

Межвузовский  
международный конгресс

# ВЫСШАЯ ШКОЛА: НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Москва 2020



Коллектив авторов

Сборник научных статей по итогам работы  
Межвузовский международный  
конгресс

**ВЫСШАЯ ШКОЛА:  
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Том 2

Москва, 2020

УДК 330  
ББК 65  
В42



**Высшая школа: научные исследования.** Материалы  
Межвузовский международный конгресс (г. Москва, 10 декабря  
2020 г.). Том 2 – Москва: Издательство Инфинити, 2020. – 186 с.

В42

ISBN 978-5-905695-16-2

Сборник составлен по итогам работы Межвузовского научного конгресса. Включает в себя доклады российских и зарубежных представителей высшей научной школы, в которых рассматриваются современные научные тенденции, новые научные и прикладные решения в различных областях науки, практика применения результатов научных разработок. Служит инструментом обмена опыта научных работников, апробации исследований путем их публичного обсуждения.

Предназначено для научных работников, профессорско-преподавательского состава, соискателей ученой степени и студентов вузов.

УДК 330  
ББК 65

© Издательство Инфинити, 2020  
© Коллектив авторов, 2020

## ГАЛЛИЕВОГЕРМАНОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ $\text{Ga}_2\text{O}_3$

**Филиппова Евгения Андреевна**

*студент*

**Игнатъева Елена Сергеевна**

*кандидат химических наук, доцент*

**Голубев Никита Владиславович**

*кандидат химических наук, доцент*

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

**Аннотация.** В данной работе синтезировано стекло с высоким содержанием  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в галлиевогерманосиликатной системе и изучены его кристаллизационные свойства. Показана возможность значительного повышения содержания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в стеклах системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$ .

**Ключевые слова:** *стеклокристаллические материалы, кристаллизация, германосиликатное стекло, нанокристаллы,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$*

Свойства стеклокристаллических материалов (СКМ) во многом определяются характеристиками выделяющейся кристаллической фазы, что обуславливает стремление повысить ее содержание. В случае прозрачных СКМ степень закристаллизованности, как и размер кристаллов, обычно невелики из-за необходимости сохранить высокое светопропускание. Однако благодаря подбору состава и условий термообработки возможно получение прозрачных СКМ практически без стеклообразной фазы [1].

Одной из систем, в которой разработаны прозрачные СКМ с ценными спектрально-люминесцентными свойствами, является система  $\text{Me}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}$ ) [2, 3]. В ней синтезированы стекла, в которых при определенном соотношении  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O}$  выделяются кристаллы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , люминесцирующие только при возбуждении УФ излучением солнечно-слепого диапазона. В настоящее время предельное содержание  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в большинстве малощелочных германосиликатных стекол, на основе которых синтезированы прозрачные СКМ, составляет 20 мол.%, а в наиболее близких литиевосиликатных – не превышает 23 мол.%. Это ограничивает максимальное количество кристаллической фазы, которое потенциально может быть получено в стекле, особенно учитывая, что часть  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  остается, очевидно, в аморфной

фазе. Следует отметить, что коэффициент пропускания в видимой области для германосиликатных стекол должен составлять более 90% (для образца толщиной 1,5 мм и с учетом потерь на отражение), даже допуская полное выделение  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в кристаллическую фазу, если размер нанокристаллов не превышает ~10 нм [4]. Таким образом, есть основания ожидать, что увеличение  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в составе стекла позволит повысить степень закристаллизованности образца при сохранении высокого светопропускания. Цель данной работы – синтез стекла с высоким содержанием  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в галлиевогерманосиликатной системе и сравнение его кристаллизационных свойств с базовым составом  $7,5\text{Li}_2\text{O}-2,5\text{Na}_2\text{O}-20\text{Ga}_2\text{O}_3-35\text{GeO}_2-35\text{SiO}_2$  (далее 20Ga). Поскольку область стеклообразования в галлиевосиликатной и галлиевогерманатной системах расширяется при замене  $\text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  [5, 6], то поиск состава осуществлен в квазитройной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{XO}_2$  ( $\text{X}=\text{Ge}, \text{Si}$ ) вдоль линии с  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 2$ .

Для варки стекла расчетного состава  $25\text{Na}_2\text{O}-50\text{Ga}_2\text{O}_3-12,5\text{GeO}_2-12,5\text{SiO}_2$  (мол. %), обозначенного ниже, как 50Ga, использовали  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  квалификации «ос.ч.»,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации «х.ч.». Шихту рассчитывали на получение 20 г стекла. Исходные компоненты взвешивали с точностью 0,001 г и перемешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Варку стекла проводили в лабораторной электрической печи шахтного типа с карбид-кремниевыми нагревателями в платиновом тигле с выдержкой при  $1480^\circ\text{C}$  в течение 40 минут. Выработку стекла осуществляли на металлическую плиту с последующим прессованием второй металлической плитой для получения отливки толщиной ~2,5 мм.

