

На правах рукописи



Володин Всеволод Дмитриевич

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ
В СИСТЕМАХ $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ (M= Ca, Sr, Ba)**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук
Егорышева Анна Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Данилов Вячеслав Петрович
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук,
Демьянец Людмила Николаевна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН

Ведущая организация: **Санкт-Петербургский Государственный
Технологический институт (Технический
университет)**

Защита состоится 22 декабря 2010 г. в 15.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу:
119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН
по адресу: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

Автореферат разослан «___» _____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.021.01
кандидат химических наук



Генералова
Надежда Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск и разработка принципов направленного синтеза новых функциональных материалов, обладающих ценными для практических приложений свойствами, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди полифункциональных материалов занимают кристаллы и стекла на основе полупрозрачного оксида висмута. Благодаря высокой поляризуемости Bi^{3+} и наличию $6s^2$ неподеленной пары в системах с оксидом висмута могут реализовываться нецентросимметричные кристаллические структуры, характеризующиеся одновременным магнитным и электрическим упорядочением структур, пьезосегнетоэлектрическими, сцинтилляционными, фоторефрактивными и другими полезными свойствами. Недавнее открытие в кристалле BiV_3O_6 высоких нелинейно-оптических характеристик дало начало интенсивному поиску новых нелинейных кристаллов на основе полупрозрачного оксида висмута.

Стекла, содержащие Bi_2O_3 , отличаются высокими значениями плотности, показателя преломления, $\chi^{(3)}$, диэлектрической проницаемости, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, что делает их весьма перспективными для различных приложений нелинейной оптики. Висмутовые стекла уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров, а также отражающих окон. Потребностью промышленности в легкоплавких, полупроводниковых и защищающих от радиации стеклах, в свое время, был обусловлен значительный интерес к стеклам, содержащим PbO . Висмутовые стекла могут стать удачной заменой свинцовым благодаря более высокому показателю преломления, широкой области пропускания, низкой температуре плавления, отсутствию токсичности и т.д.

Необходимо отметить, что двойные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ изучены достаточно подробно, в отличие от многокомпонентных систем, которые ранее практически не изучались. Это определяет повышенный интерес к изучению этих систем как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения и объясняет выбор объектов настоящего исследования, рассматриваемых нами в кристаллическом, стеклообразном и нанодисперсном состояниях. Основой поиска новых материалов и направленного синтеза веществ с заданными свойствами является изучение характера фазовых равновесий в многокомпонентных системах и установление корреляционных зависимостей «состав-структура-свойство». Данный подход определял методологию проводимого исследования.

Цель работы состояла в исследовании стабильных равновесий, процессов стеклообразования и кристаллизации в системах $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), для решения задач направленного синтеза монокристаллов, стекол и стеклокристаллических композитных материалов на их основе.

Объектом исследования явились системы $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), выбор которых обусловлен наличием у ряда фаз в двойных граничных системах уникальных нелинейнооптических, пьезоэлектрических и др. свойств. Также известно, что боратные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования. Это позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить фазовые взаимоотношения в системах $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), выявить существование новых тройных соединений и определить характер их плавления;
- подобрать условия выращивания монокристаллов новых фаз в этих системах и охарактеризовать полученные образцы;
- установить границы областей стеклообразования в тройных системах, синтезировать стекла, в том числе с добавками Eu_2O_3 , исследовать их локальную структуру, основные физико-химические и спектроскопические свойства;
- определить условия синтеза тонкодисперсных композитных материалов на основе висмут-боратных стеклообразных матриц с кристаллическими фазами и изучить их свойства.

Научная новизна

1. Впервые изучены фазовые взаимоотношения в системах $CaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ и $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ и уточнены в системе $SrO-Bi_2O_3-B_2O_3$. Построены изотермические сечения диаграмм состояния систем при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в субсолидусной области. Впервые найдено пять соединений ($CaBi_2V_4O_{10}$, $SrBi_2V_4O_{10}$, $BaBi_2V_4O_{10}$, $Va_3BiV_3O_9$, $VaBiV_{11}O_{19}$) и подтверждено существование еще трех ($CaBiV_2O_7$, $SrBiV_2O_7$, $VaBiVO_4$). Определены составы, температуры и характер плавления этих соединений.

2. Структурно охарактеризована фаза $SrBi_2V_4O_{10}$. Обнаружен новый тип изолированного полиборатного аниона - $[V_4O_9]^{6-}$.

3. Подобраны условия роста и получены монокристаллические образцы нового нелинейно-оптического кристалла $VaBiVO_4$. Изучены оптические и колебательные спектры.

4. Синтезированы стекла на основе систем $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) в широких областях составов, определены физико-химические свойства стекол, исследована их локальная структура и оптические свойства (пропускание, показатель преломления), что позволило построить корреляционные зависимости «состав-структура-свойство».

5. На основе $BaO-Vi_2O_3-B_2O_3$ системы синтезированы стекла с добавками Eu_2O_3 . Исследовано влияния европия на их локальную структуру, физико-химические, оптические и спектрально-люминесцентные характеристики.

6. Методом кристаллизации ликвидированного стекла осуществлен синтез стеклокристаллических композитов на основе систем $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Синтезированы композиты, содержащие кристаллиты $\delta-Vi_2O_3$ с размерами ~ 7 нм, и изучены их электрофизические характеристики.

Практическая значимость.

Полученные экспериментальные данные важны для дальнейшего развития синтеза неорганических соединений и стекол, как научная основа эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками. Они дополняют существующий справочный материал по фазовым равновесиям и стеклообразованию в системах $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

Показано, что богатые висмутом стекла на основе систем $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) с показателем преломления, достигающим 2.4, могут найти применение в оптике видимого и ближнего ИК диапазона (0.5-3.8 мкм) как замена оптических керамик на основе ZnS (Иртран-2 и др.)

Синтезированы стекла, обладающие относительно высоким показателем преломления при низкой дисперсии, близкие по свойствам к лантановым сверхтяжелым кронам. Преимуществом висмутовых стекол является низкая себестоимость их синтеза по сравнению с лантановыми.

Полученные в работе висмут-барий-боратные стекла с добавками оксида европия по своим характеристикам являются перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования фазовых равновесий в системах $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$).
2. Структура $SrVi_2V_4O_{10}$.
3. Рост нелинейнооптических монокристаллов $BaViBO_4$.
4. Результаты изучения стеклообразования и свойств стекол в системах $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

5. Влияние Eu_2O_3 на физико-химические и люминесцентные свойства барий-висмут-боратных стекол.
6. Синтез стеклокристаллических нанокмполитов, содержащих $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Личный вклад автора.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в 2006-2010 годах. Автор модернизировал высокотемпературный микроскоп и ростовые установки, провел синтез образцов, их рентгенодифракционное и термографическое исследование, измерения их физико-химических свойств, а также обработал и совместно с научным руководителем и соавторами интерпретировал все полученные экспериментальные данные.

Апробация работы.

