составляющей структуры и можно ожидать, что значительная часть алюминия образует группировки $[AlO_6]$, а не криолитоподобные с.х.е., как это происходит в натриевой системе. В построении литиевых стекол принимают участие и группировки типа $[AlO_xF_y]$ и $[PO_3F]$, однако их концентрация значительно ниже, чем в натриевой системе. В стеклах второй области с более высоким содержанием LiF большая часть алюминия, в основном, находится в составе с.х.е. $[AlO_6]$, а не в составе криолитоподобных фрагментов, как это имеет место в натриевой системе, в результате чего происходит различное распределение щелочных ионов между алюминатной и фосфатной составляющими структуры. Это предположение подтверждается данными ИК спектроскопии стеклообразных и соответствующих кристаллических образцов.

Исследование природы проводимости в стеклах этих систем показало, что носителями заряда в них в основном являются ионы щелочных металлов. Ионы фтора, участвующие в переносе электрического тока, образуются главным образом при диссоциации фрагментов типа $[MeF]_n$. Вероятность диссоциации других фторсодержащих фрагментов мала, и, как следствие, доля участия ионов фтора в процессе электропереноса невелика.

Далее в шестой главе рассмотрена структура и физико-химические свойства стекол систем $0.8(LiF-NaF)-0.2Al(PO_3)_3$, $0.8(LiF-KF)-0.2Al(PO_3)_3$ и $0.8(KF-NaF)-0.2Al(PO_3)_3$. Показано, что эквивалентное замещение фторида одного металла на другой сопровождается появлением экстремумов на зависимостях проводимости и энергии активации от состава. Предложенная интерпретация особенностей структуры в свете микронеоднородного строения стекол подтверждена ИК спектроскопическими исследованиями. Высказано предположение, что ионы натрия и калия в первую очередь взаимодействуют с фтор-алюминатной, а ионы лития - с фосфатной составляющими структуры. Различная энергия взаимодействия щелочных ионов с указанными фрагментами структуры обуславливает появление экстремумов на зависимостях электрических свойств от состава.

ГЛАВА VII посвящена влиянию соединений серы на электрические свойства и строение щелочных фосфатных стекол. Анализ литературных и собственных данных свидетельствует в пользу отсутствия миграции сложных или многократно заряженных ионов в твердых стеклах при низких температурах, поэтому модификация анионной составляющей структуры, в частности, фосфатных стекол введением сульфид- и сульфат-ионов не должна сопровождаться их участием в переносе электричества. В тоже время можно ожидать, что введение в стекла указанных ионов приведет к уменьшению энергии активации ионной проводимости и, следовательно, к ее увеличению.

В первой части главы описаны физико-химические свойства стекол систем $Me_2SO_4-MePO_3$ ($Me-Li, Na, K$), для которых получены данные по плотности, электрическим свойствам, ДТА, из скорости распространения ультразвуковых волн рассчитаны упругие модули, проведен хроматографический анализ,

получены ИК спектры, определена природа носителей тока.

В стеклах системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$ по мере увеличения концентрации сульфата лития происходит последовательная деполимеризация метафосфатной составляющей структуры и появление короткоцепочечных сульфато-фосфатных с.х.е., что подтверждается результатами РЖ спектроскопического исследования, возрастанием скорости ультразвука и упругих модулей. Наличие в структуре стекла ионов SO_4^{2-} с одной стороны облегчает относительное смещение разнообразных с.х.е. друг относительно друга (что обуславливает понижение T_g), с другой стороны, увеличение концентрации этих ионов сопровождается повышением микротвердости, что указывает на их «стягивающую» роль. Электропроводность при этом последовательно возрастает, а E_a соответственно снижается (табл.3).

Таблица 3 Некоторые физико-химические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$

LiPO_3 , мол %	T_g , К	V_h , $\text{см}^3/\text{моль}$	$V^{\#}$, $\text{см}^3/\text{моль}$	$\lg \sigma_{25}^{\circ} \text{C}$, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma_0$, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	E_a , эВ	η_{Li}^+
100 0	610	6 4	3 5	8.6	3 3	1 41	0 99
95 0	590	4.9	3 4	8.0	2.4	1.23	0 98
90 0	575	4.7	3 3	7.6	2.1	1 15	1 01
85 0	550	4.6	3 0	7.2	2.0	1 08	0.99
80 0	530	4 4	3 0	6 8	1 8	1 02	1 00
75 0	510	4 2	2 9	6 7	1 7	0 99	-

Примечание. V_h - флуктуационные объемы микропустот, $V^{\#}$ - активационные объемы.

