
ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-CdO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$

© 2023 г. Н. С. Лозинский^{1, *}, Я. А. Мороз¹, А. Н. Лопанов²

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия

²Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

*e-mail: lozinsky58@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса изучены физико-химические процессы, протекающие в стеклах системы $PbO-CdO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ после высокотемпературного контакта с оксидами различных металлов: CuO , NiO , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 и WO_3 , а также электрическое сопротивление полученных стекол. Установлено, что эти свойства определяются кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами оксидов и стекла, напрямую зависящими от содержания иона O^{2-} в каждой конкретной их композиции.

Ключевые слова: свинцовоборосиликатные стекла, оксиды металлов, фазовый состав, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и электрические свойства

DOI: 10.31857/S013266512260025X, EDN: NQPXDD

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоборосиликатные стекла обладают уникальными физико-химическим свойствам: низкими температурами плавления и вязкостями их расплавов, высокими плотностями, стойкостью к кристаллизации, необходимыми электрофизическими характеристиками, высокими коэффициентами ослабления гамма-излучения и т.д. Благодаря этому они широко используются при изготовлении оптических линз, радиозащитных экранов, фармацевтических изделий, оптических волокон, эмалей, ситаллов, припаячных и герметизирующих составов, смешанных оксидных диэлектриков и толстопленочных резисторов. Они незаменимы в производстве лазеров, носителей для центров флуоресценции в оптических устройствах, оптических усилителей и датчиков температуры, а также в технологиях иммобилизации отработанных ядерных отходов [1–6]. Анализ публикаций последних лет убедительно доказывает, что дальнейшее расширение областей практического применения алюмоборосиликатных стекол связано с получением их модифицированных производных [7–13]. Рентгеновскими и спектроскопическими методами анализа, ядерным магнитным и электронным парамагнитным резонансами и электрофизическими измерениями установлено, что добавление оксидов переходных металлов приводит к деполимеризации алюмоборосиликатного каркаса матрицы стекла, с образованием разнообразных базовых структур

ных единиц и изменению активности иона O^{2-} . Именно изменением активности последнего объясняют химические свойства и проводимость таких стекол [14–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза стекла С-2 системы $PbO-CdO-SiO_2-V_2O_3-Al_2O_3$ состава: мас. %: 60 PbO , 5 CdO , 20 SiO_2 , 10 V_2O_3 , 5 Al_2O_3 (или мол. %: 32.3 PbO , 4.7 CdO , 39.9 SiO_2 , 17.2 V_2O_3 , 5.9 Al_2O_3) использовали оксид свинца (PbO , “х. ч.”), оксид кремния (SiO_2 , “ч.”), борную кислоту (H_3BO_3 , “х. ч.”), оксид кадмия (CdO , “х. ч.”) и оксид алюминия (Al_2O_3 , “х. ч.”). Навески компонентов взвешивали с точностью 0.0001 г в соответствии с рассчитанным стехиометрическим соотношением, переносили в стеклянный стакан и перемешивали. Полученную шихту 5 раз просеивали через капроновое сито с размером ячейки 0.2–0.3 мм. Варку стекла проводили в алундовом тигле в печи при максимальной температуре 1350°C с изотермической выдержкой 0.5 ч. Расплав стекла выливали в холодную дистиллированную воду. Помол стекла производили на планетарной мельнице АС-3 с использованием в качестве мелющих тел халцедоновых шаров диаметром 6–10 мм. В барабаны мельницы загружали навеску стекла, дистиллированную воду и халцедоновые шары в пропорции 1 : 1 : 2, время помола составляло 3 ч. Пульпу фильтровали, промывали остаток и сушили при температуре 80–90°C в сушильном шкафу 48 ч. Для достижения однородности порошок просеивали через капроновое сито.

Плотность порошка стекла определяли пикнометрическим методом, ошибка определения 0.05%, удельную поверхность – на приборе ПСХ-2, ошибка измерения 1.5%.

Процедура подготовки образцов модифицированных стекол повторяла методику получения шихты для стекла С-2 за исключением режима термообработки, который моделировал режим вжигания резистивных рутениевых паст: цикл термообработки 1 ч, максимальная температура 850°C, выдержка 10 мин. Порошок стекла С-2 смешивали с оксидами CuO , NiO , Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 и WO_3 (все квалификации “х. ч.”) в количествах 0.5–10.0 мас. % для исследования удельного объемного (ρ_v) и удельного поверхностного (ρ_s) сопротивлений спеченных стекол, и в диапазоне 0.5–60.0 мас. % для исследования химического взаимодействия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 ($Cu K_\alpha$ -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Отнесение рефлексов на дифрактограмме было выполнено с использованием базы данных International Centre for Diffraction Data [ICDD]. Объемное удельное сопротивление спеченных стекол в интервале температур 20–300°C измеряли с помощью моста постоянного тока Р 4060 или методом вольтметра-амперметра. Регистрацию производили в режиме нагревания со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и охлаждения на отлитых дисках толщиной 4 мм с нанесенными на их поверхность графитовых электродов площадью 5 см^2 . Измерения ρ_s спеченных стекол производили по методике [18] на аналогичных образцах с использованием описанного выше оборудования в термостате при температуре 150°C, ошибка измерения 0.5%.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спеченных стекол записывали на радиоспектрометре РЭ-1310, работающем в трехсантиметровом диапазоне. Масса образцов во всех опытах была одинаковой, а их спектры ЭПР нормированы по амплитуде стандарта – дифенилпикрилгидразила, который вместе с исследуемым объектом помещался в резонатор спектрометра. Фактор спектроскопического расщепления парамагнитных центров найден по методикам [19].

Инфракрасные спектры пропускания стекол записывали на двулучевом спектрометре UR-20 в спектральном диапазоне $2000-400 \text{ см}^{-1}$. Предварительно высушенные над P_2O_5 тонкодисперсные образцы растирали со спектрально чистым KBr , в соотно-

Таблица 1. Орбитальная электроотрицательность Малликена (χ_M) [21], коэффициент кислотности (K_K) и коэффициент степени связности кремнекислородного каркаса (f_{Si}) [22] стекол

Стекло	Введено модификатора, мас. %	$\chi_M, \pm 0.01$	$K_K, \pm 0.01$	$f_{Si}, \pm 0.01$
C-2	—	6.25	1.71	0.38
C-2, модифицированное CuO	3	6.24	1.52	0.36
	5	6.23	1.41	0.35
	10	6.22	1.17	0.32
C-2, модифицированное Nb ₂ O ₅	3	6.25	1.75	0.35
	5	6.26	1.77	0.34
	10	6.27	1.84	0.30

шении 1 : 100 и прессовали с помощью гидравлического пресса для получения прозрачных однородных дисков. Абсолютная погрешность измерений при 400 см^{-1} составляет $\pm 4 \text{ см}^{-1}$, а при 700 см^{-1} составляет $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета кислотно-основных свойств исходного стекла системы PbO–CdO–SiO₂–B₂O₃–Al₂O₃ и его модифицированных CuO и Nb₂O₅ производных и исследования некоторых физико-химических свойств этих и других образцов приведены в табл. 1 и 2. Известно порядка 20 шкал для оценки кислотно-основных свойств оксидов и стекол [20]. Нами выбрано три из них – это орбитальная электроотрицательность (ОЭО) Малликена (χ_M) [21], коэффициент кислотности (K_K) и коэффициент степени связности кремнекислородного каркаса (f_{Si}) стекол [22], поскольку перечисленные шкалы наиболее часто используются, как в научных кругах, так и в технологии стекла и ситаллов. Кроме того, каждая из шкал имеет характерные преимущества: ОЭО позволяет сопоставлять кислотно-основные свойства материалов различной природы, например, оксидов и стекол; коэффициент кислотности K_K прост в расчете, поскольку определяется как отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований; от степени связности кремнекислородного каркаса f_{Si} зависит состояние структурного кислорода в силикатном стекле и его активность. Таким образом, данные, приведенные в табл. 1 показывают, что введение и накопление в составе стекла оксидов основного характера (пример с CuO) снижает кислотность материала (значения χ_M и K_K уменьшаются), тогда как введение оксида кислотного характера (пример с Nb₂O₅), наоборот, ее увеличивает (значения χ_M и K_K возрастают).

