

На правах рукописи

**МИХТЕЕВА Елена Юрьевна**

**СТРОЕНИЕ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ  
ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ, ОЛОВА(II) И ВИСМУТА(III)**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2008

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, г. Владивосток

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
В.Я. КАВУН

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
Л.Н. ИГНАТЬЕВА

доктор физико-математических наук  
С.Г. КОЗЛОВА

**Ведущая организация:** Институт химии твердого тела  
УрО РАН (г. Екатеринбург)

Защита состоится « 30 » декабря 2008 г. в 10<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: г. Владивосток 22, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Дальневосточного отделения РАН

Автореферат разослан «25» ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

О.В. Бровкина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Практическая значимость фторидных стекол, обладающих широкой областью пропускания в среднем и дальнем ИК-диапазонах, высокими ионопроводящими свойствами, обусловлена их технологичностью и дешевизной по сравнению с кристаллическими материалами. Однако повышенная склонность к кристаллизации накладывает определенные ограничения на их использование в технических целях, хотя введение в состав стекла стабилизирующих добавок в какой-то мере может устранить это явление. Одним из решений этой проблемы является поиск новых стеклообразующих систем и исследование процессов стеклообразования в них. Варьируя состав, можно увеличить химическую устойчивость стекла, расширить прозрачность в ИК-диапазоне, температурный диапазон практического использования, установить какие из компонентов стекла оказывают стимулирующее влияние на динамику ионных движений, получить информацию о характере внутренней подвижности и концентрации носителей заряда. Получение и изучение транспортных свойств стекол в системах, содержащих фториды циркония, фосфора, олова, индия и др. элементов стимулировали интенсивные исследования динамики ионных движений и непосредственно связанного с ними фторионного переноса в стекольных материалах. На основе фторидных стекол возможно получение твердых электролитов для химических источников тока, сенсорных материалов для определения фтора и др. В связи с этим, потребности современной технологии в соединениях с высокими транспортными свойствами могут быть удовлетворены за счет получения новых галогенсодержащих стекол.

С научной точки зрения интерес к изучению фторидных стекол вызван несколькими причинами, одной из которых является поиск отличий в строении и физико-химических свойствах фторидных стекол от классических оксидных, халькогенидных, силикатных, боратных и др. стекол, что позволит расширить представление о стекле, неупорядоченных твердотельных системах и процессах стеклообразования. Очевидно, что создание новых моделей строения и крите-

риев образования определенного класса фторсодержащих стекол, установление взаимосвязи между составом, структурой, электрофизическими свойствами и стеклообразующей способностью фторидов, формирующих сетку стекла, позволит прогнозировать получение новых стекол с заданными свойствами. Перечисленные выше проблемы и требования к современным стекольным материалам и определяют актуальность данной работы.

Стеклообразное состояние характеризуется определенным видом структурной разупорядоченности в аморфных телах, которое стимулирует достижение высоких значений ионной проводимости в неорганических материалах. При аморфизации происходит ориентационное разупорядочение структурных единиц в решетке вещества, изменение КЧ стеклообразующего элемента, длин связей ц.а. – лиганд и др. Наиболее заметно этот процесс отражается на параметрах спектров резонансных методов, поскольку их разрешающая способность позволяет регистрировать те изменения, которые происходят при стеклообразовании. Одним из таких методов является спектроскопия ЯМР, которая была использована в качестве одного из основных методов исследований в данной работе.

Цель работы заключалась в исследовании процессов стеклообразования в многокомпонентных системах на основе фторидов переходных металлов, определении строения и некоторых физико-химических характеристик полученных стекол, построении модели организации стекла в исследуемых системах.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- выявить общие закономерности стеклообразования во фтороцирконатных системах и характер изменений физико-химических характеристик стекол в зависимости от состава и условий их получения;

- определить строение многокомпонентных фторидных стекол на основе  $ZrF_4$  и установить роль различных компонентов стекла в процессе формирования его структуры;

- оценить влияние добавок различных фторидов на характер ионной подвижности во фтороцирконатных стеклах различного состава и ионную проводимость;

- предложить модель строения фтороцирконатных стекол и найти экспериментальные доказательства, подтверждающие эту модель.

#### Научная новизна работы:

- впервые выявлены корреляции между характером ионных движений и составом (строением) висмутфтороцирконатных стекол;

- установлены закономерности влияния добавок трифторидов металлов на процессы стеклообразования во фтороцирконатных системах и электрохимические характеристики стекол, полученных в этих системах; выявлены составы стекол, обладающие высокими транспортными свойствами ионов;

- предложенная модель строения стекол подтверждена результатами исследований снимков поверхностей сколов стекол, выполненных с помощью атомно-силовой микроскопии, выявлена зависимость размеров микрокристаллов (кластеров) от скорости охлаждения расплава фтороцирконатных стекол.

#### Практическая значимость работы.

- полученные данные могут быть использованы для поиска оптимальных составов и условий получения стекол с высокими оптическими свойствами;

- результаты исследования строения полученных в работе стекол могут послужить научным заделом для построения общих теорий стеклообразования, прогнозирования перспективных стеклообразующих фторидных систем.

Личный вклад автора: анализ литературных данных, измерение электрических свойств стекол, компьютерная обработка снимков сколов поверхностей стекол и интерпретация полученных результатов. В диссертационной работе исследовались стекла, синтезированные к.х.н. Е.Б. Меркуловым, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  фторидных стекол записаны научным сотрудником А.Б. Слободюком, снимки поверхностей сколов стекол получены к.х.н. В.Г. Курявым на атомном силовом микроскопе.

На защиту выносятся следующие положения:

- строение и закономерности изменения физических свойств стекол, полученных в многокомпонентных фторидных системах на основе фторидов переходных металлов в зависимости от их состава;
- оригинальные результаты исследования ионной подвижности и проводимости во фтороцирконатных стеклах;
- общие закономерности стеклообразования во фтороцирконатных системах, модель строения фтороцирконатного стекла.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на ХLI, ХLII, ХLIV–L Всероссийских научно-технических конференциях «Фундаментальные и прикладные вопросы физики и математики» (Владивосток, 1998 – 2007 г.), I Международном сибирском семинаре «Современные неорганические фториды» (Новосибирск, 2003), III Международном технологическом конгрессе "Военная техника, вооружение и технологии двойного применения в XXI веке" (Омск 2005). По материалам диссертации опубликовано 9 работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 135 страницах, включает 35 рисунков, 12 таблиц и библиографический список из 176 наименований.

#### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и сформулированы цель и задачи исследования, а так же положения, выносимые на защиту.

Глава I (литературный обзор) раскрывает современное состояние изложенного в диссертации материала. Разделы 1.1 и 1.2 посвящены систематизации и обобщению данных о строении стекол и стеклообразовании в системах, содержащих тетрафторид циркония. Рассмотрены закономерности строения кристаллических и стеклообразных фтороцирконатов. В разделе 1.3 рассматривается характер химических связей в стеклообразующих фторидах. Анализ работ в разделе 1.4 показывает эффективность методов ЯМР и импедансной спектроскопии при изучении строения, динамики ионных движений и ионного транс-

порта во фтороцирконатных стеклах. В заключение этой главы приводятся мотивированные аргументы, указывающие на необходимость дальнейших исследований строения и свойств фторидных стекол.