Результаты работы были доложены на научной сессии МИФИ (Москва, 2007), Международной конференции «Crystal materials-2007» (Харьков, 2007), VIII и IX Международных конференциях «Химия твердого тела и современные макро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008, 2009), V Международной конференции «Функциональные материалы» (Крым, 2009), II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2009), XIII Международной телекоммуникационной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», научная сессия НИЯУ-МИФИ (Москва, 2010), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010).

Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 15 работах, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста, иллюстрирована 76 рисунками и 28 таблицами. Список литературы содержит 199 ссылок. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

В обзоре литературы подробно проведен анализ имеющихся на момент начала работы данных о фазовых равновесиях, процессах стеклообразования

и кристаллизации в двойных граничных системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{MO-Vi}_2\text{O}_3$ и $\text{MO-B}_2\text{O}_3$, где $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, а также свойства существующих в них фаз как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях. Рассмотрено влияние состава на структуру и свойства стекол в данных системах. Показана фрагментарность имеющихся данных о тройных соединениях в системах $\text{MO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Приведены имеющиеся в литературе данные о стеклообразовании в этих тройных системах, а также о физико-химических, оптических и других свойствах стеклообразных фаз. Приведен краткий обзор методов синтеза и областей применения стеклокристаллических композитных материалов. Подробно рассмотрено явление кристаллизации боратных стекол.

Экспериментальная часть содержит описание основных используемых в работе методов синтеза и исследования.

Исходные вещества и условия синтеза

Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, полученных методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ для синтеза использовали: Vi_2O_3 (ОСЧ 13-3), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (хч), H_3BO_3 (хч). Твердофазный синтез осуществляли в платиновых тиглях на воздухе при ступенчатом повышении температуры до 680-750 °С в течение нескольких суток в зависимости от состава и экспериментально установленного времени достижения равновесия, с несколькими промежуточными перетираниями спеков. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Выращивание монокристаллов проводили из раствора в расплаве методами спонтанной кристаллизации и на затравку (TSSG). Синтез стеклообразных образцов проводили плавлением в закрытых платиновых тиглях при температурах 950-1100 °С с выдержкой в течение 40 мин. Для гомогенизации расплава с последующим его закаливанием (выливанием в стальную изложницу, или зажиманием капли между двумя массивными медными дисками). При синтезе стеклокристаллических образцов для регулирования фазового состава, размера и количества кристаллических частиц в матрице стекла изменяли два параметра – температуру и время отжига.

Методы исследования

Основными экспериментальными методами при исследовании фазовых равновесий являлись ДТА и РФА.

ДТА проводили на дериватографе МОМ-103 в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагревания 7-10 К/мин. Навеска образца составляла

0.5-1 г. РФА выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α излучения и монохроматора. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре STOE IPDS II на MoK_α излучении. Локальную структуру стекол изучали методами колебательной (ИК- и КР-) спектроскопии. ИК-спектры в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировали с помощью Фурье-спектрометра NICOLET NEXUS FT-IR. В области $400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с КВт. Изучение спектров КР стеклообразных образцов в диапазоне $30\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ осуществляли на спектрофотометре HORIBA Jobin Yvon Labram HR с охлаждаемым ПЗС детектором ($\lambda_{\text{возб}}=488\text{ нм}$, Ar-лазер).

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, показатели преломления определяли «методом пылинок» с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 (объектив 10^x , $A=0,4$), а также оценивали по величине коэффициента отражения. Спектральные зависимости отражения и поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40. Люминесценцию стекол, легированных европием, исследовали при возбуждении 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм), работающего в режиме модуляции добротности. Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали установку JEM-100В фирмы JEOL при увеличении, позволяющем судить о морфологических особенностях образцов в диапазоне 5-500 нм. Электрофизические измерения выполняли методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот $5.0 \div 5.0 \cdot 10^5$ Гц на приборе TESLA BM 570, в области температур $190 \div 430^\circ\text{C}$ в вакууме (~ 1 Па). Визуальные наблюдения процессов кристаллизации стекол с определением температуры ликвации проводили с помощью высокотемпературного микроскопа Zeiss МНО-2, оснащенного цифровой телекамерой с выводом на ЭВМ.

Экспериментальные результаты и обсуждение.

Фазовые равновесия в системах $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$)

Методом перекрещивающихся разрезов изучены фазовые взаимоотношения в системах $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области. Изотермические сечения диаграмм состояния систем при 600°C представлены на рис. 1-3. Показано существование пяти новых соединений ($\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$, $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$, $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$), а также подтвердили существование трех ранее известных (CaBiB_2O_7 , SrBiB_2O_7 , BaBiBO_4). Построены политермические сечения (рис. 1-3), позволившие определить характер плавления новых тройных соединений (табл. 1).