Носителями электричества в стеклах этой системы являются ионы Li^+ . Сопоставление активационных объемов и объемов микропустот с для стекол этой системы с молярным объемом ионов лития ($V_{Li}^+ = 0.55 \text{ см}^3/\text{моль}$) позволяет предположить смену механизма миграции ионов Li^+ с междуузельного (у исходного метафосфата) на вакансионный у стекло, обогащенных Li_2SO_4 .

При переходе к натриевым стеклам аналогичной системы следует упомянуть о несколько меньшей (по сравнению с литиевой) области стеклообразования. Структурные особенности стекол этих систем в целом аналогичны, электрические параметры и механизм миграции носителей близки, однако в стеклах натриевой системы, обогащенных Na_2SO_4 , прослеживается влияние на электрические свойства структурно-связанной воды.

В стеклах $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KPO}_3$ область стеклообразования еще меньше, а влияние структурно-связанной воды на электрические свойства еще больше. настолько больше, что на температурных зависимостях электропроводности появляются изломы, которые свидетельствуют о смене типа основного носителя тока. Исследование электрических параметров стекол этой системы показали, что в температурном интервале до $\sim 373 \text{ К}$ носителями тока являются протоны из структурно-связанной воды, при более высоких температурах электричество в основном переносят ионы калия.

Далее, в седьмой главе рассмотрено влияние сульфид-ионов на строение и электрические свойства стекол систем $\text{Me}_2\text{S}-\text{MePO}_3$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Изменения в структуре метафосфата лития, вызванное введением Li_2S , можно оценить анализируя спектры поглощения стекол этой системы. В целом, изменения в спектрах для этих стекол подобны изменениям в спектрах стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$ и связаны с появлением пиро- и ортофосфатных группировок. Однако при концентрациях сульфида лития свыше 10 мол. % наблюдаются расхождения, которые свидетельствуют о появлении в структуре стекла наряду с с.х.е. типа $\text{Li}^+[\text{O}^-\text{PO}_3]_2$ группировок $\text{Li}^+[\text{SPO}_3]_{3/2}$. В целом, введение сульфида лития сопровождается деполимеризацией метафосфатной составляющей структуры, что подтверждается данными хроматографического анализа и ИК спектроскопического исследования. Кроме серосодержащих с.х.е., указанных выше, в структуре стекол вероятно образование мостиковых связей $\text{P} - \text{S} - \text{P}$. Плотность, микротвердость, температура размягчения стекол с введением сульфида понижаются, скорость ультразвука и коэффициент линейного расширения возрастают. Возрастает также и электрическая

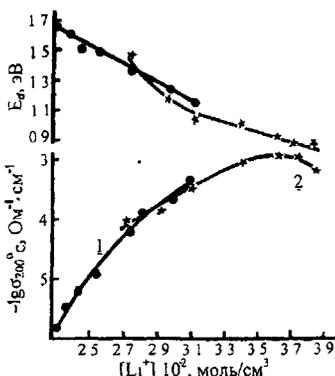
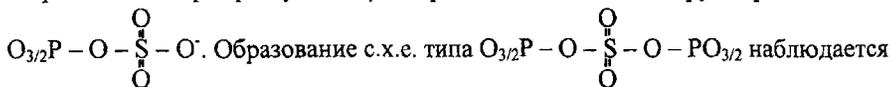


Рис 8 Электрические свойства стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (1) и $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ (2) как функция объемной концентрации ионов лития

электропроводности у стекол этой системы имеет излом (при -370 K), который свидетельствует о смене проводимости с протонной (при низких температурах) к преимущественно по ионам K^+ (при высоких температурах).

При помощи ИК спектроскопии и хроматографического анализа установлена различная структурная роль серы, вводимой в виде ионов S^{2-} и SO_4^{2-} . Так, сульфид-ионы замещают кислород с образованием, главным образом, полярных с.х.е. типа $\text{O}_{3/2}\text{P}-\text{S}^-$ и $\text{O}_{3/2}\text{P}-\text{O}-\text{S}^-$, вероятность образования с.х.е. $\text{O}_{3/2}\text{P}-\text{S}-\text{PO}_{3/2}$ и т.п. мала. В стеклах систем $\text{Me}_2\text{SO}_4 - \text{MePO}_3$ анионы SO_4^{2-} встраиваются в фосфатную сетку с образованием концевых группировок типа



при концентрации сульфатов металлов свыше 15 мол. %.

