

А. Е. Шавкунова

Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

sashulka1202@yandex.ru

Научный руководитель – проф., д-р техн. наук *Н. Т. Шардаков*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ НА СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

АННОТАЦИЯ

Стекла на основе тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ представляют интерес для рентгенофлуоресцентного анализа огнеупоров. Введение в состав стекол оксидов редкоземельных и переходных металлов представляет интерес при разработке функциональных материалов – элементов памяти, коммутирующих устройств и т. д., поскольку эти стекла являются полупроводниками *n*-типа. При разработке технологии изготовления стандартных образцов было исследовано влияние V_2O_5 на коэффициент поглощения литий-боратных стекол в области края фундаментального поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны использовали для оценки ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: тетраборат лития, рентгенофлуоресцентный анализ, литий-боратные стекла, коэффициент поглощения.

ABSTRACT

Glass based lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is of interest for XRF analysis of refractories. Introduction of the glasses of rare earth oxides and transition metals is of interest in the development of functional materials - memory elements, switching devices, etc., since these glasses are *n*-type semiconductors. In the development of manufacturing technology of standard samples, the influence of V_2O_5 on the absorption coefficient of lithium borate glasses in the fundamental absorption edge was investigated. The dependence of absorption coefficient on wavelength has been used to estimate the width of the forbidden band.

Key words: lithium tetraborate, XRF analysis, lithium borate glasses, absorption coefficient.

Стекла на основе тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ представляют наибольший интерес для рентгенофлуоресцентного анализа огнеупоров, где они используются в качестве плавней при растворении пробы и в дальнейшем выполняют функцию матрицы, в которой заключены анализируемые элементы. Выбор этого материала обусловлен прозрачностью литий-боратных стекол для рентгеновского излучения.

Кроме того, в расплавах этих стекол растворяются практически все тугоплавкие оксидные материалы, входящие в состав огнеупоров, они термически устойчивы при температурах растворения, из расплавов этих стекол достаточно просто – путем литья в изложницу – получать образцы в виде дисков, которые требуются для проведения анализа.

Облучение образцов в процессе рентгенофлуоресцентного анализа может приводить к образованию центров окраски в матрице стекла и его окрашиванию и, наоборот, окрашенные стекла, содержащие ионы переменной валентности, в процессе анализа могут обесцвечиваться. Изменение окраски стекла как в первом, так и во втором случае может ошибочно трактоваться как изменение технических характеристик стандартных образцов, которые используются для калибровки приборов.

С другой стороны, введение в состав стекол на основе тетрабората лития оксидов редкоземельных и переходных металлов представляет интерес при разработке функциональных материалов – элементов памяти, коммутирующих устройств и т. д., поскольку эти стекла являются полупроводниками *n*-типа.

Цель данного этапа работы по разработке технологии изготовления стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа состояла в оценке влияния одного из оксидов элемента переменной валентности, а именно – пятиокиси ванадия на коэффициент поглощения стекла на основе тетрабората лития в области края фундаментального поглощения.

Стекла варили в алундовых тиглях в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 1 ч. В качестве сырьевых компонент использовали карбонат лития (Li_2CO_3), борную кислоту (H_3BO_3) и пятиокись ванадия (V_2O_5), концентрация которого составляла 0; 0,4; 2 и 4 мас % сверх 100. Все реактивы были квалификации ХЧ.

Сваренное стекло выливали в графитовые формы и отжигали при 520 °С в течение 20 мин и далее в остывающей печи в течение суток. Отожженное стекло проверяли на наличие внутренних напряжений на полярископе-поляриметре ПКС-250.

После шлифовки и полировки отожженного стекла образцы для исследований представляли собой диски диаметром ~ 40 мм и толщиной от 4 до 10 мм. Для каждого химического состава готовили от двух до четырех образцов разной толщины.

Спектры пропускания образцов снимали на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне от 300 до 1000 нм. Спектры пропускания образцов стекол на основе тетрабората лития с добавками пятиокиси ванадия условно можно разделить на две области: область прозрачности и область края фундаментального поглощения. В области прозрачности ванадий содержащих стекол в районе 540 и 820 нм наблюдались очень слабые полосы, которые можно отнести к полосам поглощения ионов ванадия: V^{4+} и V^{5+} .

Из спектров пропускания рассчитывали коэффициент поглощения по следующему уравнению:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)}}{d_2 - d_1}.$$

где $I_1(\lambda)$, $I_2(\lambda)$ – интенсивность света с длиной волны λ , прошедшего через первый и второй образец;

d_1 , d_2 – толщина первого и второго образца, см.

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны в области края фундаментального поглощения стекол использовали для оценки ширины запрещенной зоны.

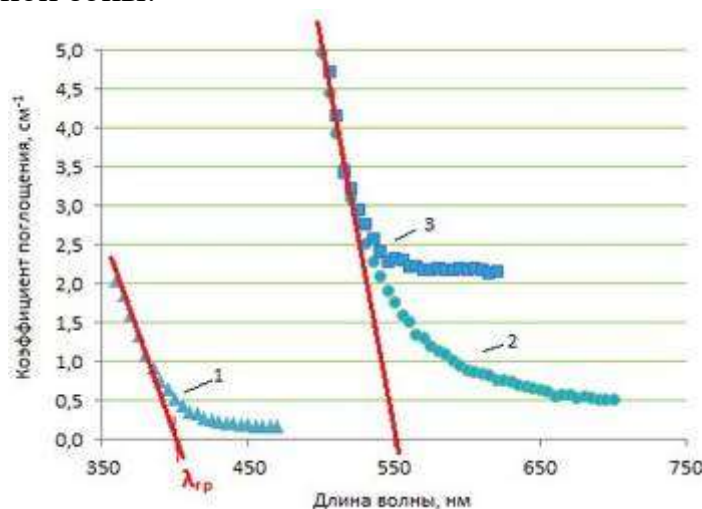


Рис.1. Изменение коэффициента поглощения в области края фундаментального поглощения стекол $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Содержание V_2O_5 , мас.% : 1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 4

Край фундаментального поглощения у стекол, содержащих ионы ванадия, сдвинут в длинноволновую область на ~ 150 нм. Величина этого сдвига не зависит от концентрации оксида ванадия в стекле. Это связано с появлением локализованных состояний в запрещенной зоне стекол, благодаря чему становятся возможными электронные переходы из валентной зоны в зону проводимости, даже если энергия квантов света не превышает ширину запрещенной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

Gopal N. O. Studies on the influence of V_2O_5 on dielectric relaxation and ac conduction phenomena of $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glass system / N. O. Gopal // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – № 368. – P. 25–37.