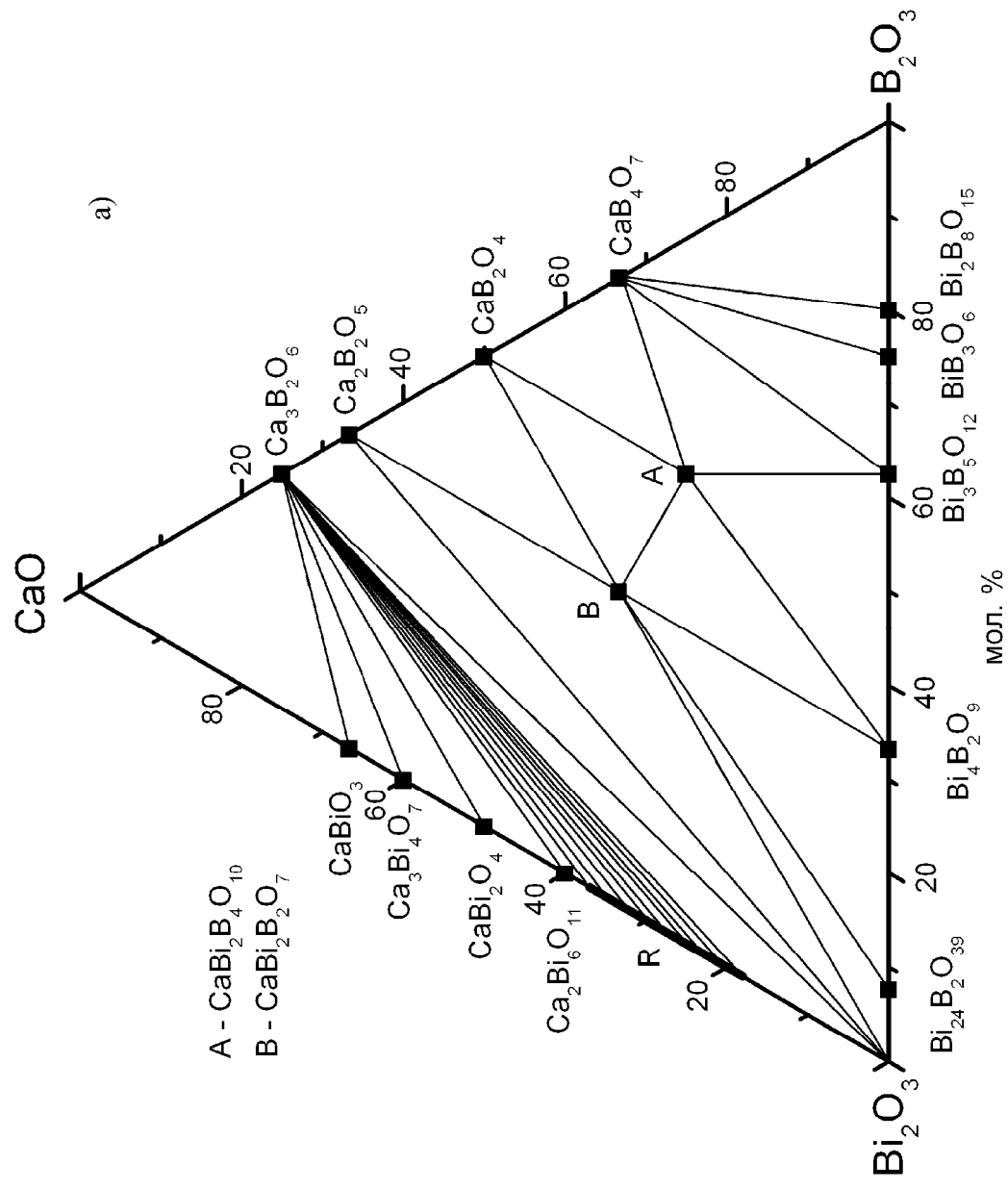
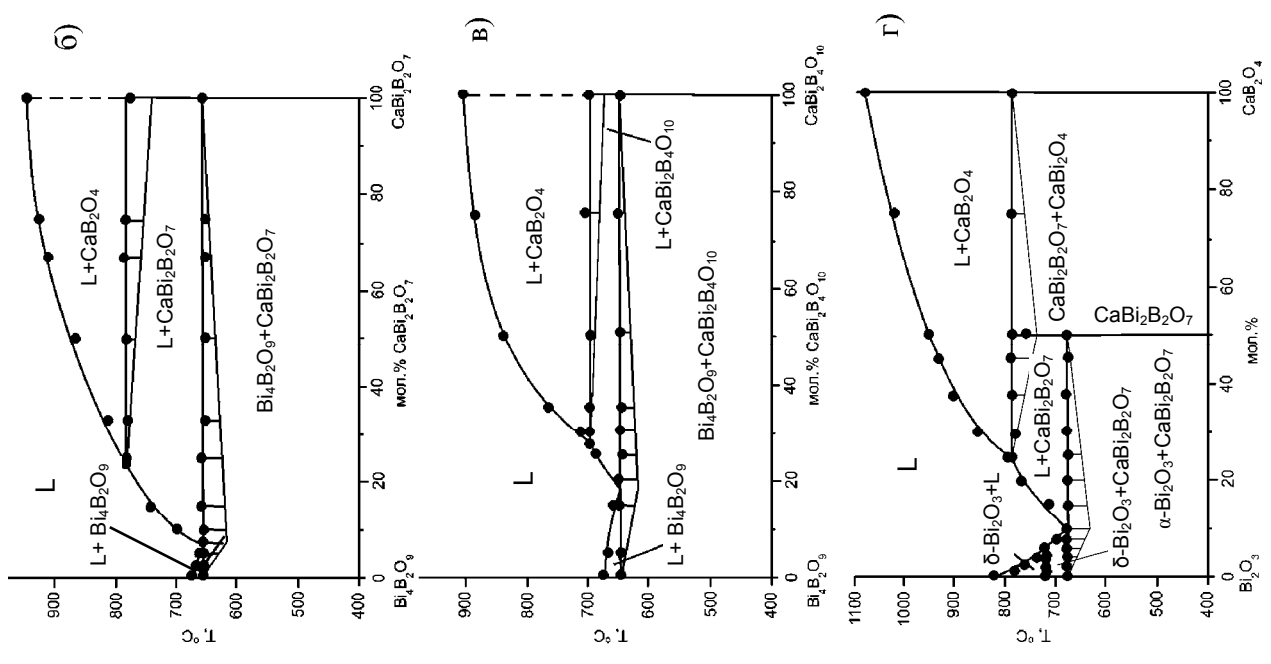


Рис. 1. Изотермическое сечение (а) и полигермические сечения (б, в) системы CaO-Bi₂O₃-B₂O₃.

