

УДК 660.01+543.42

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{ВРО}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$ (Me-Mg, Ca)**

**Т.В. Григорян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения*

Представлены результаты исследования областей стеклообразования систем  $\text{ВРО}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$  (Me - Mg, Ca) для разработки полупроводниковых стекол и ситаллов. На основании дифференциально-термического анализа, рентгеновской дифракции и спектроскопии инфракрасного поглощения стекол и закристаллизованных стекол сделан вывод о формировании единого оксифторидного стеклообразного каркаса. Показан нелинейный ход зависимостей температурного коэффициента линейного расширения, удельного сопротивления стекол и ситаллов в зависимости от состава и температуры. Выявлен электронно-ионный характер проводимости стекол и показана возможность получения стеклообразных материалов со сменой типа проводимости.

**Ключевые слова:** стеклообразование, кристаллизация, ситалл, термическое расширение, электропроводность, стеклообразный полупроводник.

**Введение.** Развитие структур электронных приборов и полупроводниковой техники обуславливает необходимость создания новых функциональных материалов, в том числе стеклообразных полупроводников, которые с успехом используются во многих отраслях электронной промышленности. Наибольшей способностью к образованию стеклообразных полупроводников обладают системы, содержащие элемент переменной валентности, и особенно те системы, где оксиды этих элементов являются стеклообразователями. При относительно большой прочности одинарных связей V-O (380...470 кДж)  $\text{V}_2\text{O}_5$  образует текучий расплав с низкой упругостью паров и кристаллизуется при охлаждении [1]. Несмотря на расслаивание в широкой области составов в бинарной системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-В}_2\text{O}_3$  и частично в системе  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ , о чем свидетельствует S-образная форма кривых ликвидуса систем, часто оказывается возможным получить однофазный расплав и гомогенные стекла, содержащие более 95 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , путем введения небольших добавок модификатора [2]. Отличительная особенность этих стекол заключается в том, что в них наряду с эффективным перекрытием d-орбиталей атомов может выполняться и условие переменной степени окисления ванадия. Степень окисления ванадия в расплаве и в стекле зависит от наличия окислителей и восстановителей в составе стекла, от газовой атмосферы над расплавом и др. Вследствие окислительно-восстановительных процессов, происходящих в стеклообразующем расплаве, возможно также

выделение кислорода [3]. Систематические исследования ванадатных систем показывают, что небольшие количества основных стеклообразующих оксидов ( $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ) увеличивают стабильность многокомпонентных стекол, а изменением ионного радиуса и концентрации модифицирующего катиона можно в пространственной структуре стекла реализовать разные формы ближнего порядка одного и того же катиона ( $V^{IV}$ ,  $V^V$ ,  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$ ) [4].

Целью данной работы является изучение стеклообразования оксифторидных систем  $ВРO_4-V_2O_5-MeF_2$  (Me- Mg, Ca), определение влияния силы поля катионов металлов II группы периодической системы на структурные изменения в стеклах, фазовый состав продуктов кристаллизации и величину электропроводности стекол.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Синтез стекол производился в корундовых тиглях в печи с карборундовыми нагревателями в атмосфере воздуха при температурах  $800...1000^{\circ}C$  в течение 30 мин. Охлаждение расплавов проводилось в режиме закалки на воздухе ( $\sim 10^2 K \cdot c^{-1}$ ) с дальнейшим отжигом стекол ниже температуры стеклования. Составы стекол, закристаллизованных поверхностно в виде корки или пленки, относились к границе стеклообразования.

Для синтеза стекол использовались  $V_2O_5$ , фториды щелочноземельных металлов (реактивы марки "осч") и  $ВРO_4$ , синтезированный из реактивов марки "хч". Дериватографические исследования стекол и шихт проводились на дериватографе Q - 1500, рентгеновские исследования закристаллизованных стекол - на дифрактометре URD - 63 с  $CuK\alpha$  с никелевым фильтром, инфракрасные (ИК) спектры снимались на приборе UR - 20, скорость сканирования составляла  $64 cm^{-1} \cdot мин^{-1}$ . Измерения электропроводности стекол и стеклокристаллов проводились в интервале температур от комнатной до температуры стеклования на тераомметре Е6 - 13А, а измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) - на дилатометре ДКВ - 4.