Подобные модельные представления о положении серы в структуре стекол позволяет достаточно убедительно интерпретировать отмеченное значительное повышение проводимости, в частности, метафосфата лития при введении в его состав Li_2SO_4 и Li_2S .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые с применением прямых методов (Гитторфа и Тубандта) экспериментально установлена природа носителей тока в бесщелочных оксидных стеклах, для чего были разработаны методики и созданы установки с учетом индивидуальных особенностей исследуемых систем. Показано, что носителями тока в бесщелочных боратных, силикатных и фосфатных стеклах являются протоны из состава структурно-связанной воды. Участие в переносе электричества ионов металлов II группы не обнаружено.

Показано, что в стеклах тех же систем, содержащих в своем составе оксиды щелочных металлов, проводимость обусловлена совместной миграцией щелочных ионов (основные носители) и протонов из структурно-связанной воды, относительное количество которой возрастает при переходе от литиевых к калиевым стеклам. В результате образования смешанных металл-протон содержащих фрагментов структуры, проявляется эффект, аналогичный полищелочному, возрастающий с возрастанием содержания щелочного оксида. Это приводит к тому, что в стеклах с высоким содержанием щелочного оксида, в отличие от стекол с низким содержанием, наблюдается обращение ряда подвижности катионов в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$. Высказанные предположения подтверждаются данными ИК спектроскопии.

2. Исследовано влияние галоген-ионов на физико-химические (и электрические в том числе) свойства боратных, силикатных и фосфатных стекол.

Показано, что в некоторых бесщелочных силикатных стеклах введение галогенов сопровождается сменой протонной проводимости на анионную, обусловленную миграцией ионов фтора и хлора. В боратных и фосфатных стеклах униполярная анионная проводимость была установлена только во фторсодержащих стеклах.

Полученные зависимости физико-химических свойств бесщелочных стекол, содержащих галогены, интерпретированы с точки зрения их селективного взаимодействия с различными фрагментами структуры в зависимости от природы галогена.

Показано, что в отличие от других физико-химических свойств природа щелочноземельного катиона на процессы переноса электрического тока оказывает незначительное влияние.

3. На основании результатов исследования физико-химических свойств фтор- и хлорсодержащих щелочных боратных стекол показано, что ионы галогенов встраиваются в структуру стеклообразного борного ангидрида, замещая мостиковый кислород в составе борокислородного тетраэдра и участвуют в процессе перевода атомов бора из трехкоординированного

состояния в четырехкоординированное. Из-за высоких потерь фтора (до -70%) в обогащенных оксидом и фторидом натрия стеклообразных боратах замещение двух и более атомов кислорода в борокислородном тетраэдре маловероятно.

Впервые проведено систематическое исследование концентрационной зависимости электрической проводимости и природы носителей тока в стеклах систем $\text{NaF}(\text{NaCl}) - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Установлено, что основными носителями тока в стеклах этих систем являются ионы натрия и протоны. Участие в переносе электричества ионов фтора невелико, а ионов хлора не обнаружено. Вклад электронной составляющей проводимости не превышает $10^{-2} - 10^{-3}\%$.

Различия в ходе концентрационных зависимостей электропроводности и E_a в случае фторидных и хлоридных стекол указывает на различную роль галогенов в структуре стекла.

4. Исследованы физико-химические свойства (сняты ИК спектры, проведен хроматографический анализ, ДТА, электрические свойства, определена природа носителей тока, измерена скорость распространения ультразвуковых волн, микротвердость и рассчитаны упругие модули, а также объемы флукуационных микропустот) в связи со структурой галогенсодержащих щелочных фосфатных стекол.

Установлено влияние природы щелочных ионов на электрические свойства стекол $\text{MeF} - \text{MePO}_3$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}$): фтор, наряду с ионами щелочных металлов участвует не только в деполимеризации полифосфатных цепей, но и принимает участие в построении анионной составляющей структуры: в структуре литиевофосфатных стекол в виде ассоциатов $[\text{Li}^+\text{F}^-]_n$ остается около 40% фтора, в то время как в натриевых стеклах содержание подобных ассоциатов не превышает 8-10%. Ионы натрия удерживаются в составе смешанных натрий-фтор-кислород- содержащих фосфатных структурных фрагментах с относительно низкой степенью диссоциации, что в результате ведет к уменьшению электропроводности.

Исследованы электрические свойства стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$, $\text{Li}(\text{Hal})-\text{LiPO}_3$ ($\text{Hal} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Отмечено, что значения проводимости оксидных, фторидных и хлоридных стекол весьма близки, в то время как проводимость бромидных и иодидных стекол значительно выше. Предложена интерпретация наблюдаемого явления.