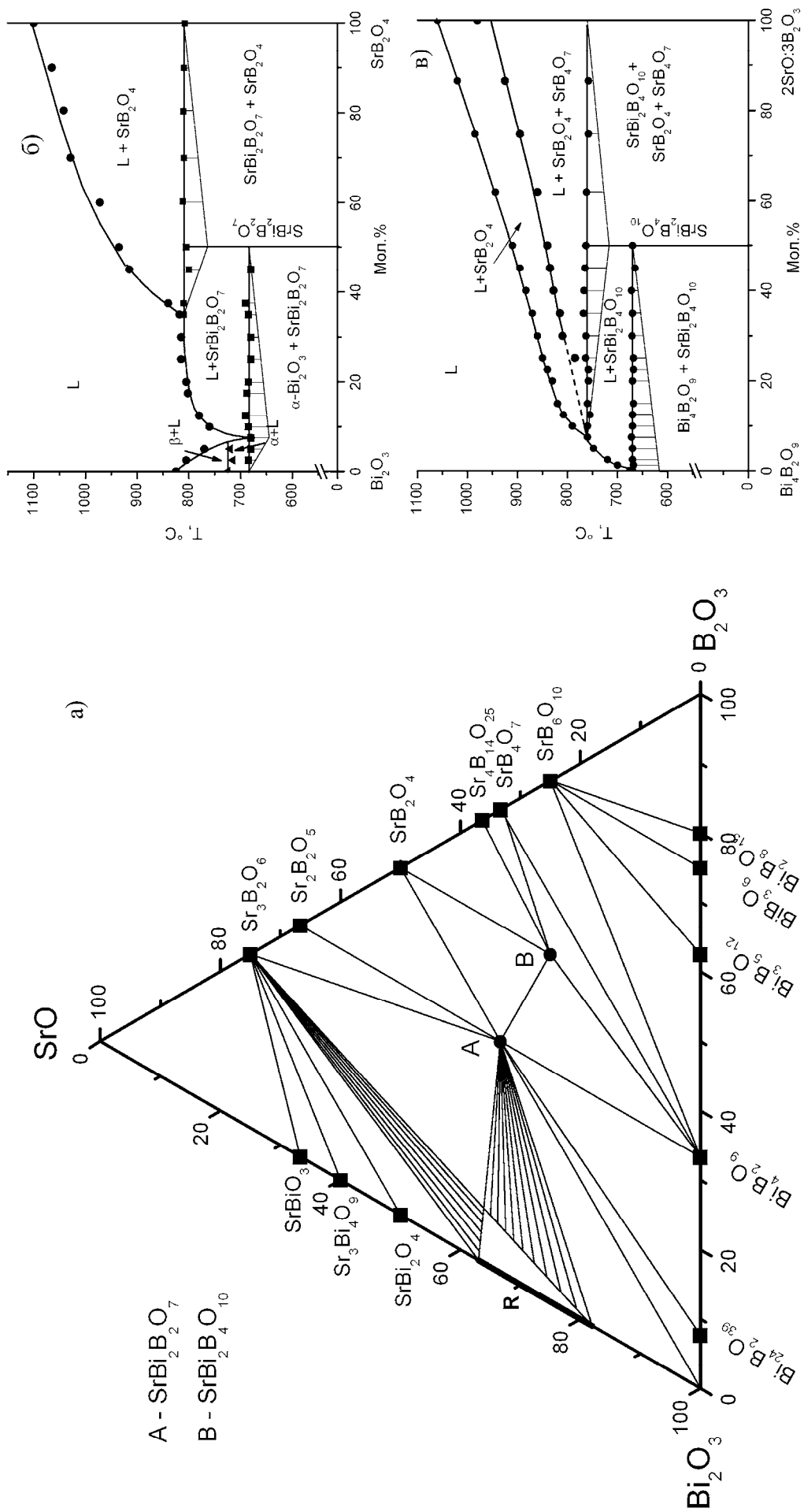


Рис. 2. Изотермическое сечение (а) и полигермические сечения (б, в) системы SrO-Bi₂O₃-B₂O₃

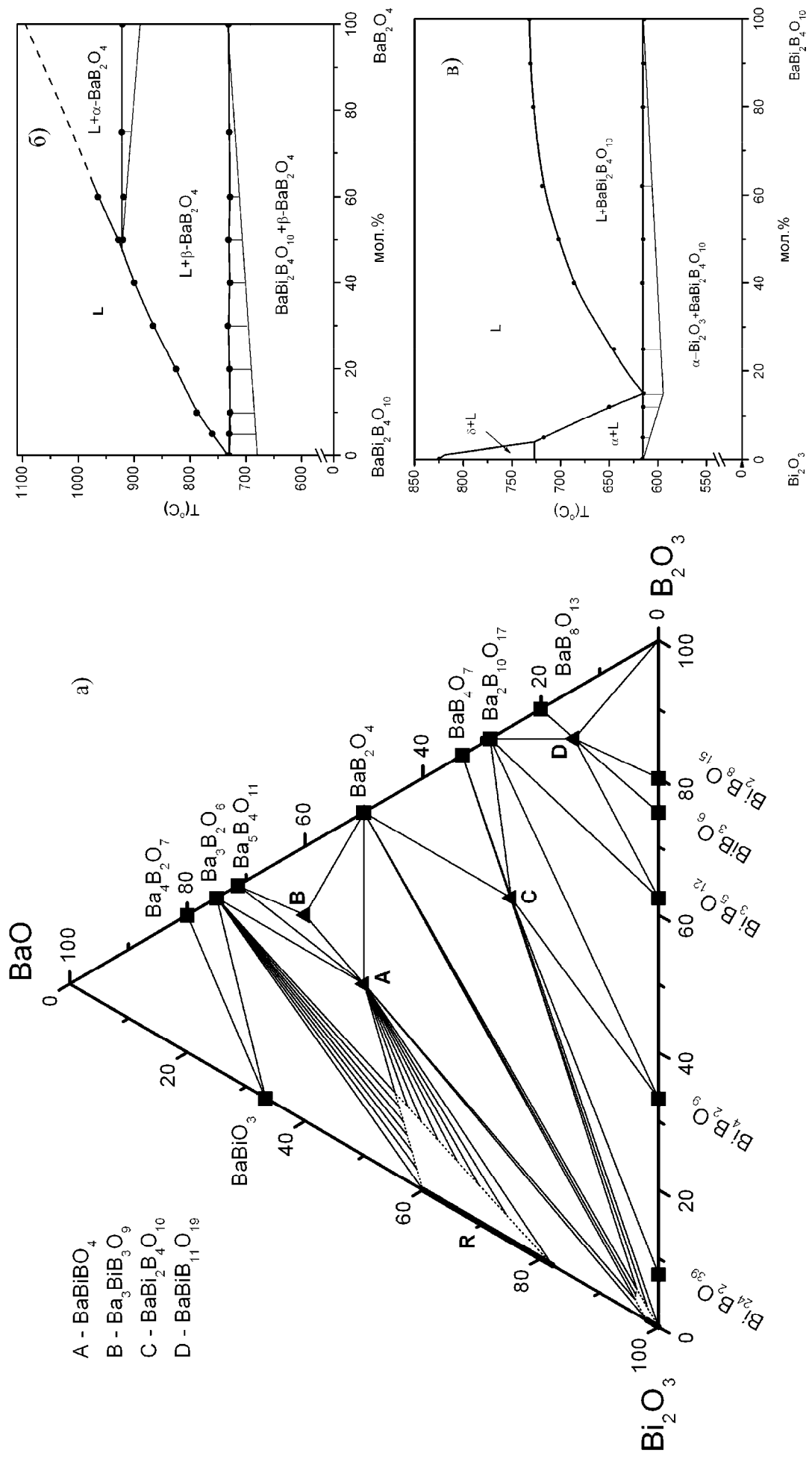


Рис. 3. Изотермическое сечение (а) и полигермические сечения (б, в) системы BaO-Bi₂O₃-B₂O₃

Таблица 1.

Характер плавления индивидуальных фаз, образующихся в системах $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и известные структурные данные

Фаза	Характер плавления	Структурные данные
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	инконгруэнт., $783 \pm 5^\circ\text{C}$	$Pna2_1$, $a=8.9371$, $b=5.4771$, $c=12.5912 \text{ \AA}$, $Z=4$ [1]
$\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	инконгруэнт., $700 \pm 5^\circ\text{C}$	
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	инконгруэнт., $805 \pm 5^\circ\text{C}$	$P6_3$, $a=9.1404$, $c=13.0808 \text{ \AA}$, $Z=6$ [1]
$\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	инконгруэнт., $760 \pm 5^\circ\text{C}$	
BaBiBO_4	инконгруэнт., $780 \pm 5^\circ\text{C}$	$Pna2_1$, $a=0.5817$, $b=9.6802$, $c=5.1505 \text{ \AA}$, $Z=4$ [2]
$\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$	фазовый переход при $850 \pm 5^\circ\text{C}$ инконгруэнт., $885 \pm 5^\circ\text{C}$	
$\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	конгруэнт., $730 \pm 5^\circ\text{C}$	$P2_1/c$, $a=10.150$, $b=6.362$, $c=12.485 \text{ \AA}$, $\beta=102.87^\circ$, $Z=4$ [3]
$\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$	конгруэнт., $807 \pm 5^\circ\text{C}$	

Анализ фазовых равновесий в системах $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с позиции кислотно-основных взаимодействий позволил объяснить особенности фазообразования в этих системах. Оксид бора относится к типичным кислотным оксидам и резко отличается по кислотно-основным свойствам от Bi_2O_3 и оксидов щелочноземельных металлов. Вместе с тем, различие кислотно-основных свойств Bi_2O_3 и MO сравнительно невелико. Поэтому именно этот фактор определяет наличие тройных соединений в данных системах. Так как Bi_2O_3 является слабым основанием, то возрастание основных свойств в ряду $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$ увеличивает вероятность образования соединений. Действительно в системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ существуют четыре тройных соединения, в отличие от систем с CaO и SrO , в которых удалось обнаружить по два соединения. Следует отметить, что в системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, в отличие от двойной системы $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3$, отсутствуют тройные соединения, содержащие Bi^{5+} . Это объясняется тем, что Bi_2O_5 является кислотным оксидом и таким образом, не взаимодействует с B_2O_3 .

Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы соединения $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ и исследована его структура. Показано, что она относится к

пр. гр. $P \bar{1}$, ($a = 6.819$, $b = 6.856$, $c = 9.812$ Å, $\alpha = 96.09$, $\beta = 109.11$, $\gamma = 101.94$, $Z = 2$, $R = 0,050$). Структуру $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ (рис. 4а) можно представить в виде псевдослоев, состоящих из бесконечных висмут-кислородных цепей, соединенных через изолированные тетраборатные анионы $[\text{V}_4\text{O}_9]^{6-}$ (такой тип изолированного боратного аниона обнаружен впервые, рис. 4б). Два стронций-кислородных полиэдра, объединенные через общее ребро, заполняют пространство между псевдослоями, образованными Bi-O и V-O группами.

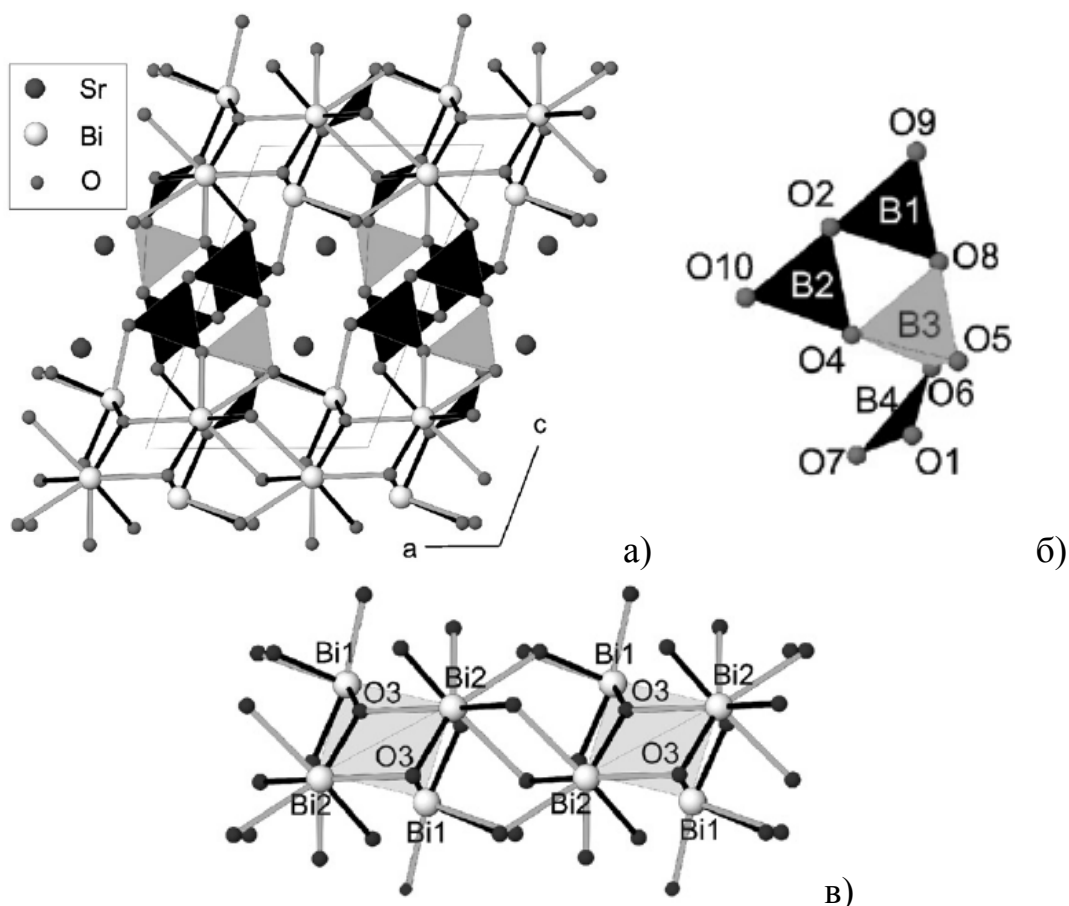
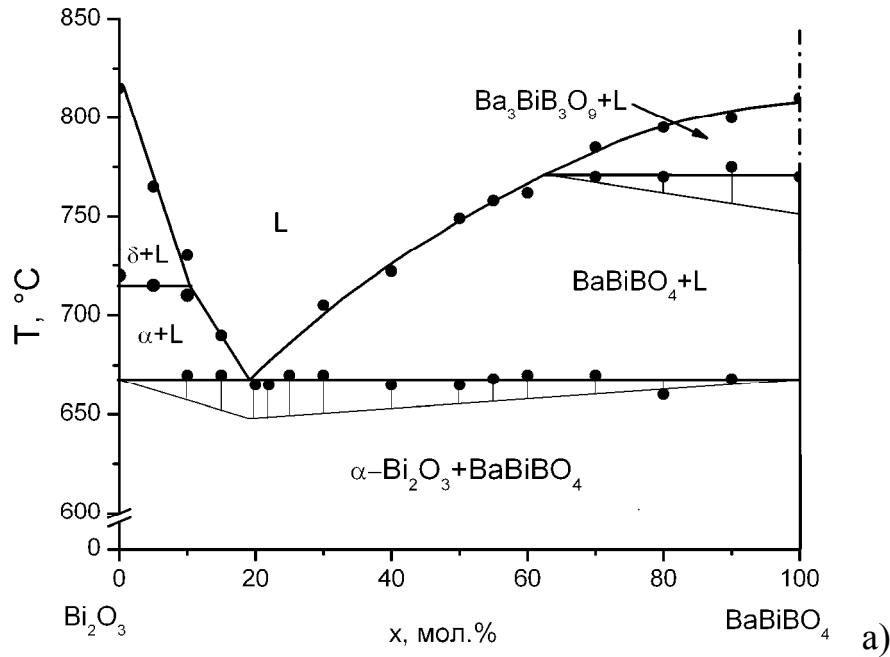


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ на плоскость ac (а), изолированный $[\text{V}_4\text{O}_9]^{6-}$ анион (б), фрагмент висмут-кислородной цепи (в)

Необходимо отметить, что, несмотря на то, что соединения $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ отвечают одинаковым соотношениям исходных оксидов, их структуры существенно отличаются. Это, по-видимому, связано с тем, что меньший по сравнению с барием ионный радиус стронция не позволяет организовать более симметричную структуру, аналогичную $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$. Как видно из табл. 1, соединения, $\text{MBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) также не являются изоструктурными. Это указывает на важную роль размерного фактора М-катионов в формировании структур соединений в рассматриваемых системах.

Рост монокристаллов BaBiVO_4

Наиболее интересным с практической точки зрения среди новых соединений является BaBiVO_4 . Предварительные исследования, проведенные Barbier [1] на поликристаллических образцах показали, что по величине эффективного нелинейно-оптического коэффициента он превосходит дигидрофосфат калия в пять раз. Тем не менее, монокристаллических образцов BaBiVO_4 до сих пор получено не было.