В главе II изложены экспериментально-методические аспекты работы. Разделы 2.1 и 2.2 посвящены описанию возможностей спектроскопии ЯМР при изучении конденсированных сред и кратко рассмотрены основные принципы и теоретические основы тех положений спектроскопии ЯМР, которые необходимы для понимания изложенных в работе оригинальных результатов исследования фторидных стекол. Приведен краткий анализ основных понятий ЯМР и рассмотрены факторы, определяющие форму, ширину  $\delta\nu$  (второй момент –  $S_2$ ) и химический сдвиг (ХС,  $\delta$ ) резонансной линии в спектрах ЯМР. Показано, как из анализа температурных зависимостей параметров спектров ЯМР можно извлечь информацию о динамике ионов и структуре вещества. Рассмотрены способы расчета из данных ЯМР энергии активации ионных движений. Отмечено, что метод особенно эффективен при исследовании фторсодержащих материалов. Легко получаемый интенсивный резонансный сигнал  $^{19}\text{F}$ , широкий диапазон химических сдвигов соединений фтора, позволяющий использовать величину химического сдвига как некую константу для данного вещества (молекулы, иона, атомных группировок), отсутствие квадрупольных взаимодействий, усложняющих характер спектров ЯМР, делают этот метод особенно информативным при исследованиях фторсодержащих кристаллических и стеклообразных веществ. Методики получения экспериментальных спектров ЯМР и способы их обработки приведены в разделе 2.3. Основные результаты получены на спектрометрах ЯМР фирмы "Bruker" SWL 3-100 (84,66 МГц для ядер  $^{19}\text{F}$ ) и AV-300 (на частоте 282.404 МГц –  $^{19}\text{F}$  и частотах 116.6 и 79.4 МГц для ядер  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$ , соответственно) в интервале температур 170 – 550К. При расшифровке и интерпретации результатов использован разработанный в лаборатории химической радиоспектроскопии Института химии ДВО РАН оригинальный комплекс программ автоматизированной обработки спектров ЯМР, включающий расчет

параметров, построение интегральной кривой, разложение спектра на составляющие компоненты с использованием функций Гаусса и Лоренца. Раздел 2.4 посвящен методике получения фтороцирконатных стекол. В разделах 2.5 и 2.6 изложены методы измерений электрических и термомеханических характеристик фторидных стекол. Раздел 2.7 посвящен методике изучения морфологии поверхности образцов с помощью атомного силового микроскопа.

В третьей главе рассмотрены результаты исследования стеклообразования и строения стекол в двойных и тройных системах  $ZrF_4-MF_2$  ( $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}$ ),  $ZrF_4-BaF_2-MeF_3$  ( $Me$  – элемент III группы),  $ZrF_4-BiF_3-MF$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+$ ), изучено влияние модифицирующих и стабилизирующих добавок на свойства синтезированных фторидных стекол, а так же представлены результаты измерений электрофизических свойств фторидных стекол.

**Строение и ионная подвижность в стеклах, образующихся в системах  $MF_2-ZrF_4$  ( $M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}$ ).** Состав большинства известных и синтезированных нами фтороцирконатных стекол формируется из ряда фторидов элементов I–IV групп. Основными компонентами стекла являются: стеклообразователь – тетрафторид циркония (частично он может быть замещен тетрафторидом другого элемента), модификатор – фторид двухвалентного металла ( $Ba, Sr, Sn, Pb$  и т.д.) и стабилизирующая добавка в виде трифторидов алюминия, индия, лантаноидов, и др. Простейшей системой, в которой происходит образование фтороцирконатного стекла, является система  $BaF_2-ZrF_4$ . Фазовая диаграмма этой системы характеризуется наличием в ней ряда стехиометрических соединений:  $\alpha$ - и  $\beta$ - $BaZrF_6$ ,  $BaZr_2F_{10}$ ,  $Ba_3ZrF_{10}$ ,  $Ba_{0,65}Zr_{0,35}F_{2,70}$  и нестехиометрических фаз  $Ba_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$  ( $0 < x < 0.1$ ;  $0,33 < x < 0,36$ ). Именно в этой системе впервые были получены фтороцирконатные стекла, структура которых к началу данного исследования устанавливалась в основном методами рентгенографии и ИК – спектроскопии. Можно ожидать, что аналогичные соединения и стекла получаются в системах  $SrF_2-ZrF_4$ ,  $PbF_2-ZrF_4$  и  $SnF_2-ZrF_4$ . Спектроскопия ЯМР  $^{19}F$  использована нами для определения ближайшего окружения и ха-



рактера ионных движений во фторидных стеклах, образующихся в системах  $ZrF_4-MF_2$  ( $M = Ba, Pb, Sr, Sn$ ). Анализ спектров ЯМР<sup>19</sup>F (вторых моментов, ХС и формы линии) стеклообразных и кристаллических фаз составов  $MZrF_6$ ,  $MZr_2F_{10}$  стекол и тетрафторида циркония показывает, что базовыми соединениями, образующими стеклообразную фазу, можно считать соединения  $MZrF_6$

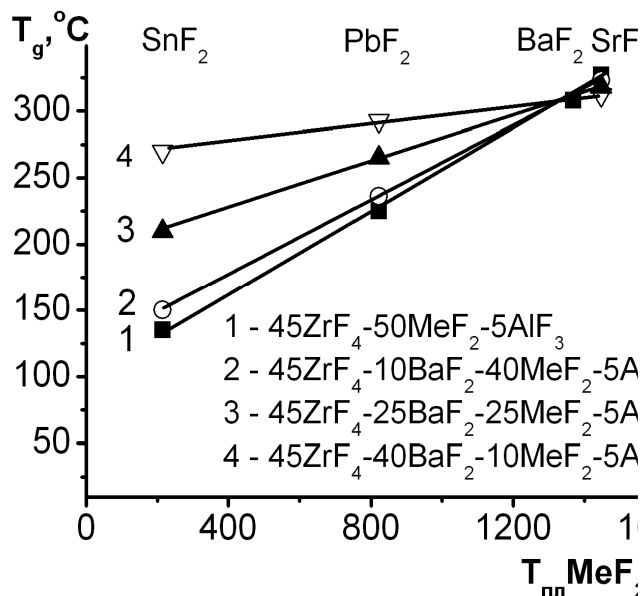


Рис.1. Зависимости температуры стеклования барийфтороцирконатных стекол от температуры плавления  $T_{пл}$  фторидов, замещающих  $BaF_2$ .  $T_{пл.} = 215$  ( $SnF_2$ ),  $822$  ( $PbF_2$ ),  $1368$  ( $BaF_2$ ) и  $1447$  °C ( $SrF_2$ ).

нии  $BaF_2$  фторидами двухвалентных металлов наблюдается линейная зависимость температуры стеклования  $T_g$  от соотношения концентраций  $BaF_2/MF_2$  (рис.1). При этом  $T_g$  стекла может, как увеличиваться при повышении концентрации фторида  $MF_2$  ( $SrF_2$ ), так и уменьшаться ( $PbF_2$ ) – табл.1. Согласно данным табл.1 и рис.1 температура стеклования линейно связана с температурой плавления фторида  $MF_2$  замещающего  $BaF_2$ , а угол наклона кривых зависит от природы катиона  $M^{2+}$  и определяется соотношением  $BaF_2/MF_2$ . Если исходить из КОМ–кластерной модели фтороцирконатных стекол, то можно утверждать, что при изоморфном замещении вводимые катионы металлов  $M^{2+}$  занимают

либо  $MZr_2F_{10}$ . Полагая, что фтороцирконатные стекла состоят из частиц подобных квазиолигомерным кластерам (КОМ-кластеры) можно утверждать, что эти частицы имеют структуру соответствующих стеклообразующих соединений. Другими словами, стеклообразователем во фтороцирконатных системах  $MF_2-ZrF_4$  является не тетрафторид циркония, а соединения  $MZrF_6$  и  $MZr_2F_{10}$ .

При изоморфном замеще-

позиции ионов бария в решетке стекла, что приводит к изменению термодинамических характеристик фтороцирконатных стекол.