Показано, что в щелочных алюмофторфосфатных стеклах систем $0.8(\text{MeF}-\text{Me}'\text{F})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при эквивалентном замещении одного металла другим наблюдается проявление полищелочного эффекта. На основании спектральных исследований показано, что ионы лития преимущественно взаимодействуют с фосфатной составляющей структуры, а ионы натрия и калия - с алюмофторфосфатной, что в смешанных стеклах приводит к появлению полищелочного эффекта.

5. Исследованы физико-химические свойства и определена природа проводимости в стеклах на основе сульфидов (селенидов и теллуридов) мышьяка, содержащих различные металлы (медь, серебро, таллий, натрий).

Показано, что стекла, содержащие медь и таллий, обладают электронной

проводимостью, в то время как серебросодержащие - смешанной ионно-электронной, ионная составляющая которой плавно меняется с увеличением концентрации серебра. Предложено описание указанных зависимостей с точки зрения особенностей структуры.

Впервые обнаружено проявление эффекта, внешне напоминающего полищелочной, при замещении серебра на медь или таллий в стеклах на основе $AsSe_i.s$. В данном случае экстремальный характер электрических параметров определяется сменой основного носителя тока с преимущественно ионного у серебросодержащих стекол к чисто электронному у медь- и таллий содержащих. Полученные зависимости удовлетворительно описываются при помощи аддитивных схем в рамках модели микронеоднородного строения стекла.

Изучено изменение физико-химических свойств (в том числе и электрических) при замещении в составе стеклообразных халькогенидов мышьяка серы на селен и теллур.

Исследованы физико-химические свойства тройных соединений $AgAsX_2$ ($X - S, Se, Te$) в стеклообразном, моно- и поликристаллическом состоянии. При помощи независимых методов исследования показано, что тиоарсенид серебра обладает высокими значениями ионной проводимости по серебру независимо от агрегатного состояния, причем проводимость стекла выше проводимости кристалла.

6. Впервые проведено систематическое исследование влияния ионов SO_4^{2-} и S^{2-} на физико-химические (и особенно электрические) свойства стекол систем $Me_2S-MePO_3$ и $Me_2SO_4-MePO_3$ ($Me-Li, Na, K$). На основании данных ИК спектроскопического и хроматографического анализов установлена различная структурная роль сульфат- и сульфид-ионов в составе этих стекол. Введение в стеклообразные метафосфаты щелочных металлов сульфидов и сульфатов этих же металлов значительно улучшает их электрические свойства; носителями заряда в этих стеклах являются щелочные ионы и протоны из структурно-связанной воды.

7. На основании результатов комплексного исследования транспортных характеристик (ионного и ионно-электронного транспорта, зависимостей электрических параметров от температуры, высокого гидростатического давления и концентрации) и анализа объемов флуктуационных микропустот исследованных стеклообразных композиций на основе B_2O_3 , SiO_2 и P_2O_5 с добавками оксидов алюминия, свинца, оксидов, галогенидов, сульфатов и сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлосодержащих халькогенидных стекол, изучен механизм ионного транспорта.

Показано, что в оксидных стеклах щелочные ионы мигрируют преимущественно по непрямому междуузельному механизму. Введение ионов галогенов в указанные стекла практически не оказывает влияния на механизм миграции, это же относится и к фосфатным стеклам с сульфидом лития. В стеклах, содержащих сульфат лития, с увеличением его концентрации

возрастает доля ионов Li^+ , мигрирующих по вакансионному механизму.

Применительно ко всем исследованным стеклам с преимущественно ионным характером проводимости (за исключением составов с протонной проводимостью) установлены закономерности влияния структурно-химического состава на электрическую проводимость: для осуществления униполярной ионной проводимости (по катиону или аниону) в стеклах, содержащих ионогенные с.х.е., необходимо, чтобы величина степени блокирования γ для них не превышала значение 6.

У всех исследованных стекол, обладающих ионной проводимостью (за исключением халькогенидных), вклад электронной проводимости (по методу Лианга-Вагнера) не превышает $10^{n2}-10^{n3}\%$.

8. На основании полученных экспериментальных данных обоснована возможность оптимизации физико-химических свойств связанных с процессами электропереноса для стеклообразных композиций на основе оксидов бора, кремния, фосфора (с содержанием галогенов и без), а также халькогенидных стекол с ионной проводимостью.

Получены устойчивые галоген- и серусодержащие фосфатные, а также серебросодержащие халькогенидные стекла, проводимость которых значительно превышает проводимость оксидных стекол.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Борисова З.У., Богданова А.В., Рыкова Т.С., Казакова Е.А., Соколов И.А. Серебросодержащие халькогенидные стекла - твердые электролиты. //В сб. «Труды VII Всес. сов. по стеклообразному состоянию», Л.1981, С.70-72.