б)

Рис. 5. Политермический разрез Bi_2O_3 - BaBiVO_4 (а) и кристаллы BaBiVO_4 (б)

Рост кристаллов боратов, как правило, осложняется высокой вязкостью расплава, его склонностью к стеклообразованию и расслаиванием расплава по удельному весу. Однако основные трудности выращивания кристаллов, относящихся к этой пространственной группе, связаны анизотропией скоростей роста, а также наличием полярной оси, способствующей двойникованию.

Была изучена ветвь кристаллизации BaBiVO_4 на разрезе Bi_2O_3 - BaBiVO_4 (рис. 5а) и проведены исследования, позволившие оптимизировать условия роста из раствора в расплаве. В результате выращены кристаллы BaBiVO_4 , из которых удалось выделить монокристаллические блоки размером $10 \times 5 \times 3$ мм с гранями $\{110\}$, $\{001\}$ (рис. 5б).

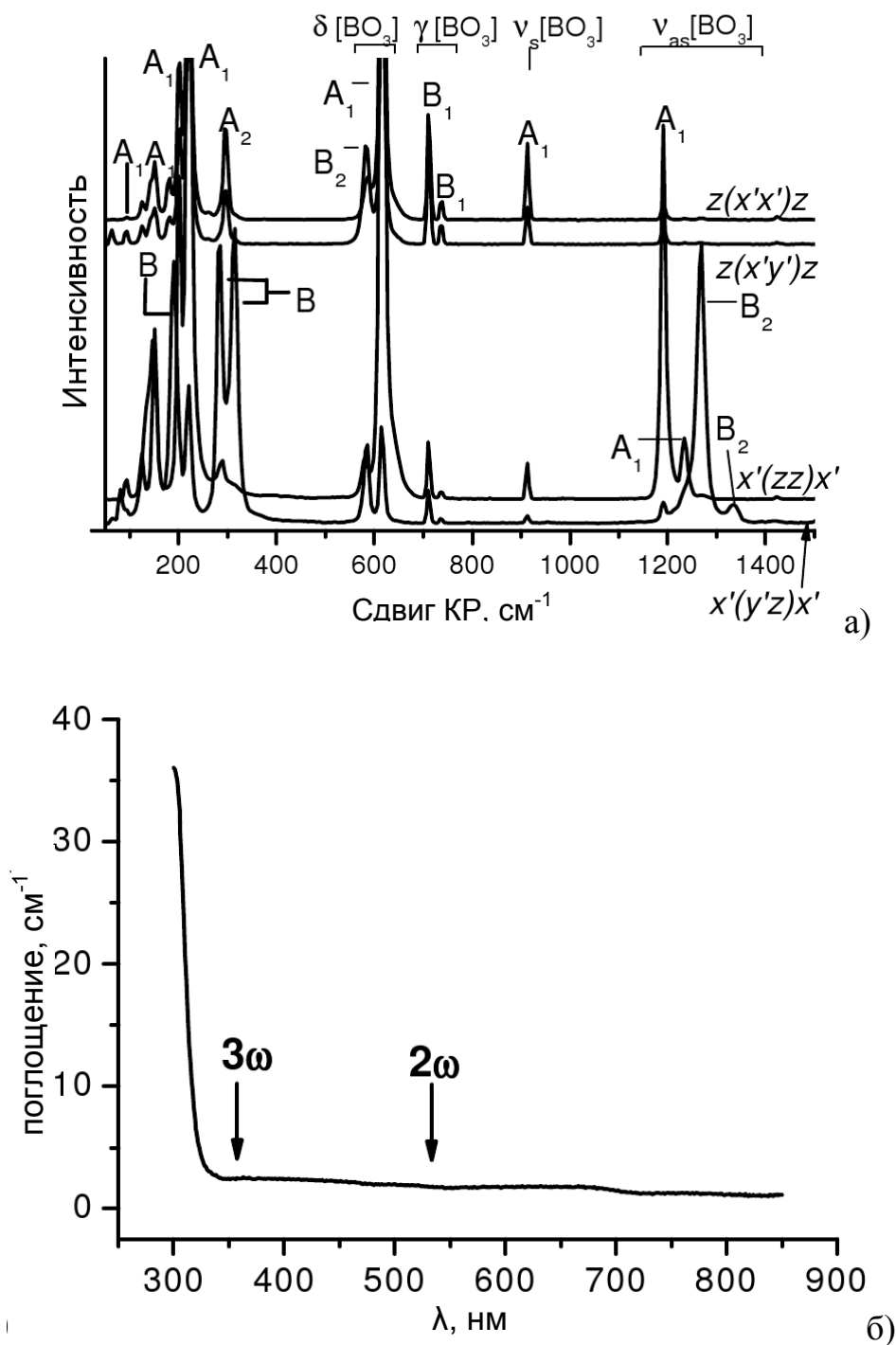


Рис. 6. КР-спектр (а) и спектр поглощения (б) кристаллов BaBiVO_4 .

Изучены колебательные и оптические спектры кристаллов (рис. 6). Необходимо отметить, что коротковолновая граница собственного поглощения света $BaBiVO_4$ соответствует 310 нм, что позволяет получать с помощью этих кристаллов не только вторую, но и третью гармонику излучения Nd-лазера.

Стеклообразование в системах $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$

Показано, что системы $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) характеризуются широкими областями стеклообразования (рис. 7). Это позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах. Сравнение показывает, что с ростом радиуса иона в ряду $Ca-Sr-Ba$ область стеклообразования в данных системах расширяется. Это может быть обусловлено ростом прочности связи $M-O$, а также снижением температуры ликвидуса. Наиболее устойчивые стекла получены в окрестностях тройных эвтектик на стабильных диаграммах систем $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$.

Изучение локальной структуры методом ИК- и КР-спектроскопии показало (рис. 8), что стекла, независимо от состава, содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[BO_3]$ и $[BO_4]$ группами, тогда как в кристаллических решетках соединений, образующихся в рассматриваемых системах в области < 50 мол.% B_2O_3 , атомы бора находятся исключительно в изолированных $[BO_3]$ треугольниках. Кроме того, величина отношения $[BO_3]/[BO_4]$ определяется соотношением исходных оксидов, но не зависит от щелочноземельного элемента.

По кривым ДТА (рис. 9) были определены физико-химические свойства стекол – температуры стеклования, кристаллизации и плавления, а также плотность и оптические константы. Установлены корреляционные зависимости, связывающие эти свойства с составом. Существенное влияние на характеристики стекол оказывает концентрация оксида висмута. С увеличением содержания Bi_2O_3 возрастает плотность образцов, снижаются температуры стеклования и кристаллизации стекол (рис. 10). В то же время, температурные характеристики стекол слабо зависят от природы щелочноземельного элемента, демонстрируя незначительный рост в ряду $Ba - Sr - Ca$.