При исследовании фторидных стекол в системах  $ZrF_4-MF_2$  установлено, что в отличие от кристаллических соединений аналогичного состава трансформация формы линии ЯМР любого стекла при повышении температуры всегда сопровождается появлением в спектрах ЯМР  $^{19}F$  «узкой» компоненты (рис.2), что связано с переходом части фторсодержащих группировок к локальным движениям с частотами  $\omega_c > \gamma\delta B$ . Форма спектров ЯМР отражает динамическую неоднородность в системе резонирующих ядер, обусловленную нарушением порядка при стеклообразовании, вследствие чего образуются «различные» фторидные позиции, имеющие разные частоты движения и энергии активации. Динамика изменений характера ионной подвижности в стеклах в системах  $MF_2-ZrF_4$  прослежена по температурным изменениям параметров спектров ЯМР  $^{19}F$ .

Таблица 1.

Зависимость температур стеклования  $T_g$  стекол в системах  $ZrF_4-MF_2$  ( $M= Ba, Pb$  и  $Sr$ ) от состава стекла

Состав (мол.%) и ( $T_g, ^\circ C$ ) стекла									
$ZrF_4$	$BaF_2$	$PbF_2$	$AlF_3$	$T_g$	$ZrF_4$	$BaF_2$	$SrF_2$	$AlF_3$	$T_g$
45	50	0	5	308	45	50	0	5	308
45	45	5	5	301	45	45	5	5	310
45	40	10	5	293	45	40	10	5	312
45	35	15	5	284	45	35	15	5	315
45	30	20	5	275	45	30	20	5	316
45	25	25	5	265	45	25	25	5	318
45	20	30	5	254	45	20	30	5	319
45	15	35	5	245	45	15	35	5	321
45	10	40	5	236	45	10	40	5	323
45	5	45	5	225	45	5	45	5	325
45	0	50	5	215	45	0	50	5	327

В качестве примера рассмотрим характер ионных движений во фторидной подсистеме стекла состава  $SnZrF_6$ . Ниже 200 К спектры ЯМР  $^{19}F$  подобны спек-

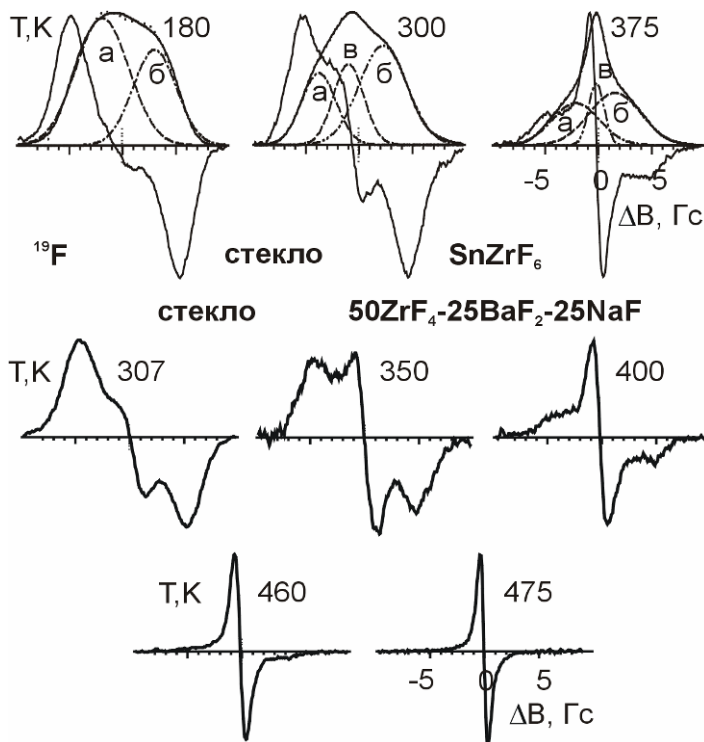


Рис.2. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  (производные и интегральные кривые – сплошные линии) некоторых стекол при изменении температуры. Пунктиром показаны составляющие компоненты, полученные при компьютерной симуляции спектра.

трам исследованных ранее барийфтороцирконатных стекол (БФЦС). Они состоят из двух компонент (рис 2), отвечающих концевым («а») и мостиковым («б») атомам фтора в структуре  $\text{SnZrF}_6$ , и соответствуют жесткой решетке. С повышением температуры до 320 К в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  появляется третья («узкая») компонента «в», обусловленная возникновением локальных движений во фторидной подсистеме стекла (рис. 2). При дальнейшем нагревании

стекла происходит уменьшение интегральных интенсивностей компонент «а» и «б», рост линии «в», которое связано с увеличением числа ионов участвующих в локальных движениях. В области температур близких к  $T_g$  этот процесс становится доминирующим: в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  наблюдается одна узкая компонента. Выше 418 К резонансная линия сужается до модуляционной ширины, что свидетельствует о развитии диффузии во фторидной подрешетке стекла.

Аналогичная трансформация наблюдается и в стеклах в системах  $\text{PbF}_2\text{-ZrF}_4$  и  $\text{SrF}_2\text{-ZrF}_4$  с той лишь разницей, что интервалы температур перехода фторидной подсистемы от жесткой решетки к локальным, а затем диффузионным движениям несколько выше и зависят от природы катиона  $\text{M}^{2+}$ . Можно отметить, что одним из путей повышения ионной подвижности в стеклах является введение в его состав фторидов, имеющих высокую анионную проводимость в кристаллическом состоянии. Дифторид олова обладает такими свойствами, и

на его основе были получены стекла с высокой ионной проводимостью.

**Ионная подвижность в стеклах в системах  $ZrF_4-BaF_2-MeF_n$  ( $Me - Na^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ).** Характер изменений формы спектров ЯМР  $^{19}F$  этих стекол (рис.2) практически аналогичен таковому рассмотренному для стекол в двойной системе  $ZrF_4-MF_2$ . Температурный интервал перехода фторидной подсистемы от жесткой решетки (ниже 250 К) к диффузии зависит от природы катиона  $Me$  и состава стекла. Этот процесс происходит через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений во фторидной подрешетке (включая различные виды реориентаций полиэдров циркония, формирующих сетку стекла). Как правило, диффузия во фторидной подрешетке стекол  $50ZrF_4-25BaF_2-25MeF_n$  становится доминирующим процессом выше 450 К, о чем свидетельствует регистрация единственной узкой компоненты в спектрах ЯМР  $^{19}F$ , описываемой лоренцевой функцией (рис.2). Наиболее низкой энергией активации ионных движений во фторидной подсистеме характеризуются БФЦС с добавками фторидов олова.

**Ионная подвижность во фторидных стеклах в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF$  ( $M = Li, Na, K$ ).** Поиск новых составов фтороцирконатных стекол, обладающих высокой ионной проводимостью, позволил установить, что к числу последних могут быть отнесены стекла, образующиеся в системе  $ZrF_4-BiF_3$  при добавлении фторидов щелочных металлов. Энергия активации ионных движений в стеклах  $45ZrF_4-25BiF_3-30MF$  зависит от природы щелочного катиона  $M^+$ . Чем больше размер катиона  $M$  ( $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ ), тем меньше энергия активации локальных движений во фторидной подрешетке (рис.3а), и тем большее количество ионов фтора (их группировок) при данной температуре участвует в этих движениях. Локальные движения являются основным видом ионной подвижности во фторидной подсистеме в области температур 300 – 440 К для стекол с любым щелочным катионом. Тот же фактор (размер катиона  $M^+$ ) определяет количество ионов фтора участвующих в диффузии в стеклах этого состава. Неожиданно

данным можно считать тот факт, что наиболее интенсивная диффузия развивается в стеклах с более высоким значением температуры  $T_g$ , и даже при этой температуре число диффундирующих ионов фтора в стеклах состава  $45\text{ZrF}_4-25\text{BiF}_3-30\text{MF}$  определяется свойствами щелочного катиона.