Стеклообразные образцы остаются рентгеноаморфными и прозрачными, когда оксиды растворяются в стекле C-2 (табл. 2). При этом по растворимости оксиды сильно различаются: самую низкую имеют оксиды никеля, что согласуется с данными [22], и вольфрама, а самую высокую – оксид меди. Растворимости остальных оксидов занимают промежуточное значение (табл. 2). В то же время, если добавку, например Nb₂O₅, вводить не в образец “стекло–оксид”, а в шихту C-2 и получить стекло по режиму его варки, то оксид будет растворяться до концентрации 10 мас. %, поскольку на рентгенограммах образцов отсутствуют рефлексы отражения каких-либо кристаллических фаз. Однако при повторной термообработке, в образцах, содержащих более 3 мас. % Nb₂O₅ протекает кристаллизация фазы со структурой пирохлора Pb_{1,5}Nb₂O_{6,5} (ICDD 01-072-1492) (рис. 1). Растворимость Nb₂O₅ в стеклах системы PbO–SiO₂–Al₂O₃ изучена в работе [23].

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства стекол с различным содержанием оксидов модификаторов

№№ п/п	Оксид	Содержание оксида, мас. %	Фазовый состав	d , кг/м ³ , ±0.007	Внешний вид и цвет образца	
1	CuO	0.5	Рентгеноаморфен	4.141	Прозрачный темно-зеленый	
		1.0	Рентгеноаморфен	3.761		
		3.0	Рентгеноаморфен	3.839		
		5.0	Рентгеноаморфен	4.299		
		10.0	Рентгеноаморфен	4.137		
		20.0	Рентгеноаморфен	—		
		25.0	CuO	—		Непрозрачный, коричневый
2	NiO	0.5	Рентгеноаморфен	5.493	Прозрачный, желтый	
		1.0	Рентгеноаморфен	5.620		
		3.0	NiO	5.142		Непрозрачный, зеленый
		5.0	NiO	3.575		
		10.0	NiO	3.380		
3	Al ₂ O ₃	0.5	PbAl ₂ Si ₂ O ₈	—	Непрозрачный, белый	
		5.0				
		10.0				
4	TiO ₂	0.5	Рентгеноаморфен	4.380	Прозрачный, желтый	
		1.0	Рентгеноаморфен	4.628		
		3.0	Рентгеноаморфен	4.770		
		5.0	Рентгеноаморфен	4.573		
		10.0	Рентгеноаморфен	4.652		
		20.0	TiO ₂ , α-кварц, PbTiO ₃	—		Непрозрачный, белый
5	Nb ₂ O ₅	0.5	Рентгеноаморфен	—	Прозрачный, желтый	
		1.0				
		3.0				
		5.0	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}	—	Непрозрачный, желтый	
		7.0				
		10.0				
		20.0				
		30.0	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5} , PbNb ₂ O ₆	—		
		40.0				
		45.0				
50.0	PbNb ₂ O ₆	—				
55.0	PbNb ₂ O ₆ , PbNb ₄ O ₁₁					
60.0	PbNb ₄ O ₁₁	—				
6	WO ₃	0.5	PbWO ₄	—	Непрозрачный, белый	
		10.0				
		30.0				
		40.0				PbWO ₄ , WO ₃

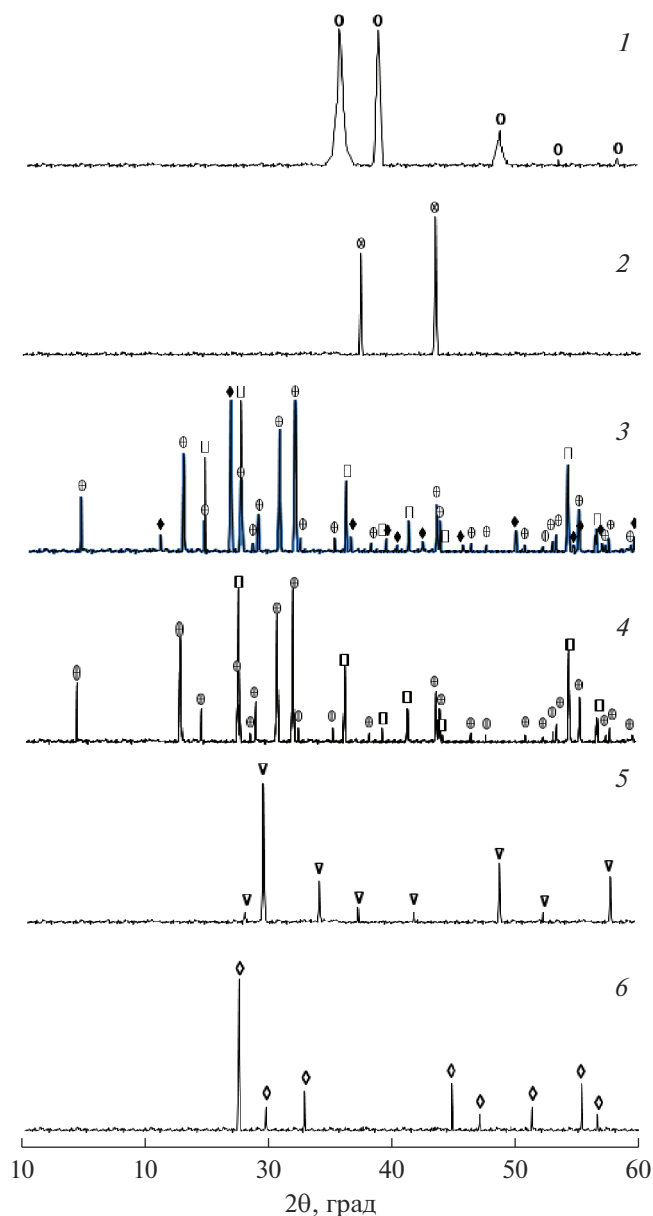


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава стекло С-2–оксид, прокаленных при 850°С, с содержанием оксидов в исходных образцах, мас. %: 1 – 25CuO; 2 – 5NiO; 3 – TiO₂; 4 – 15TiO₂ при повторной термообработке; 5 – 5Nb₂O₅; 6 – 15WO₃, где ○ – CuO; ⊗ – NiO; □ – TiO₂ (рутил); ◇ – PbTiO₃; ▽ – Pb_{1,5}Nb₂O_{6,6}; ⊕ – PbWO₄; ◆ – α-кварц.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР образцов, полученных в системе стекло С-2–CuO, из которых следует, что, во-первых, сигнал электронного парамагнитного резонанса несимметричный с малой аксиальной анизотропией: факторы спектроскопиче-

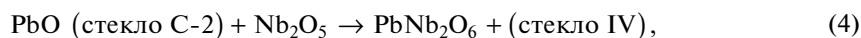
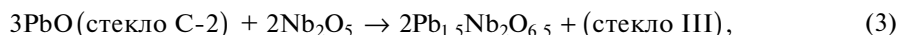
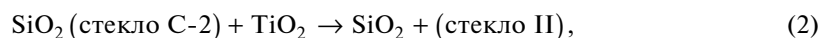
ского расщепления соответственно равны $g_{\perp} = 2.06 \pm 0.01$ и $g_{\parallel} = 2.34 \pm 0.01$, а, во-вторых, их амплитуда с увеличением содержания модификатора не растет, как следовало ожидать, а, наоборот, уменьшается (рис. 2). Такие спектры ЭПР характерны для ионов Cu^{2+} , координированных шестью анионами-лигандами O^{2-} , расположенными в октаэдре, вытянутом вдоль главной оси (тетрагонально искаженный октаэдр группы симметрии D_{4h}) за счет эффекта Яна–Теллера. На основании соотношения $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ для полученных значений g-фактора можно заключить, что основное состояние неспаренного электрона ионов Cu^{2+} в стеклах – ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ – орбиталь). Полученные результаты согласуются с литературными данными [19, 24–27]. Следовательно, в модифицированных образцах протекает процесс восстановления иона Cu^{2+} . Поскольку, как известно, что восстановление ионов Cu^{2+} прогрессирует с увеличением основности используемого стекла [24], а в системе стекло С-2–CuO модификатор приводит к ее росту (табл. 2), то этот процесс благоприятствует восстановлению иона Cu^{2+} . Кроме того, зеленый цвет стекол, модифицированных CuO, традиционно объясняли совместным присутствием в них ионов Cu^+ и Cu^{2+} [28]. Таким образом, при термообработке образцов системы стекло С-2–CuO ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ и тем интенсивней, чем больше модификатора в них вводилось. При дальнейшем увеличении содержания модификатора более 20% в системе стекло С-2–CuO образцы после термообработки становятся коричневыми и не прозрачными (табл. 2).