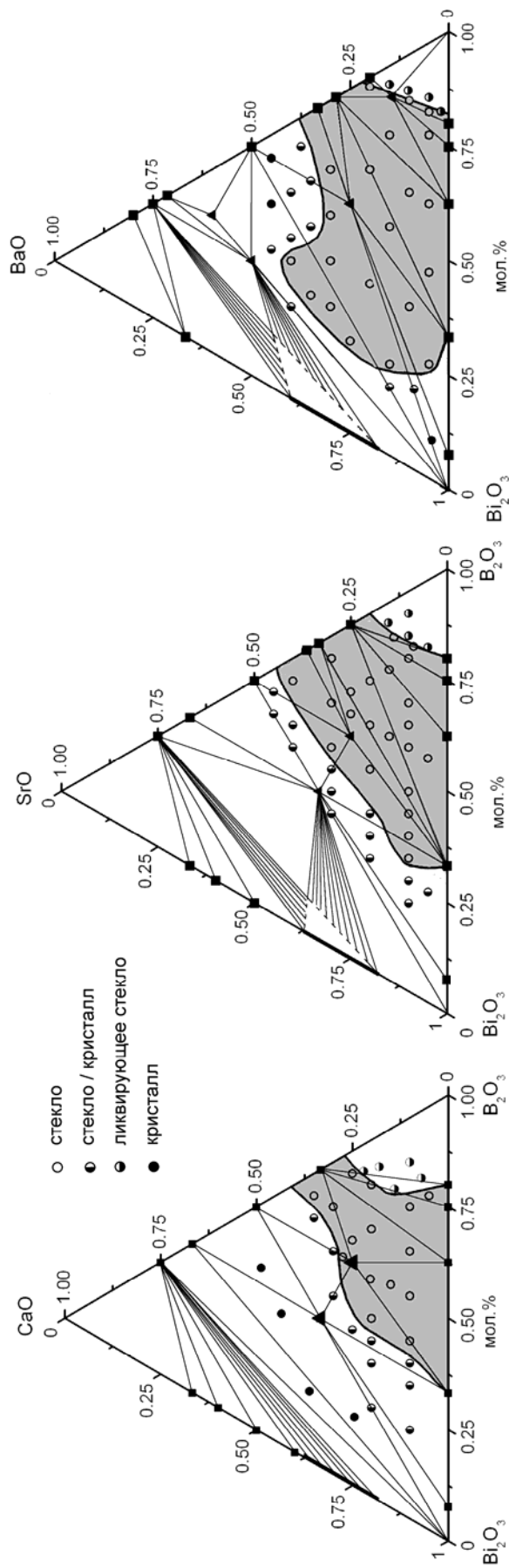


Рис. 7. Области стеклообразования систем $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$. ($M=Ca, Sr, Ba$)

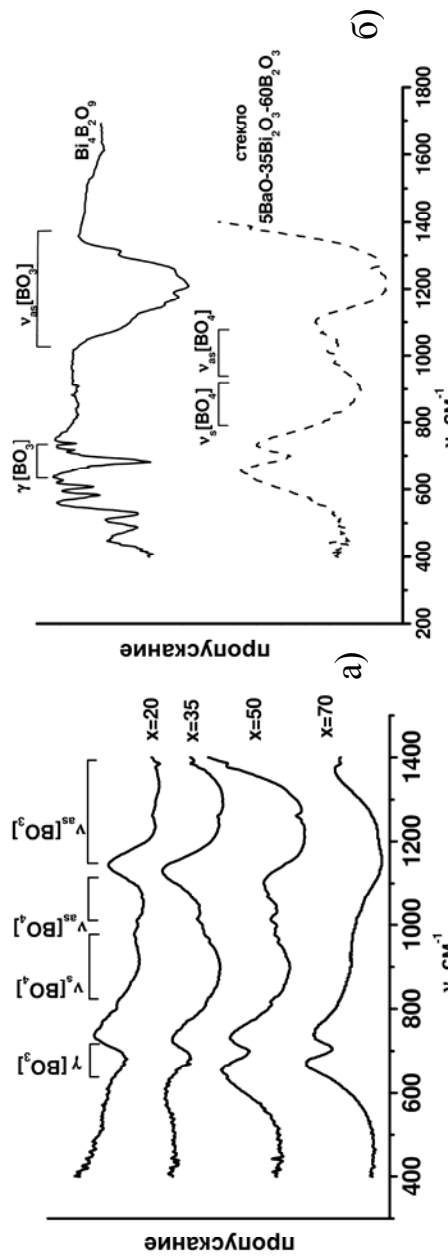


Рис. 8. Колебательные спектры стекол состава $0.05BaO-xBi_2O_3-(0.95-x)B_2O_3$ – а; сравнение спектров стекла ($x = 0.35$) со спектром близкого по составу соединения $Bi_4B_2O_9$ – б.