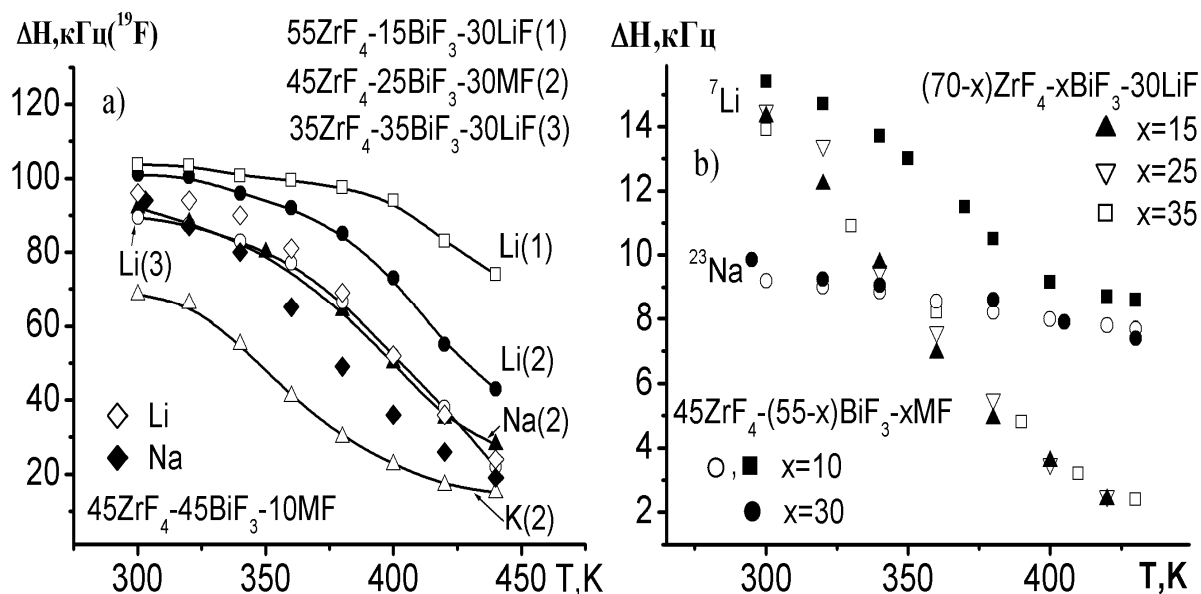


Рис.3. Температурные зависимости ширины линии ( $\Delta H$ ) ЯМР  $^{19}\text{F}$  (a) и  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  (b) от состава некоторых висмутфтороцирконатных стекол.

Так, согласно данным ЯМР  $^{19}\text{F}$ , для литиевого стекла число диффундирующих ионов во фторидной подрешетке при 500 К не превышает 20% от общего числа ионов фтора в стекле, тогда как в калиевом стекле при этой же температуре доминирующей формой движений является диффузия ионов фтора. При этом диффузия в катионной подрешетке (до 430 К) наблюдается только в литиевом стекле, что следует из рассмотрения температурной зависимости формы и ширины линии спектров ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  (рис.3b): наблюдается существенное сужение резонансной линии по литию в области температур 300 – 420 К, которое в отсутствие диффузии во фторидной подрешетке можно связать с развитием диффузионных процессов в катионной подрешетке. Наблюдаемое незначительное сужение линии в спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  обусловлено частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ионами натрия и фтора, вследствие перехода последних к локальным движениям. Таким образом, ионы  $\text{Na}^+$  и, по-

видимому,  $K^+$  (из литературных данных) занимают жесткие позиции в структуре стекла в исследованном интервале температур.

В стеклах  $(70-x)ZrF_4-xBiF_3-30LiF$  ( $15 \leq x \leq 35$ ) диапазон температур, в котором развиваются локальные движения во фторидной подрешетке, и число мобильных ионов определяются концентрациями фторидов циркония и висмута. Чем выше содержание в стекле висмутфторсодержащих группировок, тем ниже энергия активации локальных движений во фторидной подрешетке и тем большее число ионов фтора при данной температуре участвуют в этих движениях. Аналогичное влияние оказывает фторид висмута на динамические процессы во фторидной подсистеме стекол  $45ZrF_4-(55-x)BiF_3-xMF$  ( $M = Li, Na; 10 \leq x \leq 30$ ). При этом вероятность появления диффузии в литиевой подрешетке напрямую зависит от концентрации в стекле висмутфторсодержащих группировок. Общим для всех натрий-висмутфтороцирконатных стекол является отсутствие диффузии в натриевой подсистеме во всем исследованном интервале температур.

Учитывая наличие диффузионных процессов в катионной (анионной) подрешетке, можно предположить, что рассматриваемые стекла должны обладать высокой ионной проводимостью, и, следовательно, могут быть использованы при создании материалов с высокой электропроводностью. В частности, предварительные данные электрофизических измерений для стекла  $45ZrF_4-25BiF_3-30LiF$  показывают, что удельная проводимость этого стекла в районе температур размягчения ( $\approx 460$  K) составляет  $\sim 1.5 \times 10^{-4}$  См/см.

**Влияние стабилизирующих добавок на свойства фторидных стекол в системах  $ZrF_4-BaF_2-MeF_3$  (Me – элемент III группы).**

Из литературных данных известно, что 5% - ные добавки трифторидов иттрия, неодима, лантана и др. металлов не оказывают заметного влияния на ближний порядок в БФЦС. В связи с этим оставался открытым вопрос о способе и месте вхождения стабилизирующих добавок в структуру стекла. Другая задача настоящего исследования состояла в выяснении влияния природы вводимых

трифторидов на физико-химические свойства стеклообразных фаз. Анализ данных табл.2 показывает, что стабилизирующие добавки трифторидов металлов, введенные в БФЦС, не оказывают существенного влияния на температуры стеклования [ $T_g = (312 \pm 4)^\circ\text{C}$  при экспериментальной ошибке до  $5^\circ\text{C}$ ], причем эти температуры не зависят также и от числа стабилизирующих компонент стекла. С учетом литературных данных этот результат может быть распространен на подавляющее число стекол с общей формулой  $x\text{ZrF}_4 - y\text{BaF}_2 - z\text{MeF}_3 - z_1\text{Me}_1\text{F}_3 - \dots - z_n\text{Me}_n\text{F}_3$ , где  $x, y, z, z_1, z_n$  – молярная концентрация;  $\text{Me}, \text{Me}_1, \text{Me}_n$  – стабилизирующие добавки трифторидов металлов. При этом суммарная концентрация  $(z\text{MeF}_3 + z_1\text{Me}_1\text{F}_3 + \dots + z_n\text{Me}_n\text{F}_3)$  не должна превышать 15% моль. Другой важный результат, следующий из анализа данных табл.2, заключается в том, что введение добавок трифторидов металлов не приводит к изменению формы и величины вторых моментов спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при 180К (жесткая решетка). Известно, что изменение величины  $S_2$  спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в отсутствии движений ионов фтора с частотами выше  $10^4$  Гц пропорционально  $r_{\text{F-F}}^{-6}$ , где  $r_{\text{F-F}}$  – расстояние между атомами фтора. Отсюда следует, что даже небольшое изменение расстояний F–F, связанное с искажением структуры ближнего порядка, должно привести к изменению этого параметра. Однако для исследованных стекол (табл.2) эти изменения лежат в пределах ошибки, и, следовательно, можно предположить, что ближайшее окружение ионов циркония практически не зависит от природы и концентрации (до 15 мол.%) вводимой в состав БФЦС стабилизирующей добавки.