По данным РФА потеря прозрачности спеченных стекол при высокотемпературном контакте стекла С-2 с оксидами CuO, NiO, Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 и WO_3 в соответствующих концентрационных областях их введения в исходные образцы (рис. 1, табл. 2) обусловлена появлением в их массе кристаллических фаз: CuO (ICDD 00-048-1548), NiO (ICDD 99-206-7736); Al_2O_3 (ICDD 00-046-1212) и $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICDD 00-025-0428); TiO_2 (ICDD 00-021-1276), α -кварца (ICDD 00-037-1045) или PbTiO_3 (ICDD 00-048-0105); $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ (ICDD 01-072-1492), PbNb_2O_6 (ICDD 00-029-0780), $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$ (ICDD 00-025-0442) и Nb_2O_5 (ICDD 00-037-1468); PbWO_4 (ICDD 00-019-0708) и WO_3 (ICDD 99-203-8957).

При высокотемпературном контакте с оксидами кислотного характера (Nb_2O_5 и WO_3) вначале протекает процесс их растворения в стекле С-2. Дальнейшее увеличение содержания этих оксидов приводит к кристаллизации солей свинца и образованию более кислой по составу матрицы стекла за счет частичного связывания ионов Pb^{2+} [12].

Образцы стекло С-2– TiO_2 чувствительны к режиму термической обработки. Как следствие их фазовый состав может быть представлен фазами TiO_2 , PbTiO_3 и α -кварца (рис. 1, табл. 2). Подобным образом TiO_2 взаимодействует со стеклами других составов [29]. По-видимому, это связано со способностями TiO_2 и PbTiO_3 как взаимодействовать с PbO стекол, так и растворяться в их расплавах, а также замещать ионы Si^{4+} ионами Ti^{4+} в кремнекислородном каркасе стекла [30]. Последнее также характерно и для стекла С-2, поскольку в образцах системы стекло С-2– PbTiO_3 после термообработки обнаружена фаза TiO_2 (рис. 1, табл. 2).

Таким образом, химическое взаимодействие, протекающее в образцах стекла С-2 после высокотемпературного контакта с оксидами, можно представить схемами (1–7):



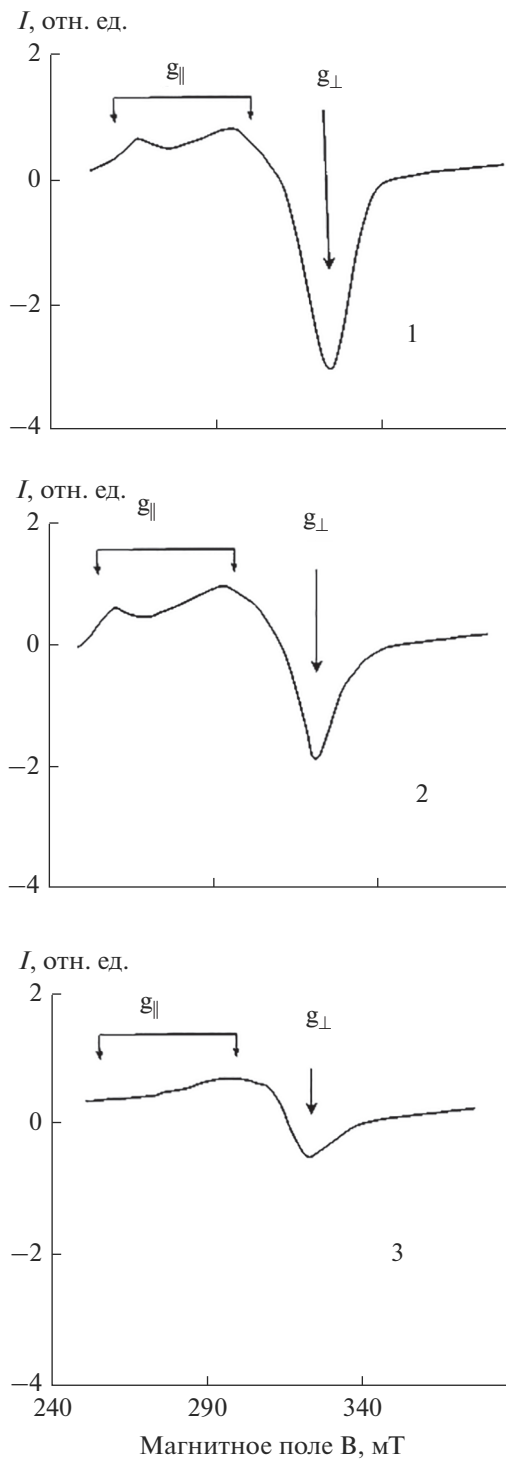
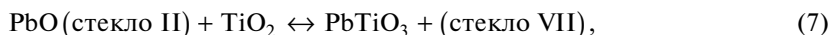


Рис. 2. Изменение сигнала ЭПР иона Cu^{2+} в матрице стекла С-2 от содержания модификатора в образцах системы стекло С-2– CuO , мас. %: 1 – 0.5; 2 – 3.0; 3 – 10.0, $g_{\perp} = 2.06$ и $g_{\parallel} = 2.34$.

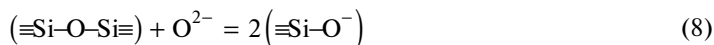


и при повторной термообработке:



где стекла I–VII отличаются друг от друга по содержанию PbO и количеству растворенного оксида, конкретного для соответствующей схемы. Можно утверждать, что рассмотренные процессы подчиняются закономерностям кислотно-основного взаимодействия, в котором более сильные кислоты (например, оксиды Nb_2O_5 и WO_3) взаимодействуют со стеклом C-2, являющимся по отношению к ним основанием, с образованием соответствующих ($\text{Pb}_{1,5}\text{Nb}_2\text{O}_{6,5}$ и PbWO_4) солей (табл. 3) [13]. В табл. 3 показано изменение кислотно-основных свойств оксидов в шкалах ОЭО, изменения энергии Гиббса [31, 32] и энергии связи металл–кислород [20, 33]. Характер химического взаимодействия в системе стекло C-2 – оксид металла определяется их кислотно-основными свойствами. Информативным показателем для определения наличия такого взаимодействия может быть орбитальная электроотрицательность (ОЭО) Малликена (χ_M) [21]. Сопоставление параметра χ_M стекла C-2, равного 6.25, и соответствующего оксида показывает, что если у оксида значение χ_M меньше, чем у стекла, взаимодействие между ними не происходит. Если у оксида значение χ_M больше, чем у стекла C-2, то они взаимодействуют. При близких и равных значениях этого параметра для стекла C-2 и оксида (например, TiO_2), взаимодействие имеет более сложный характер. Оксид TiO_2 , характеризующийся сопоставимым со стеклом C-2 кислотно-основными свойствами, за один цикл термообработки не успевает образовать соль (PbTiO_3), но ионы Ti^{4+} вытесняют ионы Si^{4+} из каркаса стекла с кристаллизацией α -кварца [30]. Оксид Al_2O_3 , являясь основанием по отношению к стеклу C-2, вступает с ним во взаимодействие с образованием $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ несмотря на то, что Al_2O_3 является модификатором, предотвращающим кристаллизацию свинцовоборосиликатных стекол, что согласуется с результатами работы [34].

Наличие иона O^{2-} в свинцовоборосиликатных стеклах является установленным фактом. При этом он выступает важным компонентом, а не предполагаемой или “случайной” единицей, связанной с дефектами стекла или расплава. Более того, это термодинамически важный компонент бинарных расплавов (стекол и кристаллических веществ) [5, 35]. Реакции конденсации или диссоциации силикат-анионов могут быть выражены следующими схемами [36]:



или



где **BO** представляет собой “мостиковый” кислород ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, т.е. кислород, связанный с двумя атомами кремния), **NBO⁻** представляет собой “не мостиковый” кислород ($\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}$, т.е. кислород, связанный с одним атомом кремния и свинцом), и O^{2-} представляет собой “свободный оксид” ($\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$, т.е. кислород, не связанный с кремнием).