В многокомпонентных стеклах, содержащих  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и  $V_2O_5$ , при изменении соотношения стеклообразующих и модифицирующих оксидов происходит изменение не только координационного расположения анионов относительно катиона, но и валентного состояния одного и того же катиона. Это затрудняет установление корреляций между структурными особенностями стекла и его электрическими характеристиками. Для обеспечения стабильных электрических параметров и получения стекол с высокой электронной проводимостью ( $10^{-2}...10^{-5} Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ ) следует отношение валентных состояний ванадия держать максимально стабильным. Для получения стекол со сходной структурой и улучшенными физико-химическими свойствами (высокая электропроводность, химическая стойкость, микротвердость и т.д.) и выявления

влияния структурных изменений на свойства стекол необходимо произвести частичное или полное замещение одинаково заряженных ионов элементов одной группы при постоянной высокой концентрации  $V_2O_5$ . Этим способом можно установить координационное состояние переходного элемента при отдаче или присоединении электрона и его местонахождение в пространственном каркасе стекла. При изменении состава стекла, чем выше будет концентрация ванадия, т.е. чем меньше среднее расстояние между центрами захвата, тем выше должна быть электропроводность. При этом предпочтительнее системы, не содержащие щелочных металлов, исключаяющих ионную проводимость. В литературе уже достаточно подчеркнута особая роль фторидов щелочноземельных металлов для стекол, синтезированных на основе фосфатов, боратов, ванадатов, алюминатов и др. Тетраэдрические оксифторидные анионы  $(PO_4)^{3-}$ ,  $(PO_3F)^{2-}$ ,  $(VO_4)^{5-}$ ,  $(VO_3F)^{-}$ ,  $(VO_3F)^{2-}$ ,  $(VO_4)^{3-}$ ,  $(AlO_3F)^{-}$ ,  $(AlF_4)^{-}$  и т.д. играют основную роль в формировании трехмерной структурной сетки стекла [5]. Отрицательный заряд аниона компенсируется катионами модификаторов, локализованных на тетраэдре. В результате донорно-акцепторного взаимодействия немостиковый кислород или фтор становится мостиковым, и разнородные структурные мотивы увязываются в единый структурный каркас. Наиболее благоприятные возможности для изоморфного замещения ионов ванадия на ионы бора и фосфора создаются в присутствии двухзарядных катионов.  $V_2O_3$  образует с  $P_2O_5$  тугоплавкое соединение  $VPO_4$  (температура конгруэнтного плавления -  $1470^{\circ}C$ ), структура которого аналогична структуре кристаллического  $SiO_2$ . Несмотря на отсутствие склонности у  $VPO_4$  к стеклообразованию, введение борфосфата в определенных концентрациях в ванадатные стекла приводит к увеличению термостойкости, химической стойкости и уменьшению ТКЛР [6].

На рис. 1 представлены области стеклообразования систем  $VPO_4$ - $V_2O_5$ - $MeF_2$  ( $Me$  -  $Mg$ ,  $Ca$ ). Особенностью изученных систем является существование двух областей стеклообразования, примыкающих к бинарным системам  $VPO_4$ - $MeF_2$  и  $V_2O_5$ - $MeF_2$ . Для обеих систем характерна также ликвация расплава в поле кристаллизации конгруэнтно плавящегося тугоплавкого соединения  $VPO_4$ . Стабильная ликвация, которая имеет место в бинарных системах, проявляется также в малофторидной части тройных систем, и область стекол ограничивается образованием частично закристаллизованных стекол. Качественно ликвацию можно рассматривать как результат образования в стеклообразующем расплаве структурно несовместимых борфосфатных и ванадатных групп. Стекла в бинарных системах  $VPO_4$ - $MgF_2$  и  $VPO_4$ - $CaF_2$  образуются в области составов, содержащих 15,5...38,0 мол.%  $MgF_2$  и 14,5...41,0 мол.%  $CaF_2$ . При меньших содержаниях фторидов образуются области стабильной ликвации, что объясняется ограниченной растворимостью компонентов в субсолидусной и широкой областях метастабильной ликвации в бинарных системах  $V_2O_3$ - $V_2O_5$  и