2. Борисова З.У., Богданова А.В., Рыкова Т.С., Казакова Е.А., Соколов И.А. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты.// Физика и химия стекла (ФХС), 1982, т.8, №5, С.578-581.

3. Борисова З.У., Богданова А.В., Рыкова Т.С., Казакова Е.А., Соколов И.А. Серебросодержащие халькогенидные стекла, стеклообразные твердые электролиты. //В сб. «Стеклообразное состояние», Л., 1983, С.202-204.

4. Соколов И.А., Борисова З.У. О взаимодействии стеклообразного триселенида мышьяка с медью и серебром.//ФХС, 1984, т. 10, №1, С.80-83.

5. Соколов И.А., Борисова З.У. О взаимодействии стеклообразного триселенида мышьяка с серебром и таллием.// ФХС, 1984, т.Ю, №1, С.96-98.

6. Борисова З.У., Рыкова Т.С., Казакова Е.А., Соколов И.А. Электропроводность и природа носителей заряда в тройных стеклообразных и кристаллических соединениях $AgAsX_2$ (X-S, Se, Te). //ФХС, 1984, т.Ю, №6, С.683-687

7. Соколов И.А., Борисова З.У. О природе проводимости металлсодержащих халькогенидных стекол. //ФХС, 1985, т.11, №3, С.304-310.

8. Соколов И.А., Глумов О.В. О влиянии высокого гидростатического давления на электропроводность металлсодержащих халькогенидных стекол.// ФХС, 1986, т.12, №4, С.406-410.

9. Соколов И.А. К вопросу о микропустотах в стеклообразных металл-

содержащих халькогенидах мышьяка. //В сб. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол», Рига, 1985, С.145-149.

Ю.Соколов И.А. Электрические свойства и природа проводимости металлсодержащих халькогенидных стекол.// В сб. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол», Рига, 1985, С.36-39.

11. Pronkin A.A., Sokolov LA., Vachramejev V.I. The nature of the current of glass.// Mat.Intern. Symp. on Solid State Chem.,28-31.10.86, Karlovy Vary, P.87-88.

12. Pronkin A.A., Sokolov LA., Chalilev V.D. The anion conductivity in some halogen-containing glasses. //Mat. Intern. Symp. on Solid State Chem., 28-31.10.1986, Karlovy Vary, P.372-373.

13. Sokolov LA., Pronkin A.A., Vachramejev V.I. The nature of conductivity of silver and copper containing chalcogenide glasses.// Mat. Intern. Symp. on Solid State Chem., 28-31.10.1986, Karlovy Vary, P.352-353.

14. Гутенев М.С., Соколов И.А. Диэлектрические потери в халькогенидных стеклах с ликвационной структурой.// ФХС, 1988, т. 14, №6, С.896-899.

15. Sokolov LA., Pronkin A.A., Vachramejev V.I. The extremum-type of electrical conductivity of the As-Se-Ag-Tl and As-Se-Ag-Cu glass systems.// Mat. of Shanghai Intern. Symp. On Glass, Shanghai, 1988, P. 109-110.

16. Sokolov LA., Pronkin A.A., Vachramejev V.I. The nature of conductivity and electrical properties of the As-Se-Ag-Tl and As-Se-Ag-Cu glass systems. //Mat. of Shanghai Intern. Symp. On Glass, Shanghai, 1988, P. 107-108.

17. Соколов И.А., Щукарев А.В. Электрические свойства и природа проводимости натрийсодержащих стекол на основе $AsSi_5$ и $AsSei_5$ в широком температурном интервале. //ФХС, 1988, т.14, №3, С.402-408.

18. Коган В.Е., Мшвелидзе Г.Г. Пронкин А.А., Соколов И.А. Электрическая проводимость полищелочных фосфатных стекол, содержащих оксиды железа.// Mat. Всесоюзного сем. «Фосфатные материалы», Апатиты, 1990, С.74-76.

19. Коган В.Е., Мшвелидзе Г.Г., Пронкин А.А., Соколов И.А. Электрическая проводимость стекол состава $16(Na, Li)_2O-12Fe_2O_3-72SiO_2$, синтезированных в восстановительных условиях.// ФХС, 1990, т. 16, №3, С.464-466.

20. Коган В.Е., Мшвелидзе Г.Г., Пронкин А.А., Соколов И.А. Электрическая проводимость стекол состава $16(Na, Li)_2O-12Fe_2O_3-72SiO_2$, синтезированных в окислительных условиях.// ФХС, 1990, т. 16, №3, С.484-486.