Взаимодействие B_2O_3 (кислоты) с PbO из стекла (основанием) описывают схемы 11–12 [37]:

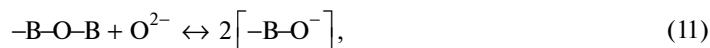
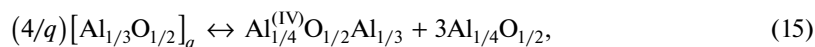
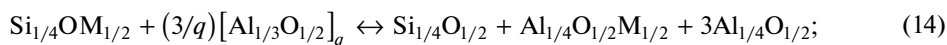


Таблица 3. Кислотно-основные свойства и энергия Гиббса [32, 33] и энергия связи металл–кислород в соединениях [34, 35]

Химическая формула	χ_M , эВ, ± 0.01	$-G_{298}^\circ$, кДж/моль, ± 0.1	Энергия связи, $-U_o$, кДж/моль, ± 0.1
Cu ₂ O	5.50	150.5	3016.9
CuO	6.01	129.4	4008.7
NiO	6.00	211.6	4044.5
α -Al ₂ O ₃	5.82	1582.0	15718.2
TiO ₂	6.25	943.9	12106.2
Nb ₂ O ₅	6.53	1764.1	206478.1
α -WO ₃	6.72	763.9	12975.9
PbWO ₄	6.44	1021.6	91409.7
Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}	6.33	220.2	51582.0
PbNb ₂ O ₆	6.38	94.9	24075.6
PbNb ₄ O ₁₁	6.45	158.2	44724.4
PbTiO ₃	6.09	1061.8	15751.1
α -SiO ₂	6.61	856.7	15147.0
PbAl ₂ Si ₂ O ₈	6.20	469.0	44092.0
PbO	5.88	188.2	3567.2
B ₂ O ₃	6.18	1194.3	18254.4

Основные реакции, связанные с переходом алюминия из октаэдрической в тетраэдрическую координацию представлены на схемах 13–15 [38]:



где M – катионы двухвалентных металлов.

Поскольку механизм взаимодействия (схемы 1–7) описывается обобщенной схемой (16):



а кислотность расплава оценивается концентрацией (активностью) ионов O^{2-} (или значением ее логарифмического показателя $pO = -\lg[O^{2-}]$), то выбранные оксиды являются либо донорами (например, CuO), либо акцепторами (Nb₂O₅ и WO₃) ионов O^{2-} , что зависит от силы их кислотно-основных свойств (табл. 3) [13]. При этом чем больше активность ионов кислорода, тем выше основность стекла [39, с. 250–254].

Стекло С-2 следует рассматривать как специфическое основание, вступающее в кислотно-основное взаимодействие с кислотными оксидами TiO₂, Nb₂O₅ и WO₃ (табл. 1, 3), при которых образуются продукты, характерные для систем PbO–TiO₂ (Nb₂O₅, WO₃) и в аналогичных концентрационных интервалах соответствующих диаграмм и в системах со стеклами другого состава [40–50]. Специфичность состоит в том, что стекло С-2, являясь источником PbO, частично растворяет модификаторы, изменяя свою структуру. Степень и характер таких изменений тем существеннее, чем более близки кислотности соответствующего оксида и SiO₂, а также размеры иона металла оксида и Si⁴⁺.

Таблица 4. Положение полос в ИК-спектрах стекол и их отнесение

Положение полос пропускания, см^{-1} , ± 4	Отнесение	Ссылки на литературу
400–600	Колебание Pb в [Pb–O], δ [Si–O–Si(Al)], ν_{as} [NbO ₆]; “изолированные” октаэдры [AlO ₆]; ν [Al–O–Si] или ν [Al–O–Al], ν [Si–O]; ν [Al–O] в [AlO ₆]; ν [Pb–O] в [PbO ₄]; δ [O–Si–O]/ δ [Si–O–Si]; “конденсированные” октаэдры [AlO ₆]	[51–66]
567–778	ν [Si–O–Si], ν [O–Si(Al)–O], ν [Al–O–Si], δ [B–O] в боратной сети, ν [PbO ₄], ν [AlO ₆], ν [Nb–O] в [NbO ₆], δ_{as} [Si–O–Pb], ν [Al–O], δ [SiO ⁻]	[53, 54, 60, 64, 67–74]
600–800	δ [B–O–B]; колебания ν [Si–O–B] и ν [Si–O–M] (M=Al, Nb), ν (Nb–O–Nb), ν [Nb–O] в слабо искаженных [NbO ₆], наложенные друг на друга ν_{s} [Si(Al)–O–Si], ν_{as} [B–O–B], δ [B–O] в [BO ₃], ν [Al–O] в [AlO ₄], δ [B–O–B] в [BO ₃]; ν_{as} [Al–O–Al] в [AlO ₆]; “изолированные” тетраэдры [AlO ₄]; ν_{s} [B–O–B] в боратных группах; ν_{s} [Si–O–Si] в [SiO ₄], ν_{s} [BO] ν_{as} [BO] и ν [Si–O–Al]	[25, 52, 55, 56, 58, 60, 67, 75–77]
700–1200	Композит из двух силикатных цепочек и боратных фаз; “конденсированные” [AlO ₄]; комбинированные колебания ν [BO ₃] и ν [PbO ₄], δ [B–O–B] в [BO ₃] и [B ₃ O ₆] бороксольных кольцах; ν_{s} [B–O] в [BO ₄] три- (B ₃ O ₅ ⁻), тетра- (B ₈ O ₁₃ ²⁻), пентаборатных (B ₅ O ₈ ⁻) группах; ν [Nb–O] и ν [Nb–O–Nb] в [NbO ₆]; ν [SiO ₄]; ν [Nb=O] в сильно искаженных [NbO ₆]; δ [BO ₃ –O–BO ₄]; ν [Si–O ⁻]; ν_{s} [O–Si–O] ν [Pb–O] с немостиковым кислородом (NBO); не мостиковая ν_{as} [Si–O ⁻]; ν [B–O] в [BO ₄]; диборатная связь в цепи [B–O–B]; ν [Si–O–R] (R=Cd, Pb, B), ν_{as} [Si–O], ν [Si–O–Pb]	[25, 51–60, 68, 70, 74, 76–88]
1121–1797	ν_{as} [B–O] с немостиковыми ионами кислорода (NBO) в [BO ₃] в мета-, пиро- ортоборатных группах, ν_{as} [BO ₃], BO ₂ с NBO, ν [BO–] в [BO ₃]; δ [B–O] и [B–O] между [B ₃ O ₆] и [BO ₃]	[52, 56–60, 68–70, 72, 75, 77, 83, 89]

Участие ионов O²⁻ во взаимодействиях в матрице стекла С-2 подтверждают данные инфракрасной спектроскопии. В ИК-спектре пропускания этого стекла присутствуют четыре основные области, расположенные в диапазонах, см^{-1} : 407–554, 567–778, 791–1187 и 1213–1797 с центрами, см^{-1} : 467, 615, 697, 1035, 1063, 1103, 1323, 1380, 1479, 1609 и 1732 (рис. 3, отнесение полос пропускания приведено в табл. 4) [50–89]. Полученный спектр аналогичен с приведенными в литературе спектрами свинцовоалюмоборосиликатных стекол. В сетке стекла С-2 бор присутствует как в составе групп BO₃, так и BO₄, а алюминий – только в группе AlO₆ [6, 50–89].

ИК-спектры образцов модифицированного стекла С-2 проявляют характерные особенности, которые выражаются в следующем (рис. 3, табл. 4). Оксид кислотного характера Nb₂O₅ вызывает смещение полос с центрами, см^{-1} : 615, 1035, 1063 и 1380, в ИК-спектре исходного стекла С-2, в области с центрами, см^{-1} : 708, 1045, 1085 и 1345, появление полосы 515 см^{-1} и исчезновению полосы 1479 см^{-1} . Появление полосы с центром 515 см^{-1} обусловлено колебанием связи Al–O в AlO₄ [66] в результате протекания процесса: AlO₆ ↔ AlO₄ + 2NBO [90]. Валентные колебания связи Nb–O в октаэдрах NbO₆ приводят к появлению полосы с центром 708 см^{-1} [54]. Полоса с центром 1045 см^{-1} является результатом наложения колебаний связей Si–O–Si и Si–O–Pb [70]. Полоса с центром 1085 см^{-1} свидетельствует о росте степени полимеризации тетраэдров SiO₄ [79]. Полоса с центром при 1350 см^{-1} отвечает колебаниям в группах [BO₃]

