

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Чумилина Л.Г.

научный руководитель канд. хим. наук Денисова Л.Т.

Сибирский федеральный университет

Бинарная система $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ обладает рядом уникальных нелинейнооптических, пьезоэлектрических и других свойств, благодаря чему уже длительное время привлекает внимание исследователей. Стекла, присутствующие в этой системе, отличаются высокими значениями плотности, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, и уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров. Бораты висмута представляют интерес также как потенциальные люминофоры с высокой лучевой прочностью и весьма перспективны для использования в качестве преобразователя частоты лазерного излучения на основе явления вынужденного комбинационного рассеяния.

Получение монокристаллов соединений, существующих в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, связано с рядом трудностей: возможностью образования метастабильных соединений и высокой вязкостью расплавов. При этом свойства боратов висмута мало изучены, в частности, не достаточно информации о таком структурно-чувствительном свойстве как электропроводность расплавов.

Измерение электропроводности расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ проводили с использованием моста переменного тока на частоте 5 кГц в зависимости от температуры. Исследованы образцы со следующим содержанием V_2O_3 : 25; 37,5; 50; 56,5; 66,7; 81,5 мол. %.

На рис. 1 представлены результаты измерения электропроводности расплавов $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Для всех исследованных составов значения электропроводности увеличивается с ростом температуры.

Часто результаты по электропроводности расплавов описываются экспоненциальным уравнением:

$$\kappa = \kappa_0 \exp(E_{\kappa} / RT), \quad (1)$$

где κ_0 – постоянная, E_{κ} – энергия активации электропроводности. Из рис. 1 видно, что во всем интервале температур это уравнение описывает только данные для расплава, содержащего 66,7 мол. % V_2O_3 . На зависимостях $\ln \kappa = f(1/T)$ для остальных расплавов можно выделить высоко- и низкотемпературные участки. Из литературных данных известно, что наличие таких участков может быть вызвано различием строения жидкости или сменой механизма (носителей тока) проводимости при изменении температуры.

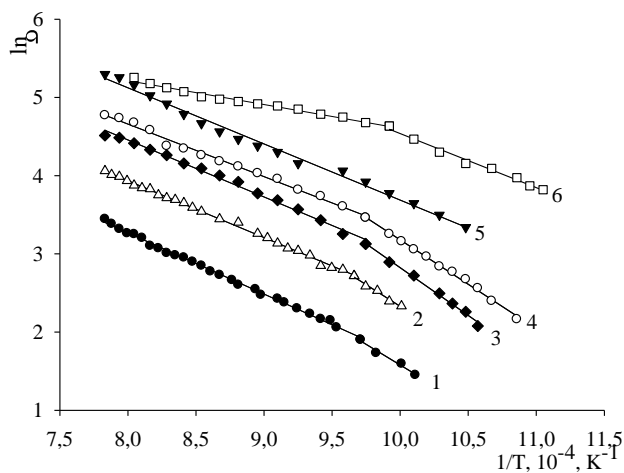


Рис. 1 - Изменение электропроводности от температуры $\ln(\kappa) = f(1/T)$ для системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, мол. % V_2O_3 : 1 – 25; 2 – 37,5; 3 – 50; 4 – 56,5; 5 – 66,7; 6 – 81,5

Рассчитанные значения энергии активации электропроводности в соответствующих температурных интервалах, и ее зависимость от состава оксидных расплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Энергия активации электропроводности для системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. %	Температурный интервал, К	ΔE_{a} , кДж/моль
25 V_2O_3 - 75 B_2O_3	1277 – 1030	65
	1030 – 989	88
37,5 V_2O_3 - 62,5 B_2O_3	1277 - 1135	60
	1135 - 999	92
50 V_2O_3 - 50 B_2O_3	1277 – 1026	61
	1026 – 946	101
56,5 V_2O_3 - 43,5 B_2O_3	1277 – 1026	56
	1044 – 921	94
66,7 V_2O_3 - 33,3 B_2O_3	1277 – 954	60
81,5 V_2O_3 - 18,5 B_2O_3	1243 – 1008	25
	1008 – 898	58

Энергия активации электропроводности как для высокотемпературных, так и для низкотемпературных участков зависит от состава довольно сложным образом и с диаграммой состояния системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ практически не коррелирует.

На рис. 2 представлено влияние состава расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ на их электропроводность. Видно, что с уменьшением содержания V_2O_3 значения σ закономерно уменьшаются. Это связано с тем, что добавляемый к V_2O_3 оксид бора обладает очень низкой электропроводностью.

Таким образом, можно сделать вывод, что электропроводность расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, зависит от их состава и от температуры эксперимента: увеличение концентрации оксида висмута и повышение температуры приводит к увеличению электропроводности исследуемых образцов.

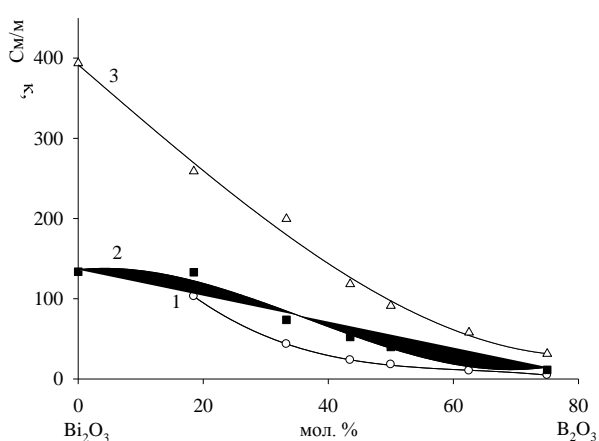


Рис. 2 – Влияние состава расплавов $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ на электропроводность; T , К: 1 – 1000, 2 – 1100, 3 – 1277