21. Голубев О.В., Пронкин А.А., Ильин А.А., Соколов И.А. Влияние Nb_2O_5 на свойства стекол системы $NaPO_3-Nb_2O_5$. //В сб. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол», Рига, 1990, С.93-94.

22. Гутенев М.С., Соколов И.А. Релаксационная поляризация и структура неоднородных халькогенидных стекол.// В сб. «Структурные превращения и релаксация в некристаллических твердых телах», Львов, 1990, С.59-60.

23. Murin I.V., Sokolov LA., Pronkin A.A. Fast ion conducting in $Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ glass system. // Mater.X Intern.Conf. on Solid State Ionics, 3-8.12.1995, Singapore, P.261.

24. Коган В.Е., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А., Соколов И.А. Электрические свойства и строение свинцово-силикатных стекол, содержащих фтор.// ФХС, 1995, т.21, №5, С.496-507.

25. Коган В.Е., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А., Соколов И.А. Электропроводность стекол системы $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ - PbNa_2 и $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ - PbNa_2 , NaI - Cl , ВгД. //ФХС, 1995, т.21, №4, С.396-402.

26. Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев В.Н., Лосева М.Н. Электрохимическое изучение ионной проводимости литиевых алюмофторфосфатных стекол.// ФХС, 1996, т.22, №6, С.729-739.

27. Тверьянович Ю.С., Соколов И.А., Туркина Е.Ю. Халькогенидные стекла, содержащие хлориды металлов. //ФХС, 1996, т.22, №1, С. 13-20.

28. Murin I.V., Sokolov I.A., Pronkin A.A. The nature of transport properties of PbO - SiO_2 - PbF_2 glasses. // Mat.IV Europ. Conference On Solid State Ionics, 13-17.IX. 1997, Ireland, P.35.

29. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Виемхедер Х.-Д. Транспортные процессы в стеклах системы PbO - SiO_2 - PbF_2 .// Мат. X Всесоюз. Совещ. по стеклообразному состоянию, СПб, РАН, 1997, С.34.

30. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Физико-химические свойства стекол Li_2O - P_2O_5 .// ФХС, 1997, т.27, №5, С.383-388.

31. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Виемхедер Х.-Д. Природа проводимости стекол системы PbO - SiO_2 .// ФХС, 1998, т.24, №2, С. 158-167.

32. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Виемхедер Х.-Д. Транспортные процессы в стеклах системы PbO - SiO_2 - PbF_2 .// АДХС, 1998, т.24, №4, С.509-516.

33. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Виемхедер Х.-Д. Электрическая проводимость и природа носителей тока в стеклах системы $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ - PbF_2 .// ФХС, 1998, т.24, №2, С. 175-186.

34. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н., Тарлаков Ю.П. Электрические свойства и строение стекол системы NaF - Al_2O_3 - P_2O_5 .// ФХС, 1998, т.24, №6, С.785-795.

35. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н., Тарлаков Ю.П. Электрическая проводимость и строение стекол систем $0.8(\text{NaF}+\text{KF})$ - $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $0.8(\text{LiF}+\text{KF})$ - $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.// ФХС, 1998, т.24, №6, С.795-805.

36. Соколов И.А., Пронкин А.А., Мурин И.В., Тарлаков Ю.П. Структурная роль алюминия в стеклах системы $(0.8-x)\text{NaF}$ - $x\text{LiF}$ - $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.// ФХС, 1999, т.25, №1, С.96-106.

37. Соколов И.А., Пронкин А.А., Мурин И.В., Нараев В.Н. О природе носителей тока в бесщелочных стеклах на основе оксидов кремния, бора и фосфора.// ФХС, 1999, т.25, №5, С.593-613.

38. Sokolov I.A., Pronkin A.A., Saakov V.S. Application of glasses of PbF_2 - PbO - SiO_2 system with fast F⁻ - ionic conductivity for halogen-ions sensitivity sensors.// Mat. Intern. Conf. "Modern Electro-analytical Methods", 19-23.IX.99, abstr. ISBN 80-7194-212X UP. Univ. Paradubice, UP-99-36 PO-29.