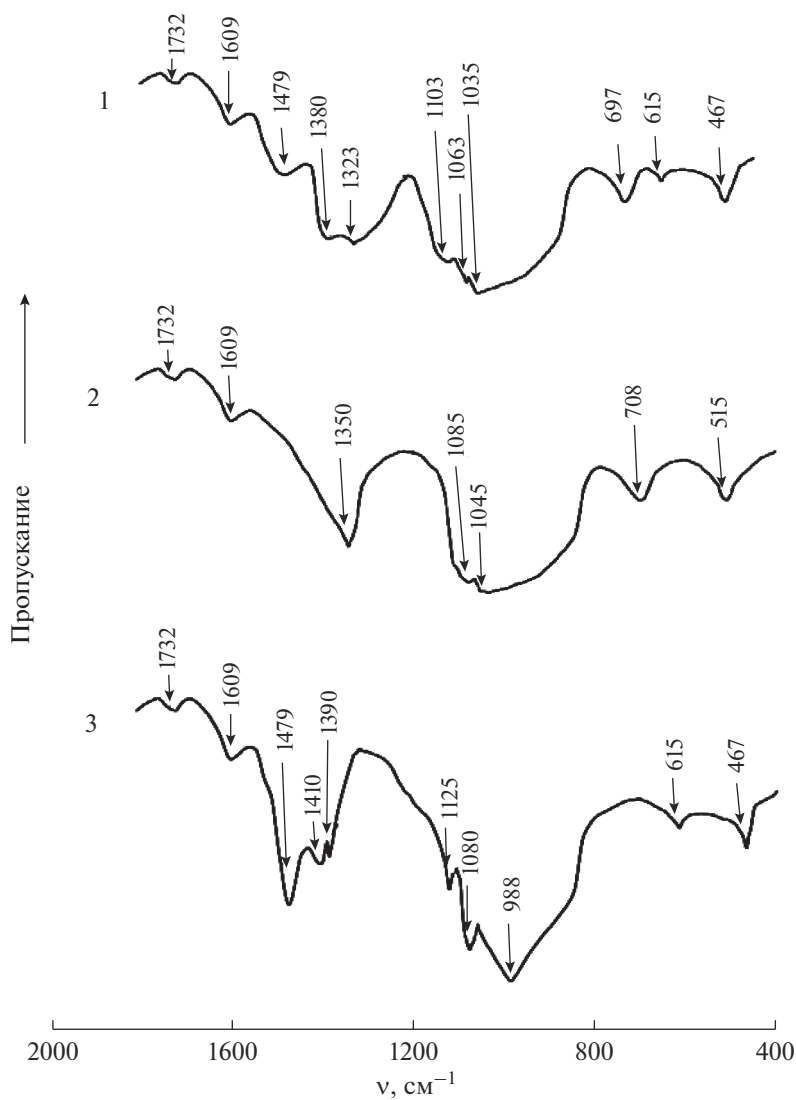


Рис. 3. ИК-спектры образцов: 1 – не модифицированное стекло С-2; 2 – стекло С-2, модифицированное Nb_2O_5 ; 3 – стекло С-2, модифицированное CuO .

[64]. Исчезновение полос, см^{-1} : 615, 1063 и 1479 отражает исчезновение структурных групп $[\text{AlO}_6]$ [79], снижение степени полимеризации $[\text{SiO}_4]$ [79] и убыль некоторого количества групп $[\text{VO}_4]$ в результате протекания процесса: $[\text{VO}_4] \leftrightarrow [\text{VO}_3] + \text{NBO}$ [90].

Оксид основного характера CuO вызывает сдвиг полос с центрами, см^{-1} : 1035 – к 1080, 1063 – к 1125, 1323 – к 1390, а 1380 – к 1410, а также появление полосы с центром при 988 см^{-1} и усиление интенсивности полосы с центром при 1479 см^{-1} . Появление полосы 988 см^{-1} свидетельствует о колебаниях в группах $[\text{VO}_4]$ [64]. Полоса с центром

при 1080 см^{-1} отвечает симметричным валентным колебаниям Si–O–Si с внедрением атомов бора в структуру SiO_2 [66, 69]. Полосы с центрами при 1125 и 1410 см^{-1} отражают асимметричное валентное колебание связи B–O с тетраэдрическими группами $[\text{BO}_4]$ [12, 79] и колебания в самих группах $[\text{BO}_4]$ [25]. Исчезновение полос с центрами при 1035 и 1380 см^{-1} свидетельствует о деполимеризации связей B–O–B [51] и исчезновении группировок $[\text{BO}_3]$ в сети тетраэдрических структурных единиц, состоящих из боратов, таких как диборат, триборат, тетраборат и пентаборат, а также силикатных групп [68]. Усиление интенсивности полосы 1479 см^{-1} указывает на накопление группировок $[\text{BO}_4]$ [79].

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, введение оксидов основного характера вызывает накопление в стекле структур с не мостиковыми связями NBO (Si–O[−]) и групп $[\text{BO}_4]$, а оксидов кислотного характера – накопление в стекле структур с мостиковыми связями (BO) и групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{AlO}_4]$, что согласуется с данными, имеющимися в литературе [12, 30, 47, 50–89]. Перечисленные изменения в структуре стекла протекают благодаря непосредственному участию иона O^{2-} , активность которого и предопределяет их направление.

Кроме кислотно-основных, ион O^{2-} , по-видимому, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстанавливая Cu^{2+} до Cu^+ согласно схеме (17):



С этой точки зрения становится понятным, почему при увеличении содержания модификатора в образцах стекло C-2–CuO до термообработки растет степень восстановления меди в стеклах (рис. 3).

Модифицирование стекла C-2 вызывает изменение его объемного и поверхностного сопротивления (ρ_v и ρ_s). Величина этого изменения зависит от состава и содержания добавки, но характер повторяется – повышение сопротивления при малом содержании оксидных модификаторов и дальнейшее снижение при увеличении их концентрации (рис. 4, 5). Максимум наблюдается при введении в стекло C-2 более, мас. %: 7 CuO, 5 Nb₂O₅ и 5 WO₃. Аналогичный характер зависимости наблюдается при модифицировании этими оксидами стекол другого состава [5, 24, 31, 91–95]. Образование анортита или α -кварца, свидетельствующее о существенной перестройке кремнекислородного каркаса исходного стекла, при введении в стекло C-2 Al₂O₃ и TiO₂. Тем не менее, модифицирование не так существенно отражается на изменении его сопротивления при введении Al₂O₃ и приводит к его линейному росту при введении TiO₂. Оксид NiO монотонно увеличивает сопротивления модифицированных образцов (рис. 5) [8].

В литературе изменение электропроводности свинцовых стекол при введении в их состав CuO объясняют: изменением микроструктуры с образованием мостикового кислорода; увеличением энергии связи “модификатор–кислород”, вызванным катионом другого размера (Cu^{2+}) из-за его способности сильнее поляризовать кислород; участием атомов меди в переносе заряда за счет движения по своим собственным вакансиям; увеличением концентрации более подвижных ионов Cu^+ , наконец, электронным механизмом переноса при обмене электронами между ионами меди разной валентности [19, 28, 73], а оксидов кислотного характера – связывают с уменьшением: ширины запрещенной зоны, концентрации основных носителей заряда (Pb^{2+}) и уплотнением структуры стекла [96].

Традиционно роль носителей тока в силикатных и боросиликатных стеклах отводилась ионам одно- и двухвалентных металлов, входящих в основной состав стекла или являющихся составной частью примесных компонентов [28, 73]. Однако позже было показано, что в этих стеклах совершенно иные носители заряда: ионы кислорода и ио-

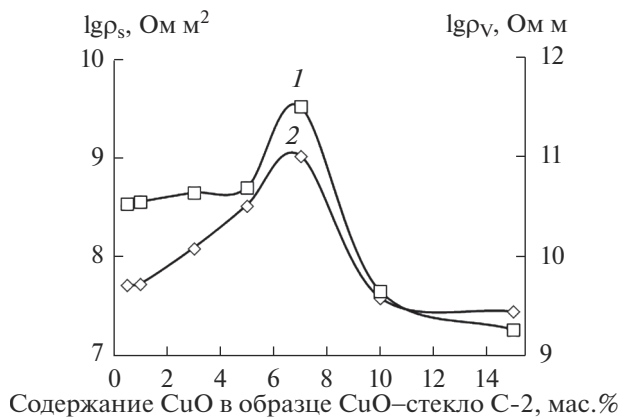


Рис. 4. Удельное объемное (1) и удельное поверхностное (2) сопротивление образцов стекла С-2, модифицированного CuO.