$V_2O_5-P_2O_5$  [2,3]. Стекла в системах  $V_2O_5-MgF_2$  и  $V_2O_5-CaF_2$  образуются в низкотемпературной области систем между составами, содержащими 26,0...55,0 мол.%  $MgF_2$  и 18,0...42,0 мол.%  $CaF_2$ . Данные по диаграммам состояния позволили выявить поля первичной кристаллизации сосуществующих фаз, двойные и тройные эвтектики, на основе которых были разработаны практические составы стекол. В бинарных системах  $V_2O_5-MeF_2$  в области образования стекол эвтектические составы образуются при содержании 33,0 мол.% ( $V_2O_5-MgF_2$ ) и 19,0 и 42,0 мол.% ( $V_2O_5-CaF_2$ ) фторида. Температурные максимумы на кривых ликвидуса системы  $V_2O_5-MgF_2$  (710 и 715 °C) соответствуют образованию конгруэнтно плавящихся соединений  $MgV_{12}O_{30}F_2$  (в нижней границе области стеклообразования) и  $MgV_2O_5F_2$ , а в системе  $V_2O_5-CaF_2$  образуются конгруэнтно плавящиеся соединения  $CaV_{18}O_{45}F_2$  (680 °C),  $Ca_3V_{14}O_{35}F_6$  (690 °C) и инконгруэнтно плавящееся соединение -  $CaV_2O_5F_2$  (670 °C).

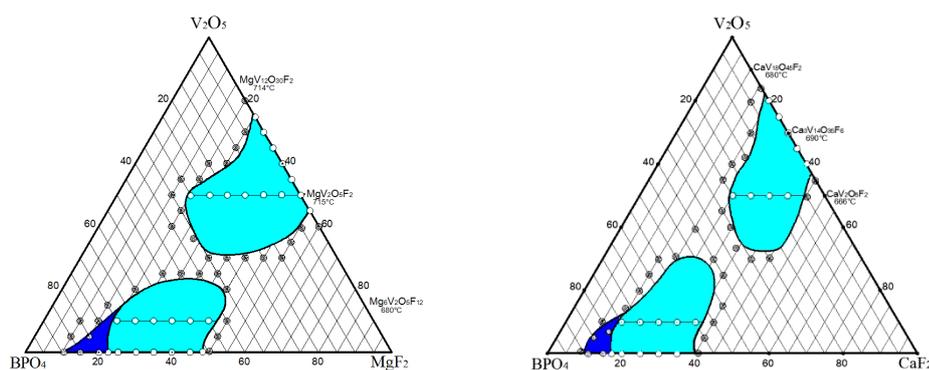


Рис. 1. Область стеклообразования и ликвации в системах  $BPO_4-V_2O_5-MeF_2$  (Me – Mg, Ca)

Идентичность колебательных спектров кристаллических соединений и спектров стеклообразных твердых тел, содержащих аналогичные структурные группы в виде областей ближнего порядка, является основой правомерности применения молекулярных моделей для описания колебательных спектров аморфных фаз. На ИК спектрах поглощения стекол и продуктов кристаллизации расплавов, представленных на рис. 2, проявляются полосы поглощения, характерные для аморфных и кристаллических ванадатов. Интенсивное поглощение с максимумом  $1020...1040\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям связей в  $V=O$  группах, а поглощение в области  $820...840\text{см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями связей  $V-O$  в группах  $VO_4$  и  $VO_5$  [7]. Полосы поглощения с максимумами в диапазоне  $1360...1150\text{см}^{-1}$  вместе с полосой в области  $700\text{см}^{-1}$  относятся к