Тем не менее, «дополнительные» ионы фтора (как, впрочем, и катионы  $\text{Me}^{3+}$ ) должны занимать какие-то позиции в структуре стекла, и, по-видимому, эти позиции концентрируются (если исходить из КОМ-кластерной модели) не во внутренней (упорядоченной) зоне, а во внешней (неупорядоченной), которая представляет собой совокупность предповерхностного и поверхностного слоев.

Введение в состав БФЦС трифторидов  $MF_3$  (табл.2) не сказывается на характере ионных движений и затрагивает только интервалы температур перехода одной формы движения ионов к другой.

Температурные зависимости вторых моментов и интенсивностей широких компонент спектров ЯМР  $^{19}F$  стекол составов  $xZrF_4-yBaF_2-zMeF_3$  и  $xZrF_4-yBaF_2-zMeF_3-z_1Me'F_3$  аналогичны зависимостям для стекол составов  $ZrF_4-BaF_2$ . Ниже 290 К параметры спектров ЯМР отвечают жесткой решетке.

Таблица 2

Состав, значения вторых моментов  $S_2$  при 180 К и температуры размягчения  $T_g$ , кристаллизации  $T_c$  и плавления  $T_m$  стекол в системах  $ZrF_4-BaF_2-xMeF_3$

Состав стекла (мол.%)								$T_g$ °C	$T_c$ °C	$T_m$ °C	$S_2^*$ Гс <sup>2</sup>
ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	LaF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	GdF <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	NdF <sub>3</sub>	YF <sub>3</sub>				
50	50							310	345	565	11.4
66	33							308	340	525	11.3
62	30	8						313	385	560	11.2
58	34		8					311	380	550	11.3
58	34			8				310	360	540	11.5
58	34				8			315	370	560	11.2
60	32					8		313	380	540	11.2
58	34						8	315	380	566	11.6
57	34	5	4					310	392	513	11.3
57	34	3	3	3				313	388	533	11.4
54	34	3	3	6				315	390	547	11.6
52	33	3	3	9				312	394	550	11.4
51	31	3	3	12				314	384	546	11.4
54	34	3	3	3	3			314	382	547	11.5
53	32	3	3	3	3	3		312	378	550	11.2
51	31	3	3	3	3	3	3	310	378	557	11.3

\* Точность определения величины  $S_2$  составляла  $\pm 0,4$  Гс<sup>2</sup>

На кривых зависимостей  $S_2(F)$  наблюдаются два излома, один из которых начинается в интервале комнатных температур и связан с переходом фторидной подсистемы от жесткой решетки к локальным (реориентационным) движениям. Температура второго изгиба совпадает со значениями  $T_g$ , полученными из термогравиметрических измерений для конкретного стекла. Количество ионов фтора с разными динамическими свойствами при данной температуре и сам ин-



тервал температур, в котором развивается та или иная форма движений во фторидной подсистеме зависит от состава стекла. Стабилизирующие добавки незначительно влияют на подвижность атомов фтора в области первого изгиба, увеличивая или уменьшая температуру появления узкой линии, но при температурах стеклования все кривые  $S_2(F)$  практически сходятся в одной точке (независимо от характера первого изгиба), в которой  $S_2(F) \rightarrow 0$ , что обусловлено доминирующей ролью диффузионных процессов во фторидной подсистеме стекол. На кривых температурных зависимостей изменения интенсивностей широких линий имеется один излом, начинающийся в интервале 300-350 К, а при температурах стеклования широкие линии исчезают.

**Электрические свойства фторидных стекол.** Согласно полученным данным ЯМР во многих фторидных стеклах наблюдается диффузия ионов фтора и это должно отразиться на электрических свойствах этих стекол. Температурная зависимость проводимости  $\sigma$  для БФЦС носит экспоненциальный характер. При изменении температуры от комнатной до 300°C ( $T_g \sim 310 \div 320^\circ\text{C}$ ) проводимость некоторых стекол возрастает от  $\approx 10^{-8}$  до  $10^{-4}$  См/см. При этом резкий рост величины  $\sigma$  происходит при приближении к  $T_g$ . Электропроводность стекол  $x\text{ZrF}_4-(20-30)\text{BaF}_2-[x-(20-30)]\text{MF}_3$  ( $M = \text{La, Al, Ga}$ ;  $x \geq 50$  мол.%) зависит от природы катиона  $M^{3+}$ .

При частичной замене трифторида  $\text{MF}_3$  на фторид  $\text{LiF}$  величина ионной проводимости возрастает в 3–4 раза, тогда как натрийсодержащие стекла имеют самые низкие значения  $\sigma$  среди исследуемых материалов (табл.3). Учитывая наши результаты исследования ионных движений методом ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  и литературные данные, наблюдаемое различие можно объяснить тем, что ионы лития могут сами участвовать в процессе переноса заряда, тогда как ионы натрия в ионном транспорте в рассматриваемых стеклах участия не принимают.

Температурная зависимость ионной проводимости для образцов с основой  $\text{SnF}_2-\text{ZrF}_4$  имеет такой же характер, как и для барийфтороцирконатных стекол.

Таблица 3

Характеристики ионной проводимости исследованных фторидных стекол

Состав стекла	$\sigma$ , См/см			$\Delta E$ , эВ
	20°C	120°C	200°C	
50ZrF <sub>4</sub> -20BaF <sub>2</sub> -30BiF <sub>3</sub>	4,5×10 <sup>-8</sup>	4,8×10 <sup>-7</sup>	1,4×10 <sup>-5</sup>	0,66
55ZrF <sub>4</sub> -34BaF <sub>2</sub> -3LaF <sub>3</sub> -5AlF <sub>3</sub> -3GaF <sub>3</sub>	7,3×10 <sup>-10</sup>	3,4×10 <sup>-8</sup>	3,2×10 <sup>-6</sup>	0,82
50ZrF <sub>4</sub> -20BaF <sub>2</sub> -3LaF <sub>3</sub> -8LiF	7,6×10 <sup>-9</sup>	1,8×10 <sup>-7</sup>	9,3×10 <sup>-6</sup>	0,77
57ZrF <sub>4</sub> -34BaF <sub>2</sub> -3LaF <sub>3</sub> -6AlF <sub>3</sub>	3,4×10 <sup>-10</sup>	1,8×10 <sup>-8</sup>	1,7×10 <sup>-6</sup>	0,83
54ZrF <sub>4</sub> -30BaF <sub>2</sub> -6LaF <sub>3</sub> -10NaF	3,8×10 <sup>-11</sup>	2,4×10 <sup>-9</sup>	3,6×10 <sup>-7</sup>	0,87

Разница состоит лишь в том, что температура размягчения оловофтороцирконатных стекол ниже и в зависимости от состава стекла лежит в интервале 140–200°C. Стекла, содержащие фторид висмута обладают высокой ионной проводимостью, причем с повышением содержания BiF<sub>3</sub> она монотонно возрастает, что связано с понижением энергии активации миграции ионных носителей. Составы олово- и висмутфторсодержащих стекол и их электрофизические характеристики приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики ионной проводимости некоторых фторидных стекол

Состав стекла	$\sigma$ , См/см			$T_g$ , °C	$\Delta E$ , эВ
	20°C	120°C	200°C		
35InF <sub>3</sub> – 25BaF <sub>2</sub> – 35BiF <sub>3</sub> – 5LaF <sub>3</sub>	4,4×10 <sup>-9</sup>	4,6×10 <sup>-6</sup>	8,4×10 <sup>-4</sup>	320	0,7
35InF <sub>3</sub> – 30BaF <sub>2</sub> – 30BiF <sub>3</sub> – 5LaF <sub>3</sub>	9,4×10 <sup>-10</sup>	1,9×10 <sup>-6</sup>	1,5×10 <sup>-4</sup>	320	0,75
35InF <sub>3</sub> – 35BaF <sub>2</sub> – 15BiF <sub>3</sub> – 15LaF <sub>3</sub>	3,2×10 <sup>-11</sup>	2,1×10 <sup>-7</sup>	2,7×10 <sup>-5</sup>	320	0,85
45ZrF <sub>4</sub> -45SnF <sub>2</sub> -10GaF <sub>3</sub>	5,4×10 <sup>-8</sup>	3,1×10 <sup>-6</sup>		142	0,77
42,5ZrF <sub>4</sub> -42,5SnF <sub>2</sub> - 10GaF <sub>3</sub> -5InF <sub>3</sub>	6,5×10 <sup>-9</sup>	6,0×10 <sup>-7</sup>		142	0,86

В таблицах 3 и 4 приведены рассчитанные значения энергии активации проводимости  $\Delta E$ . Как известно, основным механизмом проводимости в стеклах является прыжковый перенос заряда. Энергия активации такого переноса у диэлектрических стекол лежит в интервале 0.6-1.0 эВ, что находится в интервале энергий активации, рассчитанном для наших стекол. При высоких темпера-

турах ( $>T_g$ ) проводимость связана с развитием диффузионных процессов во фторидной подрешетке стекла.