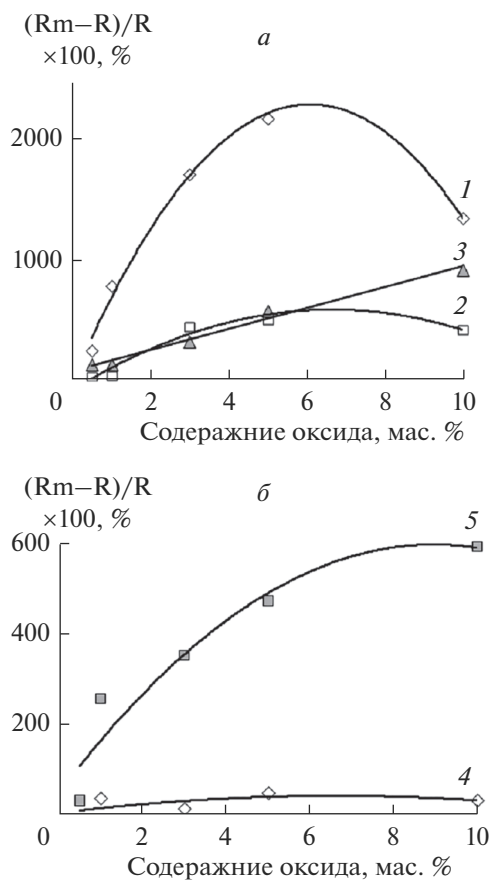


Рис. 5. Относительное изменение удельных поверхностного и объемного сопротивлений стекла С-2 при модифицировании добавками: а – WO_3 (1), Nb_2O_5 (2), TiO_2 (3); б – Al_2O_3 (4), NiO (5).

ны водорода [97, 98]. При этом протонная проводимость, измеренная во влажном аргоне при 400°C, составляла 4×10^{-8} Ом см⁻¹, а проводимость ионов кислорода — 7×10^{-8} Ом см⁻¹. Предполагается, что оба типа носителей заряда транспортируются по одним и тем же путям проводимости с использованием кислородных дефектов в структуре стекла [15].

Вероятно, носителями тока в рассматриваемых стеклах является не только ион O²⁻, однако концентрационное изменение характера зависимостей ρ_V и ρ_S находится в зависимости от его активности. При этом увеличение значений ρ_V и ρ_S в области малых концентраций оксидов основного характера обуславливается затратой ионов O²⁻ на деполимеризацию кремнекислородного каркаса с образованием структур с немостиковыми атомами кислорода. По мере накопления оксида модификатора создается избыток ионов O²⁻ приводящий к снижению сопротивления модифицированных стекол. В стеклах, модифицированных оксидами кислотного характера активность ионов O²⁻ изменяется аналогично, но по другой причине. В этом случае ионы O²⁻ связываются в структуры ближнего порядка, но на определенном этапе течения этого процесса появляется их избыток (табл. 2, рис. 5) [99, 100].

Кроме того, полная идентичность характера концентрационных зависимостей ρ_V и ρ_S свидетельствуют об идентичности носителей тока, а меньшие по абсолютному значению величины ρ_S в сопоставимых точках обусловлены, по-видимому, либо повышенной концентрацией носителей тока, либо наличием более эффективных цепей проводимости, либо одновременным действием перечисленных факторов (рис. 3, 4). Дополнительное воздействие на абсолютные значения обобщенной проводимости спеченных стекол оказывает образование кристаллических фаз в их объеме [92, 100].

Сравнение характеров изменения плотности и сопротивления стекол от содержания оксидов-модификаторов указывает на их полную аналогию (табл. 2, рис. 4, 5). Поскольку изменение концентрации ионы O²⁻ вызывает соответствующее изменение структуры модифицированных стекол, обусловленное, например, изменением координации атома бора, можно утверждать, что наличие и содержание ионов O²⁻ и в этом случае являются основной причиной наблюдаемого изменения плотности [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При высокотемпературном контакте стекол системы PbO—CdO—SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃ с оксидами различных металлов протекают процессы, результат которых предопределяется их кислотно-основными свойствами (например, χ_M): оксиды основного характера с χ_M меньше, чем у стекла C-2, равного 6.25, (CuO, NiO) выступают в роли донора, а оксиды кислотного характера с χ_M больше, чем у стекла C-2, (Nb₂O₅ и WO₃) — акцептора иона O²⁻. Чем сильнее различаются между собой оксиды и стекло C-2 по величине χ_M , тем при меньшей концентрации модификатора и без повторной термообработки образуется соль свинца соответствующего оксида. В расплавах стекол с оксидами активность иона O²⁻ снижается в ряду CuO < NiO < Al₂O₃ < TiO₂ < Nb₂O₅ < WO₃. Помимо кислотно-основных ион O²⁻, по-видимому, проявляет окислительно-восстановительные свойства, восстанавливая Cu²⁺ до Cu⁺. Эти процессы изменяют плотность и электрическое сопротивление стекла. Оксиды, у которых со стеклом кислотно-основные свойства сопоставимы, вступают в обменное взаимодействие с ионами Si⁴⁺, вытесняя их из кремнекислородного каркаса с образованием α -кварца (образцы с TiO₂) или анортита свинца (образцы с Al₂O₃). При повторной термообработке в образцах с TiO₂ образуется PbTiO₃. Плотность и сопротивления электрическому току таких спеченных стекол занимают промежуточные значения, между образцами, полученными

ми с применением оксидов кислотного и основного характера. Полученные результаты могут быть полезны при прогнозировании свойств модифицированных свинцово-боросиликатных стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е. Ф. Медведева; под ред. А.И. Христофорова и Е. П. Головина. М.: Мир, 2006. 288 с.
2. Минько Н.И., Бессмертный В.С., Калатоли В.В. Электрическая варка стекла: монография. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. 314 с.
3. Парамонова О.Л., Шардаков Н.Т. Отражательная способность оптических стекол во влажной атмосфере в среднем инфракрасном диапазоне спектра // Оптический журн. 2022. Т. 89. № 9. С. 30–35.
4. Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И. Люминисцентные свойства стекол на основе тетрабората лития, легированных Sm^{3+} и Gd^{3+} // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 421–427.
5. El-Damrawi G., Abd-El-Nour K., Ramadan R.M. Structural and dielectric studies on $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ glasses // Silicon. 2019. V. 11. P. 495–500.
6. Raheem M., Shareefuddin Ah.Md. EPR, optical, physical and structural studies of strontium aluminoborate glasses containing Cu^{2+} ions // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. № 3. Article ID. 209. 10 p.
7. Kuwik M., Pisarska J., Pisarski W. Influence of oxide glass modifiers on the structural and spectroscopic properties of phosphate glasses for visible and near-infrared photonic applications // Materials. 2020. V. 13. № 21. Article ID. 4746. 20 p.
8. Bruns S., Uesbeck T., Weil D., Möncke D., van Wüllen L., Durst K., de Ligny D. Influence of Al_2O_3 addition on structure and mechanical properties of borosilicate glasses // Front. Mater. 2020. V. 7. Article ID. 189. 14 p.
9. Fabian M., Gergely F., Osan J., Cendak T., Kesari S., Rao R. Structural investigation of borosilicate glasses containing lanthanide ions // Sci. Rep. 2020. V. 10. Article ID. 7835. 14 p.
10. Babu K.V., Rao A.S., Kumar K.N., Rao M.V. Spectral and luminescence properties of manganese doped sodium lead alumino borosilicate glass system // J. Aircr. Spacecr. Technol. 2019. V. 3. P. 248–255.
11. Babu M.R., Babu A.M., Moorthy L.R. Structural and optical properties of Nd^{3+} -doped lead borosilicate glasses for broadband laser amplification // Int. J. Appl. Eng. Res. 2018. V. 13, N 10. P. 7692–7700.
12. Singh G.P., Singh J., Kaur P., Kaur S., Arora D., Singh D.P. Covalent to ionic behaviour of cadmium doped $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // Curr. Smart Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 77–81.
13. Lozinskii N.S., Lopanov A.N., Moroz Ya.A. Compositions, physical and chemical properties, and compatibility of lead-boron-silicate glass with ruthenium(IV) oxide compounds // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 2. P. 154–165.
14. Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г., Свиридов С.И., Столяр С.В. Физико-химические свойства стекла в разрезе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 3. С. 291–299.
15. Karczewski J., Miruszewski T., Bochentyn B., Kusz B. Determination of ionic conductivity in the $\text{Bi}-\text{Si}-\text{O}$ and $\text{Pb}-\text{Si}-\text{O}$ glasses // Mater. Sci.-Pol. 2017. V. 35. № 4. P. 681–686.
16. Nesbitt H.W., Henderson G.S., Bancroft G.M., Sawyer R., Secco R.A. Bridging oxygen speciation and free oxygen (O^{2-}) in K-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and glass structure // Chem. Geol. 2017. V. 461. P. 13–22.
17. Kacem I.B., Gautron L., Coillot D., Neuville D.R. Structure and properties of lead silicate glasses and melts // Chem. Geol. 2017. V. 461. P. 104–114.
18. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла. М.: Стройиздат, 1970. 512 с.
19. Shaaban M.H. The a.c. conductivity of CuO -containing lead silicate glasses // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 1998. V. 9. P. 55–60.
20. Sirotkin R.O., Sirotkin O.S. Metallicity of chemical bonds and its role in their systematization and effect on the structure and properties of substances // Rus. J. Phys. Chem. A, Ser. B. 2020. V. 94. № 6. P. 1153–1158.
21. Годовиков А.А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука. СО, 1977. 156 с.
22. Анпен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
23. Cheng Ch.-T., Lin J.-T., Lin H.-Ch. Addition of Nb_2O_5 on the electrical properties of buried resistors in low-temperature cofired ceramics // J. Mater. Res. 2003. V. 18. № 5. P. 1211–1218.
24. Bäck L.G., Ali Sh., Karlsson S., Wondraczek L., Jonson Bo X-ray and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy studies of the Cu(I) and Cu(II) coordination environments in mixed alkali-lime-silicate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 3. № 6. Article ID. 100029. 7 p.