С целью изучения кристаллизационных свойств синтезированного стекла проводили дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием термоанализатора STA-449 F3 Jupiter (Netzsch) в платиновых тиглях с крышками в токе аргона в режиме равномерного подъема температуры со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  на монолитных образцах массой ~25 мг. Термообработку стекол осуществляли в печи Vario 200 (Zubler). Для контроля рентгеноаморфности исходного стекла и идентификации продуктов кристаллизации проводили рентгенофазовый анализ (РФА). Измерения выполняли при комнатной температуре на дифрактометре D2 Phaser (Bruker) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (никелевый фильтр) в интервале углов  $2\theta = 10-70^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и выдержкой в точке 0,7 с. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли сравнивая на рентгенограмме относительные интенсивности брэгговских отражений и соответствующие им межплоскостные расстояния с базой данных ICDD PDF2. Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания с помощью специальной приставки для весов GC803S-OCE (Sartorius).

Несмотря на низкое содержание стеклообразователей по Захариасену

и высокое мольное отношение  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  нам удалось получить отливку стекла 50Ga массой ~14 г, хотя и с признаками фазового разделения, но локализованного в основном лишь на поверхности. Кривая ДСК этого стекла в сравнении с базовым составом 20Ga приведена на рис. 1. Следующие моменты обращают на себя внимание. Во-первых, значение  $T_g$  для стекла с повышенным содержанием  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  заметно смещено в сторону больших температур, свидетельствуя о более высокой компактности структуры и/или степени связности его сетки [7]. Мерой компактности структуры оксидных стекол может выступать плотность упаковки кислорода [8], которая, однако, оказывается ниже для 50Ga, поскольку объем стекла, содержащий 1 моль кислорода, составляет 14,77 и 13,46  $\text{см}^3$  для 50Ga и 20Ga соответственно. Следовательно, наблюдаемое увеличение  $T_g$  обусловлено большей степенью связности стекла 50Ga, принимая во внимание, что согласно данным EXAFS-спектроскопии координационное число  $\text{Ga}^{3+}$  в натриевогаллиево-силикатных стеклах остается равным 4 даже при  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 2$  [9]. Во-вторых, процесс кристаллизации с увеличением  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в стекле, ожидаемо, протекает интенсивнее, о чем свидетельствует более резкий угол подъема левой ветви экзотермического пика и большая его высота. При этом объемный характер кристаллизации, очевидно, сохраняется, что следует из формы пика и осмотра скола термообработанного образца. В-третьих, наблюдается смещение температуры начала и максимума экзотермического пика в область более высоких температур при сохранении сопоставимой разницы между значением температуры начала экзопика и  $T_g$  для обоих стекол. Это смещение обусловлено, вероятно, увеличением вязкости стекла при замене  $\text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  [10, 11].

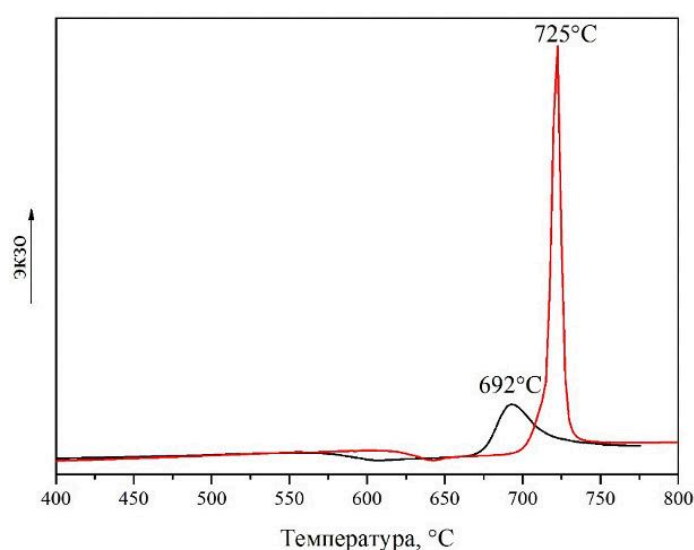
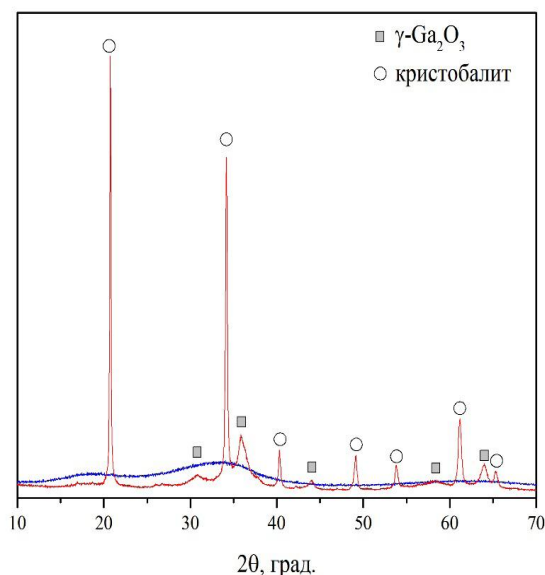


Рис. 1. Кривые ДСК стекол 20Ga (черная) и 50Ga (красная).