В главе IV представлены спектральные оценки изображений поверхностей сколов фторидных стекол, полученных на атомном силовом микроскопе, модель строения и механизм стеклообразования фтороцирконатных стекол.

Наличие крупномасштабных неоднородностей в структуре стекол различного состава подтверждено с помощью атомно-силовой микроскопии. Снимки выполнены для поверхностей сколов плавленого кварца и стекол состава  $53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 4\text{LaF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$  (ZBLAN), полученных различными способами. (Стекло ZBLAN-2 получено отливом расплава в форму и охлаждением между металлическими пластинами, а ZBLAN-1 – при высокоскоростном охлаждении на вращающихся барабанах).

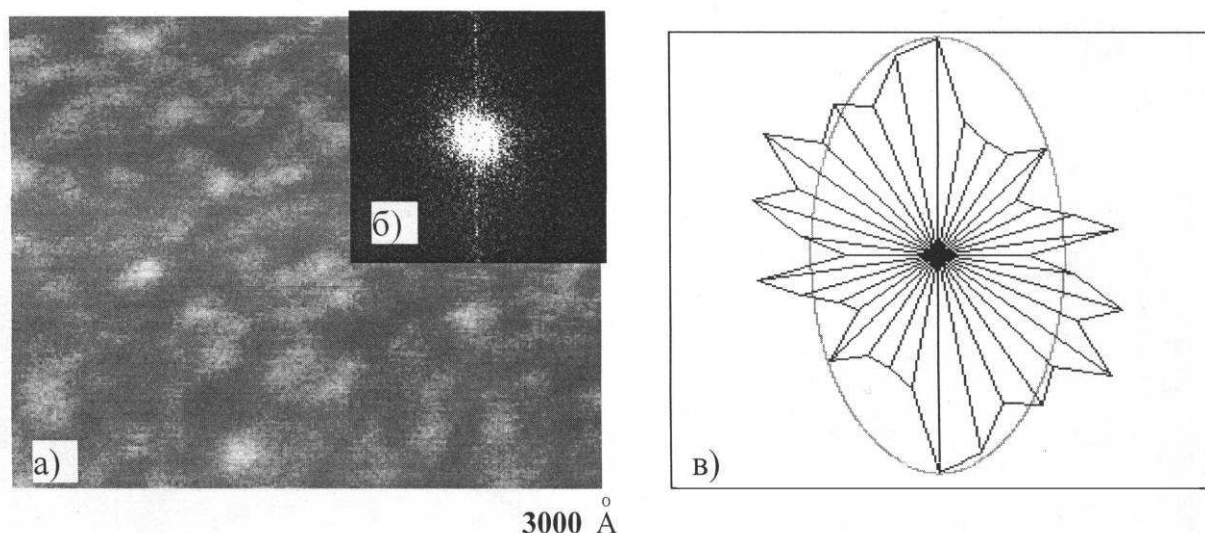


Рис.4. Исходное изображение скола поверхности стекла ZBLAN-1 (а), спектр изображения (б) и соответствующая интегральная пространственная характеристика (в).

На всех изображениях стекол (рис. 4а, 5а, 6а) хорошо просматривается сеточная (глобулярная) структура перепадов плотности материала, которую можно рассматривать как единую сеточную систему дефектов. Спектры пространственных неоднородностей содержат информацию о распределении структурных элементов по размерам, их ориентационном упорядочении (анизотропии). На рис. 4(б, в), 5(б, в) и 6(б, в) представлены дифракционные картины Фраунгофе-

ра (ДКФ) изображений стекол и соответствующие им интегральные диаграммы рассеяния, которые определяются распределением спектральной энергии в системе 36 угловых секторов. Спектральный анализ позволил выделить размеры пространственных неоднородностей в диапазоне  $48,5\text{--}21\text{ \AA}$  для скола поверхности стекла ZBLAN-1,  $172\text{--}68\text{ \AA}$  для скола поверхности ZBLAN-2 и для скола поверхности плавленого кварца  $25\text{--}18\text{ \AA}$ . Число выделенных мод соответственно равно 6, 4 и 2 (табл.5).

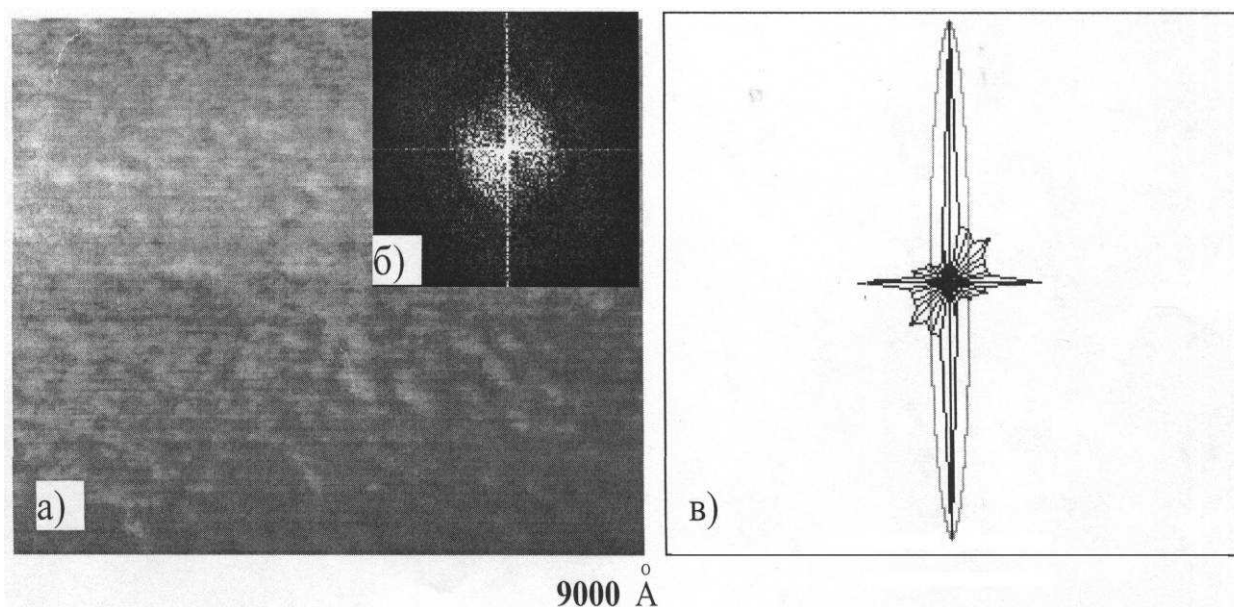


Рис.5. Исходное изображение скола поверхности стекла ZBLAN-2 (а), спектр изображения (б) и соответствующая интегральная пространственная характеристика (в).