25. *Ahmed M.R., Shareefuddin M.* EPR, optical, physical and structural studies of strontium aluminoborate glasses containing Cu^{2+} ions // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. Article ID. 209. 10 p.
26. *Purnima M., Edukondalu A., Kumar K.S., Rahman S.* EPR and optical absorption studies of Cu^{2+} in boro-arsenate glasses // *Materials Research.* 2017. V. 20. № 1. P. 46–52.
27. Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения. Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы / Авторы: Никоноров Н.В., Стибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К. СПб: Университет ИТМО, 2020. 103 с.
28. *Ершов О.С., Димаков И.В., Маркова Т.П., Шульц М.М.* Влияние CuO на электропроводность свинцовосиликатных стекол // *Изв. АН СССР: Неорган. материалы.* 1972. Т. 8. № 10. С. 1830–1833.
29. *Doweidar H., El-Egili K., Ramadan R., Al-Zaibani M.* Structural units distribution, phase separation and properties of $\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 466. № 7. P. 37–44.
30. *Cheng Ch.-T., Lin J.-T., Hung Y.-Ch.* Addition of TiO_2 on the electrical properties of buried resistors in low-temperature cofired ceramics // *J. Mater. Res.* 2003. V. 18. № 9. P. 2235–2242.
31. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
32. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* / Под ред. А.И. Тугаринова Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
33. *Макаров В.Н.* Расчет постоянных Маделунга для оценки энергии ионной связи в кристаллах оксидов с кубической, тетрагональной и ромбической сингониями // *Известия ВУЗов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки.* 2020. № 4(56). С. 119–131.
34. *Adachi K., Kuno H.* Decomposition of ruthenium oxides in lead borosilicate glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 5. P. 1055–1064.
35. *Stebbins J.F.* “Free” oxide ions in silicate melts: thermodynamic considerations and probable effects of temperature // *Chem. Geol.* 2017. V. 461. № 20. P. 2–12.
36. *Nesbitt W., Bancroft G.M., Henderson G.S., Sawyer R., Secco R.A.* Direct and indirect evidence for free oxygen (O^{2-}) in MO-silicate glasses and melts ($M = \text{Mg, Ca, Pb}$) // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. № 11–12. P. 2566–2578.
37. *Karoor M.I., Froberg M.G.* Thermodynamic properties of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // *Can. Metall. Q.* 1973. V. 12. № 2. P. 137–146.
38. *Привень А.И.* Основы расчета концентрационно-температурно-временных зависимостей свойств оксидных стеклообразующих веществ в широкой области составов и температур. Дис. СПб., 2002. 563 с.
39. *Paul A.* Chemistry of glasses. N.Y.: Springer Science, Business Media, 2012. 294 p.
40. *Mirsaneh M., Hayden B.E., Miao S., Pokorny J., Perini S., Furman E., Lanagan M.T., Ubic R., Reaney I.M.* High throughput synthesis and characterization of the $\text{Pb}_n\text{Nb}_2\text{O}_{5+n}$ ($0.5 < n < 4.1$) system on a single chip // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 5. P. 2201–2209.
41. *Park H., Lee K.-S.* Reaction mechanism in the formation of PMN-PT-BT solid solution // *J. Korean Ceram. Soc.* 1994. V. 31. № 12. P. 1443–1448.
42. *Hrovat M., Maeder T., Jacq C., Holc J., Bernard J.* Subsolidus phase equilibria in the PbO-poor part of the $\text{TiO}_2\text{-PbO-SiO}_2$ system and its application in low-temperature thick-film dielectrics // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. № 12. P. 3210–3214.
43. *Hrovat M., Bernik S., Holc J., Padežnik T., Kosec M.* Subsolidus phase equilibria in the $\text{PbO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 2016–2018.
44. *Lecoq P.* Scintillation Detectors for Charged Particles and Photons / Fabjan, C., Schopper, H. (eds). Particle Physics Reference Library. V. 2: Detectors for Particles and Radiation. Cham: Springer. 2020. P. 45–88.
45. *Østergaard M.B., Bødker M.S., Smedskjaer M.M.* Structure dependence of Poisson’s ratio in cesium silicate and borate glasses // *Materials.* 2020. V. 13. Article ID 2837. 13 p.
46. *Guha J.P.* Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems. Part II. The ternary system $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ // *J. Mat. Sci.* 2001. V. 36. P. 5219–5226.
47. *Azaludin N.R.M., Sabri N.S.* Infrared spectroscopy of mixed glass former effect in borotellurite glasses: a review // *GADING J. Sci. Technol.* 2021. V. 4. № 1. P. 94–102.
48. *El-Damrawi G., Behairy A.* Structural role of cerium oxide in lead silicate glasses and glass ceramics // *J. Miner. Mater. Char. Eng.* 2018. V. 6. P. 438–447.
49. *Babu K.V., Cole S.* Spectroscopic properties of $\text{Na}_2\text{O-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses doped with TiO_2 // *Anveshana’s Int. J. Res. Eng. Appl. Sci.* 2017. V. 2. № 11. P. 239–246.
50. *Braga V.S., Garcia F.A.C., Dias J.A., Dias S.C.L.* Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 92. № 3. P. 851–855.
51. *Левуцкий И.А., Гайлевич С.А.* Влияние двухвалентных катионов на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2003. № 3. С. 111–116.
52. *Eremyashov V.E., Korinevskaya G.G., Aysin R.R., Nesmeyanov A.N.* Spectroscopic investigation of the influence of aluminum addition on characteristic features of alkali borosilicate glasses // *Bull. South. Ural State Univ. Ser. Chem.* 2015. V. 7. № 3. P.46–52.