На рис. 2 представлены рентгенограммы порошков исходного и термообработанного образцов стекла 50Ga. Режим термообработки включал нагрев стекла со скоростью 10 град/мин от комнатной температуры до 725°C и выдержку при этой температуре 15 мин. Практически полное отсутствие аморфного гало на рентгенограмме термообработанного образца указывает на высокую степень его закристаллизованности, причем наличие одновременно узких и широких рефлексов свидетельствует о выделении сразу нескольких фаз. В результате этого образец потрескался и потерял прозрачность. Среди идентифицированных фаз, также как и для всех ранее исследованных стекол с соотношением  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O} = 2$ , присутствует  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (PDF 00-020-0426). Однако вместе с ней кристаллизуется вторая фаза – предположительно высокотемпературный кристобалит (PDF 01-077-8632). Его выделение в стекле 50Ga обусловлено, вероятно, значительным снижением содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , что не позволяет им отдельно от  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  сформировать непрерывную пространственную сетку, и более выраженными ликвационными процессами в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  по сравнению с  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  [12, 13], которые приводят к образованию областей, обогащенных структурными элементами будущих кристаллических фаз.



**Рис. 2. Рентгенограммы порошков стекла 50Ga: исходного (синяя) и термообработанного (красная).**

Таким образом, в настоящей работе показана возможность значительного повышения содержания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в стеклах системы  $\text{Me}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-XO}_2$ . Оптимизация состава и условий термообработки, несомненно, позволит получить прозрачный СКМ с высокой концентрацией нанокристаллов целевой фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (грант FSSM-2020-0003).*

### **Литература**

1. T. Berthier, V.M. Fokin, E.D. Zanotto. New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1721-1730.
2. A. Paleari, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.N. Sigaev, A. Monguzzi, R. Lorenzi. Donor-acceptor control in grown-in-glass gallium oxide nanocrystals by crystallization-driven heterovalent doping. *ChemPhysChem* 18 (2017) 662-669.
3. *Н.В. Голубев, Е.С. Игнат'ева, М.З. Зиятдинова, В. Н. Сигаев. Оптическое стекло с нанокристаллами  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для визуализации УФ-С излучения. Стекло и керамика (2020) 8-11.*
4. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, A. Paleari, R. Lorenzi. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters. *Nanoscale* 6 (2014) 1763-1774.
5. M. Imaoka, T. Yamazaki, I. Yasui. Glass-formation of ternary systems. VI. Silicate containing b-group elements. *Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*. 31 (1984) 59-101.
6. T. Yamazaki, M. Imaoka, I. Yasui. Glass-formation of ternary systems. VII. Germanates containing b-group elements. *Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo*. 31 (1984) 103-145.
7. A. Buri, D. Caferra, F. Branda, A. Marotta. Relationship between composition and glass transition temperature in Na<sub>2</sub>O-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses (M=Ga, In, Sc, Y, La). *Phys. Chem. Glasses* 23 (1982) 37-40.
8. N.H. Ray. Composition-property relationships in inorganic oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (1974) 423-434.
9. P.L. Higby, J.E. Shelby, J.C. Phillips, A.D. Legrand. EXAFS study of alkali galliosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1988) 139-148.
10. K. Mizoguchi, K. Maemura, M. Yamane, Y. Suginochara. Behaviour of M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in silicate melts in the composition range of molar ratio M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MeO > 1. *J. Japan Inst. Metals* 51 (1987) 201-207.
11. K. Mizoguchi, M. Yamane, Y. Suginochara. Viscosity measurements of the molten MeO (Me=Ca, Mg, Na)-SiO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Japan Inst. Metals* 50 (1986) 76-82.
12. *В.И. Аверьянов, М.П. Арешев. Области несмешиваемости в тугоплавких стеклообразующих системах Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Физика и химия стекла 15 (1989) 846-853.*
13. *Н.Г. Гуткина, И.И. Кожина, Л.К. Шматок. Стеклообразование и кристаллизация в тройных германатно-лантановых системах с окислами галлия и бора. Неорганические материалы 11 (1975) 721-725.*