Схожесть сеточного дефекта заметна на изображениях поверхностей сколов фтороцирконатного стекла ZBLAN-1 и кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$  (фотографии их поверхностей имеют одно увеличение).

Размеры выделенных пространственных неоднородностей лежат в одном диапазоне, поэтому можно говорить о подобии микроструктур рассматриваемых стекол. Полученные интегральные диаграммы рассеяния позволяют оценить ориентационную упорядоченность наблюдаемых сеточных структур. Так для плавленого кварца (рис. бв) кроме основного направления ориентационного

упорядочения (ось эллипса), можно выделить еще оси анизотропии, угол разориентации между которыми составляет  $30^\circ$ .

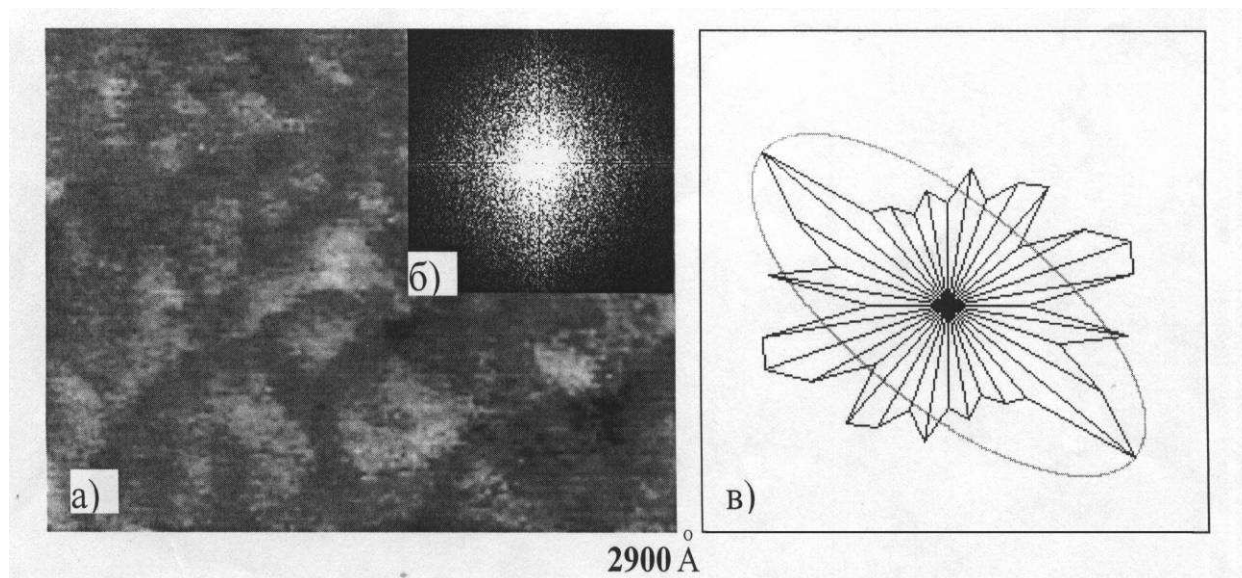


Рис.6. Исходное изображение скола поверхности стекла  $\text{SiO}_2$  (а), спектр изображения (б) и соответствующая интегральная пространственная характеристика (в) как единую сеточную систему дефектов.

В стекле ZBLAN-1 тоже есть оси анизотропии, но угол разориентации между ними составляет  $50^\circ$ - $40^\circ$ .

Таблица 5

Размеры пространственных периодичностей стекол ZBLAN и  $\text{SiO}_2$

Выделенные периоды, Å		
ZBLAN-1	ZBLAN-2	$\text{SiO}_2$
48,5	172	25
39	92	18
34,5	80	
28	68	
21		

На первый взгляд интегральные диаграммы рассеяния соединений ZBLAN-1 и ZBLAN-2 (рис. 4в, 5в) сильно отличаются друг от друга. Наблюдается ярко выраженная анизотропия в ориентационном упорядочении кластеров стекла ZBLAN-2 (рис. 5в), которая, скорее всего, обусловлена технологией его получения. Анизотропия в распределении неоднородностей уже видна и на изображении этого стекла (рис.5а). Подобная анизотропия наблюдается в распределении структурно-морфологических неоднородностей спинингованных лент (ме-

таллических стекол) на контактной поверхности. Более детальное рассмотрение интегральной диаграммы рассеяния позволяет заметить наличие других выделенных направлений упорядочения (осей анизотропии). Оси анизотропии в ZBLAN-2 разориентированы так же как и в стекле ZBLAN-1 на  $50^{\circ}$ - $40^{\circ}$ . Отметим, что анизотропия неоднородностей, отмеченная на малых масштабах (ZBLAN-1), сохраняется на более высоких уровнях иерархии (ZBLAN-2, изображение этого стекла имеет в 3 раза меньшее увеличение.). Необходимо так же отметить, что размеры неоднородностей зависят от скорости охлаждения расплава фторцирконатных стекол (табл.5).

### **Модель строения и механизм стеклообразования фтороцирконатных стекол в системах $ZrF_4 - MF_2 - MF_3$**

Модели структуры ближнего порядка стекол, получаемых в системах  $ZrF_4$ - $MeF_2$  с различными соотношениями тетрафторида циркония и фторида бария, свинца или стронция предложены многими авторами ранее. Общеизвестно, что структуру фтороцирконатных стекол формируют либо полиэдры циркония с КЧ = 8 с изменяющимся типом связывания при увеличении концентрации стеклообразователя в составе стекла, либо в стекле могут присутствовать как восьми-, так и семикоординационные полиэдры Zr. Цепи из полиэдров объединяются в трехмерную неупорядоченную стеклообразующую сетку, в которой отсутствует дальний порядок. При этом крупные катионы-модификаторы (Ba, Sr, Pb и др.) находятся на структурных позициях вне сетки стекла и образуют ионные связи  $Me^{+2} - F$ . Для ответа на вопрос о месте стабилизирующих добавок, вводимых в стекла в системах  $ZrF_4$ - $MF_2$ - $MeF_3$ , нами предложен следующий механизм стеклообразования. При охлаждении расплава стекла образуются зародыши (кристаллиты) стеклообразующих соединений типа  $MZrF_6$  или  $MZr_2F_{10}$  и начинается их кристаллизация. При этом в расплаве остаются стабилизирующие добавки, которые являются примесями по отношению к стеклообразующим соединениям и относительная концентрация которых растет. При определенных концентрациях кристаллитов и стабилизирующих добавок последние

начинают взаимодействовать с поверхностными молекулами зародышей, искажая их структуру и создавая барьер для дальнейшего роста кристаллов. Размеры таких частиц могут зависеть от состава и технологии получения стекла. При дальнейшем охлаждении эти частицы, упаковываясь в стекле, должны образовывать надструктуру, образуя еще один уровень порядка. При этом следует помнить о том, что процесс охлаждения происходит достаточно быстро и создание "поверхностной пленки" необходимо лишь для того, чтобы на некоторое время затормозить процесс кристаллизации. Таким образом, частица стекла состоит из двух уровней порядка: ядра, имеющего структуру стеклообразующего соединения и поверхностного слоя, характеризующегося сильными искажениями связей Me–F. Если предположить, что температура стеклования определяется составом и строением ядра частицы, то отсюда следует, что эта температура должна практически не зависеть от наличия стабилизирующих добавок, которые концентрируются в поверхностном слое частицы. При температурах выше  $T_g$  происходит разрушение частиц и небольшое увеличение температуры должно приводить к их слиянию и кристаллизации стекла, поскольку стабилизирующие добавки создают лишь небольшой барьер росту кристаллов при быстром охлаждении стеклообразующего расплава. Подбором стабилизирующих добавок можно только на несколько десятков градусов увеличить разницу между температурами стеклования и кристаллизации, но довести эту разницу до сотен градусов во фтороцирконатных стеклах с помощью стандартных методов получения таких стекол невозможно. Предложенная модель стеклообразования во фтороцирконатных системах, в основном, соответствует ранее принятым кристаллохимическим критериям и не отрицает основных принципов формирования структуры фторидных стекол, рассмотренных другими авторами. Существенным отличием нашей модели стекла, являются предлагаемые размеры частиц, а точнее размер поверхностного слоя частицы. Снимки поверхности сколов фтороцирконатных стекол исследованных нами свидетельствуют о том, что размеры частиц, присутствующих в стекле, составляют порядка 50 - 200 Å, что