проявлению валентных асимметричных колебаний связей В-О в треугольниках  $\text{VO}_3$ , а поглощения с максимумами в диапазоне  $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$  - к колебаниям связей В-О в тетраэдрах  $\text{VO}_4$ . Область  $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  связана с проявлением деформационных колебаний связей V-O и В-О [7,8]. Для ряда кристаллических фосфатов установлены следующие интервалы частот, характерные для отдельных типов колебаний:  $\nu_{\text{ас}} \text{PO}_2$   $1200\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{с}} \text{PO}_2$   $1080\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{ас}} \text{PO}_4$   $1200\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{с}} \text{PO}_4$   $1080\text{--}1180\text{ см}^{-1}$  [9]. По интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям оксидных и фтороксидных  $\text{VO}_4$ ,  $\text{VO}_5$ ,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{VO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{V}(\text{O}_3\text{F})$ ,  $\text{V}(\text{O}_3\text{P})$ ,  $\text{P}(\text{O}_3\text{F})$  групп, можно проследить степень пространственной связности стеклообразного каркаса и протекающие изменения в анионных группировках при введении фторидов.

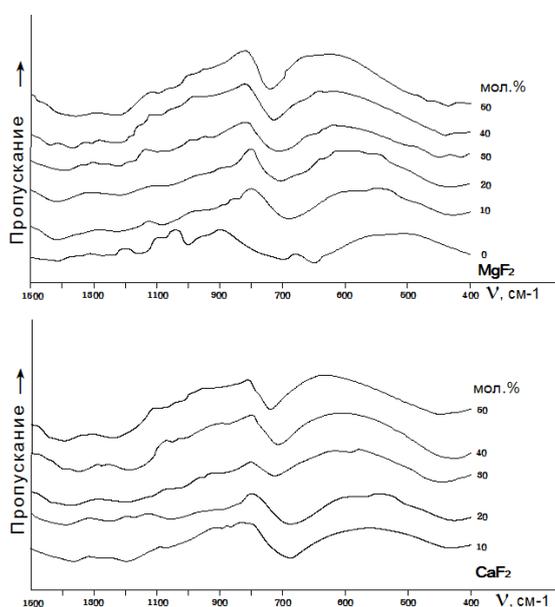


Рис. 2. ИК спектры поглощения стекол систем  $\text{VPO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) по разрезу  $\text{V}_2\text{O}_5=50$  мол. %

В рассматриваемом разрезе трехкомпонентных систем  $\text{VO}_4$  замещается фторидами магния и кальция в эквимолекулярных количествах. Кривой "0" представлен спектр поглощения закристаллизованного расплава состава  $\text{VPO}_4/\text{MeF}_2=1$ . Введение и увеличение в составе стекол фторида сопровождается усилением поглощения в области  $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об увеличении содержания тригональных группировок  $\text{VO}_3$ , а наблюдающееся общее уменьшение интенсивности поглощения в области  $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$  связано с уменьшением количества тетраэдров  $\text{VO}_4$ .

Одновременно растет поглощение в области  $650...400\text{см}^{-1}$ , которое с учетом результатов исследования продуктов принудительной кристаллизации стекол (идентифицированы как чисто оксидные, так и фторсодержащие соединения:  $\text{MgV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_6\text{V}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ,  $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ,  $\text{Ca}_3\text{V}_{14}\text{O}_{35}\text{F}_6$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ) связано с колебаниями связей в оксифторидных группах  $\text{Me}(\text{O},\text{F})_4$ ,  $\text{Me}(\text{O},\text{F})_6$ . Сопоставление спектров поглощения стекол и их продуктов кристаллизации расплавов обнаруживает существенное сходство между ними. Главное отличие спектров стекол от спектров закристаллизованных стекол заключается в значительно большей интенсивности полос поглощения в областях  $1450...1100\text{см}^{-1}$  и  $550...400\text{см}^{-1}$ , что, по-видимому, связано с образованием единого каркаса за счет взаимодействия ванадатных, фосфатных и боратных групп. По мере возрастания концентрации фторидов уменьшаются интенсивности поглощения в областях  $1100...800\text{см}^{-1}$  и  $1080...1180\text{см}^{-1}$ , связанных с проявлением колебаний связей В-О и Р-О в группах  $\text{VO}_4$  и  $\text{PO}_4$ . Одновременно наблюдается смещение максимумов полос поглощения при  $1420\text{см}^{-1}$  и  $1320\text{см}^{-1}$  в сторону низких частот, связанное с координационными переходами  $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_5$ . Ход изменения максимумов полос поглощения зависит от природы вводимого катиона. Для стекол, содержащих фторид магния, смещения максимумов полос в область низких частот более существенны.