39. Белюстин А.А., Соколов И.А., Пронкин А.А. Литийселективный

стеклянный электрод.// *Мат. V Всес. конф. «Электрохимические методы анализа» (ЭМА-99)*, 6-8.12.99, М.,ГЕОХИ РАН,СЛБ

40. Соколов И.А., Пронкин А.А., Мурин И.В. Концентрационная зависимость электропроводности фторсодержащих боратных стекол.// *Mat. Intern. Conf. Glasses Solid Electrolytes, St.Petersburg.1999.abs.P.148.*

41. Соколов И.А., Пронкин А.А., Мурин И.В., Нараев В.Н. Микронеоднородное строение и электрические свойства щелочных фторсодержащих алюмофосфатных стекол.// *Mat. Intern. Conf. Glasses Solid Electrolytes, St.Petersburg.1999.abs.P.1 19.*

42. Murin I.V., Sokolov LA., Pronkin A.A., Wiemhoefer H.-D. The nature of conductivity and electrical properties of $Pb(Hal)_2-2PbO.SiO_2$ glasses.// *Mat. XII Intern. Conf. on Solid State Ionics, 1999, Thessaloniki, Greece, P.138-139.*

43. Murin I.V., Sokolov LA., Pronkin A.A., Wiemhoefer H.-D. The mixed-anionic effect in $Pb(F,Cl)_2-PbO.SiO_2$ glasses. // *Mat. XII Intern. Conf. on Solid State Ionics, 1999, Thessaloniki, Greece, P. 163-164.*

44. Соколов И.А. К вопросу об электрических свойствах некоторых металлсодержащих стеклообразных систем.// *Мат. III Всеросс. научно-технич. конф. «Фундаментальные исследования в технических университетах», СПб, 1999, С.143.*

45. Белостин А.А., Дерий В.В., Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Литийселективные электроды из стекол системы $LiF-Al_2O_3-P_2O_5$.// *Мат. Всеросс. конф. «Сенсор-2000», 21-23.6.2000, СПб, изд.СПбГУ, С. 159.*

46. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Ильин А.А. Стекла с анионной проводимостью как перспективные материалы для электродов.// *Мат. Всеросс. конф. «Сенсор-2000», 21-23.6.2000, СПб, изд.СПбГУ, С.17.*

47. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А., Ильин А.А. Электрическая проводимость и природа носителей тока в стеклах системы $PbF_2-PbO-SiO_2$.// *Мат. Всеросс. конф. «Сенсор-2000», 21-23.6.2000, СПб, изд.СПбГУ, С.128.*

48. Belyustin A.A., Murin I.V., Pronkin A.A., Sokolov LA., The Li^+ -sensible glassy sensors.// *Mat. VIII Intern. Conf. "Electroanalysis", 11-15.6.2000, Bonn University, Germany, v.22, PA13.*

49. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Виемхефер Х.Д. Природа носителей тока и электрическая проводимость стекол системы $PbCl_2-2PbO.SiO_2$.// *ФХС, 2000, т.26, №2, с.212-226.*

50. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Нараев В.Н. Концентрационная зависимость электропроводности фторсодержащих натриево-боратных стекол.// *ФХС, 2000, т.26, №3, С.385-392.*

51. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н. Влияние MeF_2 ($Me-Mg, Ca, Sr, Ba$) на электрические свойства стекол системы $MeF_2-Na_2B_4O_7$.// *ФХС, 2000, т.26, №4, С.548-557.*

52. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н. О природе носителей тока в стеклах системы $NaF-Na_2O-B_2O_3$. // *ФХС, 2000, т.26, №6, С.848-852.*

53. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н. Влияние иона фтора на

электрические свойства и структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{Os}$.// ФХС, 2000, т.26, №6, С.853-861.

54. Белюстин А.А., Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Литий-селективный стеклянный электрод.// Журнал аналитической химии, 2000, т.51 №11, с.1160-1164.

55. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Тарлаков Ю.П. Строение и электрические свойства стекол систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-BaF}_2$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-BaO}$.// Журнал прикладной химии (ЖПХ), 2000, т.73, вып. 10, С. 1674-1682

56. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Тарлаков Ю.П. Электрические свойства и строение стекол систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-MeF}_2$, Me-Mg, Ca , 8г. Ba .//ЖПХ, 2000, т.73, вып.П, С. 1843-1854.

57. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Тарлаков Ю.П. РЖ спектроскопическое исследование и электрические свойства стекол $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-BaNa}_1$, где Na1-C1, Br . // ЖПХ, 2000, т.73, вып.П, С. 1865-1872.

58. Соколов И.А., Пронкин А.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н. Электрохимическое исследование природы носителей тока в натриевых оксифторидных стеклах.// ФХС, 2001, т.27, №4, С.573-583.

59. Belyustin A.A., Ivanovskaya I.S., Bayanova N.V., Sokolov I.A., Pronkin A.A. Chemical durability of the glasses of system $\text{LiF-CaO-Al}(\text{PO}_3)_3$.// Phosphorus Research Bulletin, 2002, Vol.13, P.77-81.

60. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Мельникова Н.А. Электрические свойства и строение стекол системы $x\text{Na}_2\text{O-(1-x)2PbO.V}_2\text{O}_3$.// ФХС, 2002, т.28, №4, С.340-348.

61. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Мельникова Н.А. Электрические свойства и строение галогенсодержащих свинцово-боратных стекол. 4.1. Система $\text{PbF}_2\text{-2PbO.V}_2\text{O}_3$.// ФХС, 2002, т.28, №5, С.424-432.

62. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Мельникова Н.А. Электрические свойства и строение галогенсодержащих свинцово-боратных стекол. 4.2. Система $\text{PbF}_2\text{-PbO.V}_2\text{O}_3$.// ФХС, 2002, т.28, №5, С.433-439.

63. Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Нараев А.В., Пронкин А.А. Электрохимическое исследование стекол системы $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_3$. // ЖПХ, 2002, т.75, вып.7, С.1266-1273

64. Соколов И.А., Ильин А.А., Тарлаков Ю.П., Валова Н.А., Пронкин А.А. Структура и физико-химические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{S-LiPO}_3$.// ФХС, 2003, т.29, №3, С.399-410.

65. Соколов И.А., Мурин И.В., Пронкин А.А., Мельникова Н.А. Исследование ионной проводимости стекол системы $\text{PbCl}_2\text{-PbO.V}_2\text{O}_3$ и $\text{PbCl}_2\text{-2PbO.V}_2\text{O}_3$.// ФХС, 2003, т.29, №3, С.411-420.

66. Соколов И.А., Ильин А.А., Тарлаков Ю.П., Валова Н.А., Пронкин А.А., Устинов Н.Ю. Исследование механизма миграции носителей тока в стеклах систем $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ и LiF-LiPO_3 . // ФХС, 2003, т.29, №3, С.421-427.

67. Соколов И.А., Ильин А.А., Тарлаков Ю.П., Валова Н.А., Пронкин А.А., Устинов Н.Ю. Влияние природы щелочного катиона на электрическую проводимость стеклообразного MePO_3 (Me=Li, Na, K).// ФХС, 2003, т.29, №3,

С.428-434.

68. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Влияние сульфида лития на электрические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{S-LiPO}_3$ // ЖПХ, 2003, т.76, вып.5, С.774-778.

69. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. ИК спектры и электрическая проводимость стекол системы $\text{Me}_2\text{S-MePO}_3$, // ЖПХ, 2003, т.76, вып.7, С. 1225. или деп. в ВИНТИ РАН, №769-В2003, 22.4.03

70. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Числа переноса и механизм миграции ионов лития в стеклах системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$ // ЖПХ, 2003, т.76, вып.7, С. 1225. или деп. в ВИНТИ РАН, №770-В2003, 22.4.03

71. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Природа носителей тока и электрические свойства стекол $\text{Me}_2\text{SC}_4\text{-MePO}_3$ // ЖПХ, 2003, т.76, вып.7, С. 1225. или деп. в ВИНТИ РАН, №771-В2003, 22.4.03

72. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Электрические свойства и строение стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$ // ФХС, 2003, т.29, №4, С.545-553.

73. Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Структура и электрические свойства литиево-фосфатных сульфидных стекол. // С.-Пб, 2003. деп. в ВИНТИ 22.04.03. №772-В, 2003. 23 с.

74. Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электрические свойства и микронеоднородное строение стекол системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-P}_2\text{C}_5$ // Тр.ХVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки». Казань, 21-26.9.2003. Тез. докл. С.117.

75. Мурин И.В., Соколов И.А., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электрическая проводимость и природа носителей тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ // Тр.ХVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки». Казань, 21-26.9.2003. Тез. докл. С.118.

76. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Электрические свойства и строение фторпроводящих свинцовосиликатных стекол. // В кн. «Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов». С.-Пб, изд.УНЦХ С.ПбГУ.2003. 316 с. С.7-30.

77. Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Транспортные процессы в стеклах систем $\text{RbNaI}_2\text{-RbO-В}_2\text{O}_3$ (Hal-F,Cl). В кн. «Химия твердого тела. Химические проблемы создания новых материалов». С.-Пб, изд.УНЦХ СПбГУ.2003. 316 с. С.89-120.

Лицензия ЛР №020593 от 07.08.97

Подписано в печать *30.03.2005*. Формат 60x84/16. Печать офсетная.
Уч. печ. *п.2.5*. Тираж *100*. Заказ *166*.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором,
в типографии Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29.

02.00



19 MAR 2005

316