вписывается в общую модель стеклообразования во фтороцирконатных системах.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами ЯМР, ДТА, ДСК и импедансной спектроскопии получены и систематизированы данные об ионных движениях, строении, характеристических температурах и ионной проводимости большого ряда фтороцирконатных стекол в системах, содержащих фториды щелочных и щелочноземельных металлов, олова(II), свинца(II), висмута(III) и некоторых редкоземельных элементов. Предложены модель строения фтороцирконатных стекол и механизм стеклообразования в системах  $ZrF_4-MF_2-MeF_3$ , суть которого состоит в том, что частица стекла представляет собой квазиолигомерный кластер, состоящий из двух уровней порядка: ядра, имеющего структуру стеклообразующего соединения типа  $MZrF_6$  или  $MZr_2F_{10}$  и поверхностного слоя, характеризующегося сильными искажениями связей  $Me-F$ .
2. Установлено, что стабилизирующие добавки трифторидов металлов, вводимые в состав двухкомпонентных стекол  $ZrF_4-MF_2$ , не входят в ближний порядок структуры стекла, а концентрируются на поверхности частиц стекла, создавая небольшой барьер, препятствующий росту кристаллов при быстром охлаждении стеклообразного расплава. Рассмотрены принципы формирования сетки стекла в зависимости от природы и концентрации стабилизирующих и модифицирующих добавок. Показано, что стабилизирующие добавки трифторидов металлов (до 15% моль), влияя на технологические свойства стекол, практически не влияют на температуру стеклования фтороцирконатных стекол, которая определяется составом и строением ядра частицы, тогда как характер ионных движений и ионного транспорта – составом поверхностного слоя.
3. По данным ЯМР ( $^7Li$ ,  $^{19}F$ ,  $^{23}Na$ ) характер ионных движений в висмутфтороцирконатных стеклах в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF$  ( $M = Li, Na, K$ ) в первую очередь определяется температурой, природой и концентрацией щелочного



катиона. Установлено, что основными видами ионных движений в этих стеклах до 400–440 К являются локальные движения фторсодержащих группировок и диффузия ионов лития (за исключением стекол, содержащих 10 мол.% и менее LiF), а выше 450 К диффузия становится доминирующей формой движений во фторидной подсистеме. Общим для стекол в системе  $ZrF_4$ – $BiF_3$ – $NaF$  является отсутствие диффузионной подвижности в натриевой подсистеме во всем изученном интервале температур.

4. Установлены факторы, влияющие на электропроводность фтороцирконатных стекол в тройных системах. Введение в состав фтороцирконатного стекла катионов с сильными поляризуемыми свойствами (таких как  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  или  $Bi^{3+}$ ) приводит к увеличению ионной проводимости стекол. Показано, что ионы лития могут принимать участие в ионном транспорте, тогда как присутствие в составе стекла ионов натрия приводит к ухудшению ионной проводимости стекол. Выявлены стекла, обладающие высокой подвижностью анионной и катионной подсистем, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных компонентов при создании материалов для твердых электролитов и элементов твердотельной электроники.
5. Результаты исследований снимков поверхностей сколов фтороцирконатных стекол в системе  $ZrF_4$ – $BaF_2$ – $LaF_3$ – $AlF_3$ – $NaF$  (ZBLAN), выполненных с помощью атомно-силовой микроскопии, подтвердили предположение о наноразмерах кристаллитов, формирующих упорядоченную (внутреннюю) зону стекла. Установлено, что размеры кристаллитов (от  $\approx 20$  до  $170 \text{ \AA}$ ) в стеклах ZBLAN зависят от скорости охлаждения расплава стекол.

#### Основные публикации по теме диссертации

1. Гончарук В.К., Меркулов Е.Б., Кавун В.Я., Михтеева Е.Ю. Влияние стабилизирующих добавок трифторидов металлов на строение среднего порядка фтороцирконатных стекол, полученных в системах  $ZrF_4$ – $BaF_2$  и  $ZrF_4$ – $SnF_2$  // Электронный журнал "Исследовано в России", 104, стр. 1145–1153, 2001 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/104.pdf>

2. Гончарук В.К., Кавун В.Я., Лукиянчук Г.Д., Меркулов Е.Б., Михтеева Е.Ю. Средний порядок во фтороцирконатных стеклах в системах  $ZrF_4$ - $BaF_2$  и  $ZrF_4$ - $SnF_2$  // Вестник ДВО РАН. – 2002.– №6. – С. 37-46.
3. Гончарук В.К., Михтеев С.Ш., Михтеева Е.Ю. Оптические свойства фторидных стекол // Сб. статей. Труды ДВГТУ. - Владивосток, ДВГТУ. – 2002.- Вып. 135. - С.110-115.
4. Гончарук В.К., Кавун В.Я., Лукиянчук Г.Л., Меркулов Е.Б., Михтеева Е.Ю., Котенков Ю.А. Механизм стеклообразования фторцирконатных стекол // Сб. тр. Первого междунар. Сиб. семинара «Современные неорганические фториды». Новосибирск. – 2003. – С. 70–73.
5. Гончарук В.К., Кавун В.Я., Лукиянчук Г.Д., Меркулов Е.Б., Михтеева Е.Ю., Котенков Ю.А. Закономерности замещения дифторидов бария и олова фторидами двухвалентных металлов во фтороцирконатных системах // Сб. тр. Первого междунар. Сиб. семинара «Современные неорганические фториды». Новосибирск. – 2003. – С. 77-80.
6. Михтеева Е.Ю., Курявый В.А., Гончарук В.К., Кавун В.Я. Многоуровневое строение стекол по данным электронной микроскопии // Материалы XLVI Всероссийской межвузовской научно-технической конференции. – Владивосток, – 2003. – Т.1. – С.128-129.
7. Михтеева Е.Ю., Савчук Е.Г., Тарарако Е.А., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Структурные неоднородности среднего порядка во фтороцирконатных стеклах // Журн. структур. химии. – 2005. – Т. 46. – №6. – С. 1125 –1127.
8. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Logoveev N.A., Tararako E.A. Michteeva E.Y. New lead-fluorozirconate glasses containing  $BiF_3$  //J. Non-Crystalline Solids. – 2005. – V. 351. – P. 3607–3609.
9. Михтеева Е.Ю. Электропроводность висмутсодержащих фторидных стекол // Материалы 50-й Всероссийской межвузовской научно-технической конференции. – Владивосток. – 2007. – Т.2. – С. 60-61.

Елена Юрьевна МИХТЕЕВА

СТРОЕНИЕ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ  
ФТОРИДОВ ЦИРКОНИЯ, ОЛОВА(II) И ВИСМУТА(III)

Автореферат

Подписано к печати 18.11.2008 г.  
Формат 60x84/16. Печать офсетная.  
Усл. п. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,19.  
Тираж 100 экз. Заказ 107.

Отпечатано в типографии ТОВМИ им. С.О. Макарова  
690062, г. Владивосток, Камский переулок, 6