Термическое расширение как кристаллических, так и стеклообразных материалов обусловлено агармоничностью колебаний ионов в пространственной решетке. Ослабление упругих сил решетки из-за уменьшения степени связности стеклообразного каркаса за счет образования концевых связей или частичной замены кислорода на фтор, приводящего также к увеличению агармоничности системы, позволяет ожидать увеличения термического расширения исследованных стекол [10]. При разработке новых составов стекол и стеклокристаллических материалов объективно возникает вопрос прогнозирования ТКЛР синтезируемого материала, в связи с чем необходимо знать общие предпосылки, позволяющие произвести выбор необходимой стеклообразующей системы и относительного содержания фаз стеклокристаллического материала, обеспечивающих ожидаемый ТКЛР. Как видно из представленных кривых (рис. 3), синтезированные стекла отличаются широким диапазоном изменения ТКЛР ( $85,0...110,0 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ ), и при увеличении фторидов происходит его монотонное увеличение. Замедленный рост коэффициента расширения  $\text{MgF}_2$  содержащих стекол связывается с более активным участием оксифторидных групп магния в построении структурной сетки стекол.

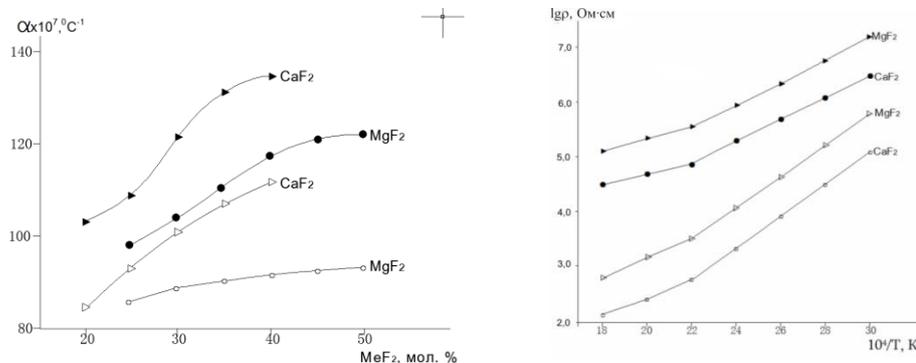


Рис. 3. Зависимости ТКЛР и электропроводности стекол (содержание фторида 30 мол.%) (o, Δ) и закристаллизованных стекол (●, ▲) от содержания MeF<sub>2</sub> (Me - Mg, Ca)

Стеклокристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией ванадийсодержащего стекла, являются поликристаллическими микрогетерогенными материалами, в составе которых концентрация кристаллической фазы может меняться в широких пределах. При переходе от стекла к многофазному стеклокристаллическому материалу можно не только улучшить механические, но также получать материалы со сменой типа электронной проводимости с p на n при повышении температуры, уменьшить ионную составляющую и др. [11]. Изучение ТКЛР закристаллизованных стекол в течение 120 мин (первая ступень термообработки при температуре стеклования стекла, вторая - при температуре экзотермического эффекта на кривой ДТА) показало, что по мере увеличения содержания фторида в стекле значения ТКЛР ситаллов увеличиваются практически линейно, и ход их изменений одинаков (рис. 3). Термическое расширение стеклокристаллических материалов, являющихся гетерогенным материалом, складывается из термического расширения составляющих фаз. Выявлено, что первичной кристаллической фазой термообработанных стекол являются борофосфаты MgPBO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> и CaPBO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, в структуре которых определяющими являются цепочки из BO<sub>4</sub> и PO<sub>4</sub> групп, далее - фторванадаты MgV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> и CaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>. Как видно из кривых, при термической обработке стекла происходит существенное повышение значений ТКЛР. Подобный характер изменения позволяет утверждать, что при высоком соотношении MeF<sub>2</sub>/(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ионы ванадия, бора и фосфора входят в структуру кристаллов и остаточной стеклофазы преимущественно с высоким координационным числом, уменьшая степень их связности и прочности.