53. Aleksandrov L., Milanova M., Jordanova R., Tomova R., Petrova P., Nedyalkov N. Structure and luminescent properties of Eu^{3+} doped glass in the system $\text{WO}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ // J. Chem. Technol. Metall. 2021. V. 56. № 1. P. 67–74.
54. Song Q., Liu X., Zhang H., Miao Y., Deng S., Zou X., Wei Q., Zhu X., Su C., Shao J. Preparation and characterization of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ transparent glass-ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 2017. V. 125. № 9. P. 705–709.
55. Tarte P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra // Spectrochim. Acta A Mol. Spectrosc. 1967. V. 23. № 7. P. 2127–2143.
56. Saddeek Y.B., Gaafar M.S., Bashier S.A. Structural influence of PbO by means of FTIR and acoustics on calcium aluminoborosilicate glass system // J. Non. Cryst. Solids. 2010. V. 356. P. 1089–1095.
57. Kaur N., Khanna A. Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2014. V. 404. P. 116–123.
58. Das S., Madheshiy A., Gautam S.S., Gautam C.R. Fabrication and optical characterizations of lead calcium titanate borosilicate glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2017. V. 478. P. 16–22.
59. Al-Nasrawy D.K.M. Microstructure properties of lead silicate glasses // Iraqi j. Appl. Phys. 2015. V. 13. № 28. P. 91–99.
60. Gautam C., Yadav A.K., Singh A.K. A review on infrared spectroscopy of borate glasses with effects of different additives // Ceramics. 2012. V. 2012. Article ID 428497. 17 p.
61. Hannora A.E. Synthesis of lead–borate glasses using high energy ball milling (attritor) // J. Non. Cryst. Solids. 2015. V. 429. P. 1–4.
62. King P.L., McMillan P.F., Moore, G.M. Infrared spectroscopy of silicate glasses with application to natural systems. In book: Molecules to Planets: Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry and Remote Sensing. Ed.: King P.L., Ramsey M.S., Swayze G.A. St. Catharines: Mineralogical Association of Canada, 2004. V. 33. Chapter 4. P. 93–133.
63. Meshram S.D., Rupnarayan R.V., Jagtap S.V., Mete V.G., Sangawar V.S. Synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles // Int. J. Chem. Phys. Sci. 2015. V. 4. P. 83–88.
64. Abdelghany A.M. Combined DFT, deconvolution analysis for structural investigation of copper – doped lead borate glasses // The Open Spectros. J. 2012. V. 6. P. 9–14.
65. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Апысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 3. С. 446–454.
66. Senvaitiene J., Smirnova J., Beganskiene A., Kareiva A. XRD and FTIR characterisation of lead oxide-based pigments and glazes // Acta Chim. Slov. 2007. V. 54. P. 185–193.
67. Дяденко М.В., Трусова Е.Е., Сидоревич А.Г. Боросиликатные стекла радиозащитного назначения // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 37–49.
68. Taylor W.R. Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.). 1990. V. 99. № 1. P. 99–117.
69. Ванина Е.А., Киселева А.Н., Голубева И.А. Исследование структурообразования пористых стекол на основе натриевоборосиликатной системы // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 3; URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=6407> (дата обращения: 01.11.2021).
70. Arora M., Vaccaro S., Sharma G., Singh D., Thind K.S., Singh D.P. Radiation effects on $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses by FTIR spectroscopy // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2009. V. 267. P. 817–820.
71. Alemi A.A., Sedghi H., Mirmohseni A.R., Golsanamlu V. Synthesis and characterization of cadmium doped lead–borate glasses // Bull. Mater. Sci. 2006. V. 29. № 1. P. 55–58.
72. Lilova V.D., Lilov E.I., Trifonova Y.N. Structural analysis of lead-borate composites containing Pb--MoO_4 nanocrystals // Bulg. Chem. Commun. 2021. V. 53. № 1. P. 61–65.
73. Abou-zeid Y.M. The Effect of Copper Oxide on the structural and some physical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ containing Pb_3O_4 glasses // Middle East j. Appl. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 1–7.
74. Abdel-Wahab F.A., El-Diasty F., Abdel-Baki M., Abdelmaksoud H. Variation of structure and optical material dispersion in lead borate glass containing multi valence chromium and germanium cations // Opt. Quantum Electron. 2021. V. 53. № 10. P. 564–585.
75. Silim H.A. Structure and properties of $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NaCl}$ glass system // Egypt. J. Sol. 2003. V. 26. № 1. P. 15–24.
76. Gautam C.R. Synthesis and optical properties of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--K}_2\text{CO}_3\text{--CaO--MgF}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ glasses // Bull. Mater. Sci. 2016. V. 39. № 3. P. 677–682.
77. Goma H.M., Elkatlawy S.M., El-Dosokey A.H. Effect of Niobium Oxide Incorporation on Optical Properties of Sodium Bismuth Borate Glasses // Int. J. Struct. Glass Adv. Mater. Res. 2019. V. 3. P. 79–86.

78. Singh J., Singh D., Singh S.P., Mudahar G.S., Thind K.S. Optical characterization of sodium borate glasses with different glass modifiers // Mater. Phys. Mech. 2014. V. 19. P. 9–15.
79. Бобкова Н.М., Апанович З.В., Гайлевиц С.А. Структурные особенности кальциевоборосиликатных стекол // Журн. прикл. спектр. 1987. Т. 47. № 1. С. 109–113.
80. Haghjoo H., Sangsefidi F.S., Salavati-Niasari M. Synthesis and characterization of Pb_2SiO_4 nanostructure: study of photo-catalytic behavior of reactive Red198 and reactive Orange16 dyes as pollutants // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 10. P. 8002–8009.
81. Liu H., Hahn S.H., Ren M., Thiruvillamalai M., Gross T.M., Du J., van Duin A.C.T., Kim S.H. Searching for correlations between vibrational spectral features and structural parameters of silicate glass network // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 6. P. 3575–3589.
82. He F., He Z., Xie J., Li Y. IR and Raman spectra properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ quaternary glass system // Am. J. Anal. Chem. 2014. V. 5. P. 1142–1150.
83. Doweidar H., El-Egili K., El-Damrawi G., Ramadan R.M. Sites distribution and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$ glasses // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2008. V. 49. № 5. P. 271–277.
84. Волокитин О.Г. Физико-химические закономерности получения силикатных расплавов в низкотемпературной плазме и материалов на их основе. Дис.—докт. техн. наук. Томск, 2015. 285 с.
85. MacDonald S.A., Schardt C.R., Masiello D.J., Simmons J.H. Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses // J. Non. Cryst. Solids. 2000. V. 275. P. 72–82.
86. Баграмян В.В., Саргсян А.А., Князян Н.Б., Казарян А.А., Григорян Т.В. Микроволновый синтез ортосиликата свинца // Хим. журн. Армении. 2021. Т. 74. № 3–4. С. 191–199.
87. Васильевич В.В., Гайшун В.Е., Коваленко Д.Л. Синтез и исследование силикатных золь–гель-покрытий для микро- и нанoeлектроники // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2014. Т. 12. № 2. С. 279–293.
88. Телеш Е.В., Достанко А.П., Гуревич О.В. Стехиометрия пленок диоксида кремния, полученных ионно-лучевым распылением // Журн. прикл. спектр. 2018. Т. 85. № 1. С. 76–81.
89. Azuraida A., Halimah M.K., Ishak M., Hasnimulyati L., Ahmad S.I. Gamma Ray shielding parameter of barium-boro-tellurite glass // Chalcogenide Lett. 2020. V. 17. № 4. P. 187–196.
90. Alderman O.L.G. The structure of vitreous binary oxides: silicate, germanate and plumbite networks. Thesis DPh. Coventry. University of Warwick, 2013. 255 p.
91. Takai Z.I., Kaundal R.S., Mustafa M.K., Asman S., Idris A., Shehu Y., Mohammad J., Idris M.G., Said M. Gamma Ray and FTIR studies in zinc doped lead borate glasses for radiation shielding application // J. Mater. Res. 2019. V. 22. № 1. P. 1–4.
92. Abouhaswa A.S., Rammah Y.S., Ibrahim S.E., El-Mallawany R. Optical and electrical properties of lead borate glasses // J. Electron. Mat. 2019. V. 48. P. 5624–5631.
93. Zhang Q., Luo J., Tang Q., Han D., Zhou Y., Du J. Nanocomposite dielectrics in $\text{PbO--BaO--Na}_2\text{O--Nb}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ system with high breakdown strength for high voltage capacitor applications // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. P. 8832–8835.
94. Rada M., Rada S., Culea E. Structural properties of the tungsten–lead–borate glasses before and after laser irradiation // J. Non-Crystal. Solids. 2011. V. 357. № 10. P. 2024–2028.
95. Ataalla M., Afffy A.S., Hassan M., Abdallah M., Milanova M., Aboul-Enein H.Y., Mohamed A. Tungsten-based glasses for photochromic, electrochromic, gas sensors, and related applications: A review // J. Non-Crystal. Solids. 2018. V. 491. № 1. P. 43–54.
96. Романенко Д.А., Михалкович Л.М., Мальцев В.Г., Гольцов Ю.И. Электрические свойства спеченных стекол тройных оксидных систем $\text{PbO--SiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$ (CrO_3 , WO_3 , MoO_3) // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 65. № 5. С. 1017–1020.
97. Нараев В.Н., Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев А.В. Протонная проводимость в силикатных стеклах // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2007. № 2. С. 33–37.
98. Арчегова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенов Р.С. Донорно-акцепторная проводимость в свинцово-силикатных стеклах // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 7. С. 15–20.
99. El-Damrawi G., Mansour E. Electrical properties of lead borosilicate glasses // Physica B. Condens. Matter. 2005. V. 364. № 1. P. 190–198.
100. Lima M.M.R.A., Monteiro R.C.C., Graça M.P.F., Ferreira da Silva M.G. Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass–alumina composites // J. Alloys Comp. 2012. V. 538. P. 66–72.