Исследование температурной зависимости удельного сопротивления стекол в указанных трехкомпонентных системах по разрезу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=50 мол.% от

температуры показало, что с увеличением соотношения  $V_2O_5/BPO_4$  электросопротивление стекол возрастает. Удельное электрическое сопротивление стекол и закристаллизованных стекол в целом имеет экспоненциальную зависимость от обратной температуры (рис. 3). В области температур от комнатной до температуры стеклования электропроводность стекол изменяется на  $\sim 2,5...3,0$  порядка. На политемах электросопротивления стекол и ситаллов обнаружено два линейных участка с перегибом при  $180...185^\circ C$ . ИК спектроскопические исследования показали незначительное содержание  $OH^-$  групп в структуре многофторидных стекол, следовательно, участие  $H^+$  и  $OH^-$  в электропереносе исследованных стекол незначительное, по крайней мере, при высоких концентрациях фтора. До температуры стеклования подвижность щелочноземельных ионов на несколько порядков ниже подвижности однозарядных. Поскольку в составах стекол не содержатся щелочные катионы, следовательно, можно предположить, что электропроводность осуществляется не только перескоком электронов (поляронов) между ионами  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  по схеме  $V^{5+}-O-V^{4+} \rightarrow V^{4+}-O-V^{5+}$ , но и имеет место проводимость по фтору. Электропроводность метаванадатов  $MeV_2O_5$ -электронно-ионная, и вклад ионной и электронной составляющих увеличивается с ростом температуры. Проводимость в температурном интервале от  $-200$  до  $360^\circ C$  описывается теорией Мотта, согласно которой ее определяют два процесса: туннелирование на большие расстояния и термоактивированные перескоки (преобладает при  $T > 360^\circ C$ ) на ближайшие свободные состояния [12]. Рассчитанные значения энергии активации проводимости ( $E\sigma$ ) дают основание считать, что перегибы на политемах проводимости исследованных стекол обусловлены изменением электронной составляющей. В области выше температуры перегиба проводимость осуществляется преимущественно электронами, локализованными на ионах ванадия ( $E\sigma = 0,50...0,62$  эВ), а в области низких температур преобладает ионная составляющая проводимости ( $E\sigma = 0,80...1,2$  эВ). Рост электронной составляющей и уменьшение энергии активации проводимости с увеличением температуры связаны с увеличением вероятности перескока полярона за счет большего перекрывания молекулярных орбиталей иона ванадия. Электропроводность закристаллизованных стекол (кристалличность  $45...50\%$ ) на два порядка ниже проводимости исходных стекол, что обусловлено уменьшением соотношения  $V^{4+}/V^{5+}$  при кристаллизации стекол. На политемах проводимости закристаллизованных стекол также выделяются два линейных участка, свидетельствующие о смене (превалировании) типа проводимости.

Разработаны стеклокристаллические материалы со сменой (превалированием) типа проводимости в интервале температур  $275...325^\circ C$ , полученные направленной монофазной кристаллизацией из стекол

фторванадатов  $\text{MeV}_2\text{O}_5\text{F}_2$  (Mg, Ca). Определены температурно-временные условия формирования плотной стеклокристаллической структуры на основе фторванадатной фазы с максимально низким содержанием стеклофазы.

**Заключение.** В результате проведенных исследований обнаружено существование двух областей стеклообразования в системах  $\text{BPO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MeF}_2$  (Me - Mg, Ca). Выявлено, что при введении фторидов степень связности стеклообразного каркаса уменьшается за счет образования концевых связей ионов фтора и кислорода и увеличения координационных чисел центральных катионов. Показано, что перегибы на политермах электропроводности связаны со сменой типа проводимости, а высокие значения электросопротивления ситаллов обусловлены уменьшением соотношения  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ . Показана возможность получения устойчивых стекол и ситаллов со сменой (превалированием) типа проводимости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Hubert Th., Mosel G., Nofz M.** Structure and properties of vanadate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* - 2000. –V. 41. – P. 300-307.
2. **Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Ф.** Ванадаты, составы, синтез, структура, свойства.– М.: Наука, 1988. – 272 с.
3. **Pistoia G., Panero S., Tocci M.** Thermodynamic and kinetic investigation of alkali containing vanadate glasses // *Solid State Ionics.* - 1984. – N 4. – P. 311-318.
4. **Modebadze O.E.** Configuration and possible interaction of structural elements in oxide glassy semiconductors // *Non. Cristal. Solids.* - 1987. – V. 90. – P. 621- 624.
5. **Князян Н.Б.** Оксифторидные боратные стекла // *Вестник ГИУА. Серия “Химические и экологические технологии”.* - 2012. -Вып. 15, N 2. - С. 9-31.
6. **Koudelka L., Mosner P., Veeva M.** Structure and properties of lead borophosphate glasses // *Mater.Sci.* - 2000. – V. 35. – P. 5593-5599.
7. **Iordanova R., Dimitriev Y., Kashchieva E., Klissurski D.** Glasses in the  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  system obtained by fast quenching // *Ceramics-silikaty.* – 2001. – V. 45, N 3. – P. 115-118.
8. **Weir C.E., Schroder R.A.** Infrared spectra of the crystalline inorganic borates // *J. Phys. Chem.* - 1964. - V. 68A, N 5. - P. 465- 486.
9. **Халилев В.Д.** Фторфосфатные стекла // В кн.: Свойства и разработка новых оптических стекол. - Л.: Машиностроение, 1977. – С. 62-90.
10. **Фельц А.** Аморфные и стеклообразованные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. - 558 с.
11. **Иоффе В.А., Грунин В.С., Зонн З.Н.** Исследование проводимости ванадатов кальция и магния // *Изд. АН СССР. Неорган. материалы.* -1977. –Т. 13, N 10. – С. 1843-1847.

12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974. - 278 с.

*Поступила в редакцию 25.06.2014.  
Принята к опубликованию 11.07.2014.*

**ՎԱՆԱԴԱՏԱՅԻՆ  $BPO_4 - V_2O_5 - MeF_2$  (Me - Mg, Ca) ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ  
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Տ.Վ. Գրիգորյան**

Ներկայացված են  $BPO_4 - V_2O_5 - MeF_2$  (Me - Mg, Ca) համակարգերի ապակեգոյացման տիրույթների հետազոտության արդյունքները կիսահաղորդչային ապակիների և սիտալների մշակման համար: Ապակիների և բյուրեղացված ապակիների դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի, ռենտգենյան դիֆրակցիայի և ինֆրակարմիր կլանման սպեկտրոսկոպիայի հիման վրա արված է ենթադրություն ընդհանուր օքսիֆտորիդային ապակեկերպ ցանցի ձևավորման մասին: Պարզված է ապակիների և սիտալների գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի (ԳԸՋԳ), տեսակարար դիմադրության ոչ գծային կախվածությունը ջերմաստիճանից և բաղադրությունից: Արված է ենթադրություն էլեկտրոնա-իոնային հաղորդականության ձևի փոփոխությամբ ապակեկերպ նյութի ստացման հնարավորության մասին:

**Առանցքային բառեր.** ապակեգոյացում, բյուրեղացում, սիտալ, ջերմային ընդարձակում, էլեկտրահաղորդականություն, ապակեկերպ կիսահաղորդիչ:

**STRUCTURAL PECULIARITIES AND ELECTRIC PROPERTIES OF VANADATE  
GLASSES OF THE  $BPO_4 - V_2O_5 - MeF_2$  (Me-Mg, Ca) SYSTEMS**

**T.V. Grigoryan**

The results derived from the investigation of the vitreous region for the  $BPO_4 - V_2O_5 - MeF_2$  (Me- Mg, Ca) systems used for the development of semiconductor glasses and glass ceramics are introduced. The data of differential and X-ray diffraction analysis, as well as IR absorption spectroscopy of glasses and crystallized glasses allow to conclude that the formation of the integrated oxyfluoridevitreous framework takes place. The nonlinear relation of the temperature coefficient of the linear expansion (TCLE), the resistivity constant of glasses and glassceramics depending on the composition and temperature is shown. It has been revealed that the glasses are characterized by the electron-ion type of conductivity, and there is a possibility to produce vitreous materials capable of changing their type of conductivity.

**Keywords:** vitrification, crystallization, glassceramic, thermal dilatation, electrical conductivity, vitreous semiconductor.