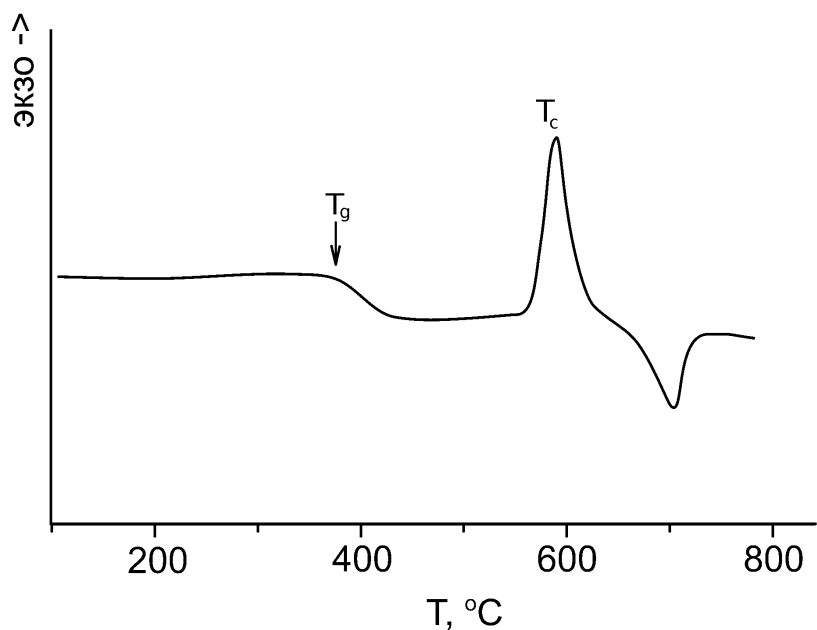


Рис. 9. Кривая ДТА стекла состава 30BaO-25Bi₂O₃-45B₂O₃

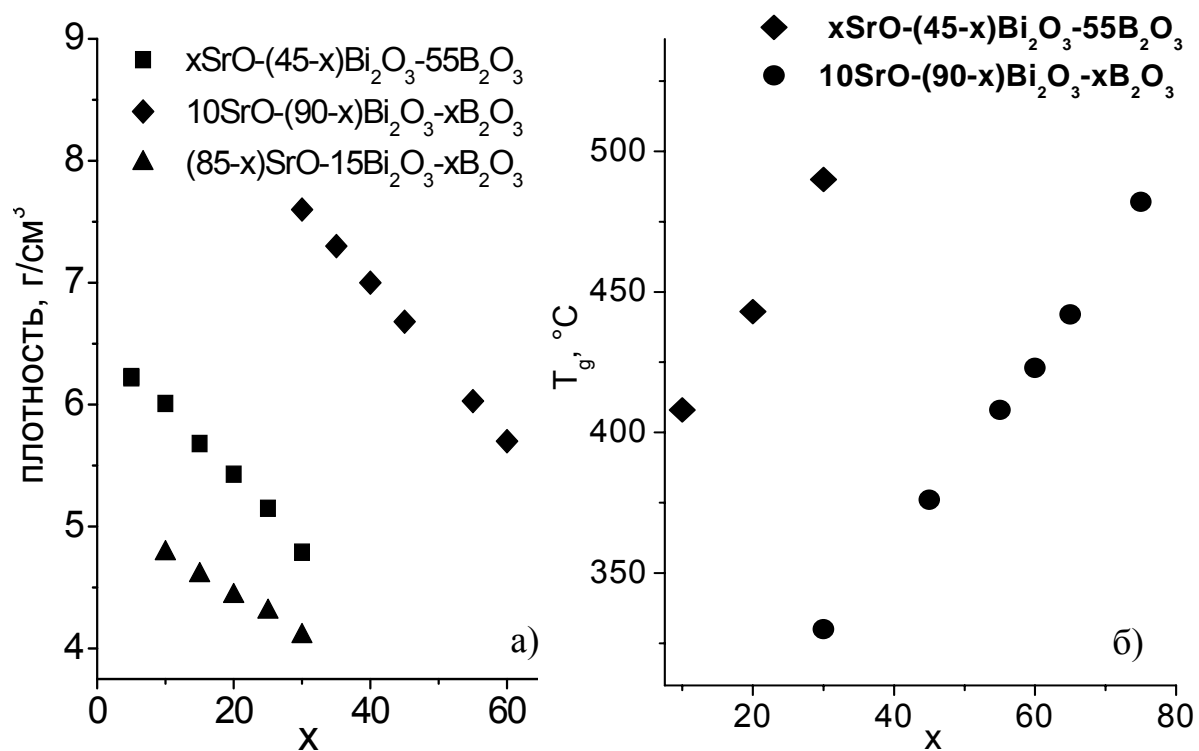


Рис. 10. Зависимости плотности (а) и температуры стеклования (б) стронций-висмут-боратных стекол от состава.

В зависимости от состава, полоса пропускания стекол меняется, захватывая спектральный диапазон 0.36-3.8 мкм (рис. 11а). С ростом концентрации висмута сильно возрастает показатель преломления стекол – от 1,6 до 2,4 (рис. 11б). Богатые висмутом стекла с показателем преломления, достигающим 2.4, могут найти применение в оптике видимого и ближнего ИК диапазона (0.5-3.8 мкм) как замена оптических керамик на основе ZnS (Иртран-2 и др.), позволяя, в отличие от последних, в широких пределах изменять показатель преломления. Стекла, обогащенные оксидом бора, характеризуются низкой дисперсией при относительно высоком значении показателя преломления. Разница показателей преломления на длинах волн 546 и 616 нм составляет 0.003. Такие стекла близки по свойствам к лантановым сверхтяжелым кронам, применение которых позволяет снизить aberrации высших порядков и уменьшить число линз в оптических системах. Преимуществом висмутовых стекол является низкая себестоимость их синтеза по сравнению с лантановыми. Изученные стекла устойчивы к действию влажной атмосферы и могут быть использованы без защиты поверхности.

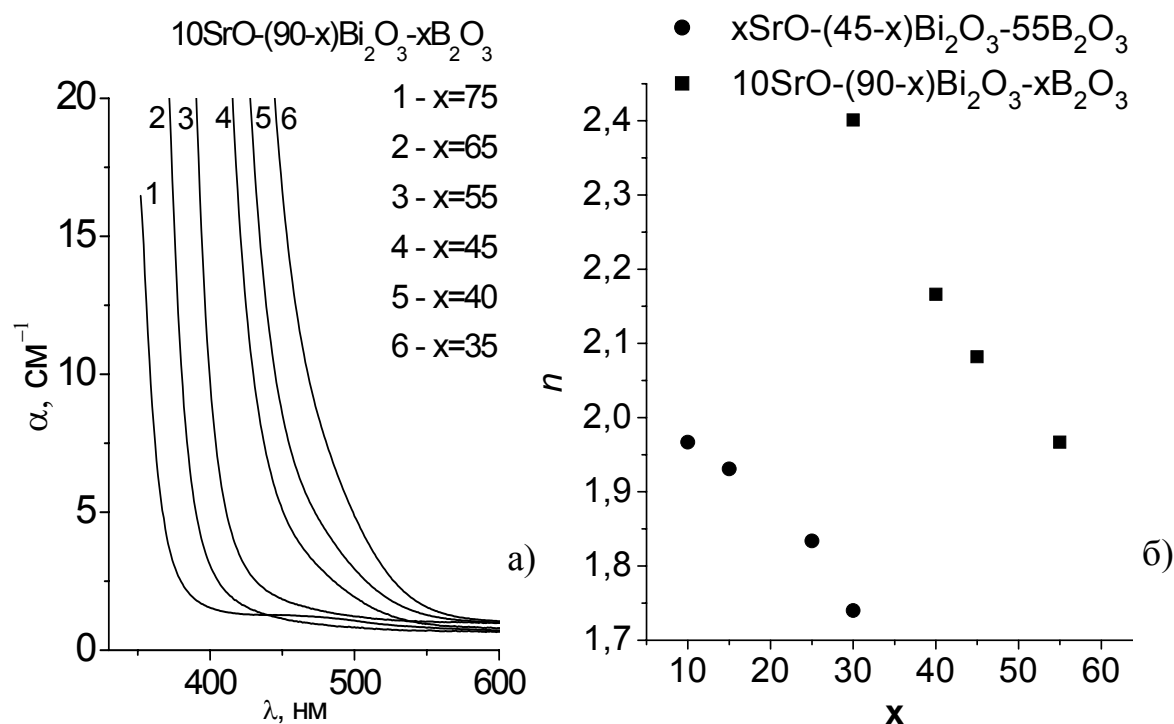


Рис. 11. Коротковолновый край поглощения (а) и показатели преломления стронций-висмут-боратных стекол различного состава.

Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Bi_2O_3 . На примере стекла состава $30\text{BaO}-25\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$ нами проведено изучение влияния Eu_2O_3

(0.1-10 мол.%) на их физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что при концентрации свыше 2 мол.% Eu_2O_3 происходит изменение структуры полимерной сетки стекла, в результате чего повышается его устойчивость. Данная перестройка не касается локального окружения низкосимметричных европий-кислородных полиэдров, о чем свидетельствует анализ спектров люминесценции стекол. Установлено, что интенсивность люминесценции монотонно возрастает с концентрацией вплоть до 7 мол.% Eu_2O_3 . Проведен анализ спектров люминесценции в соответствии с теорией Джадда – Офельта (табл. 2). Большое значение параметра интенсивности Ω_2 ($7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) свидетельствует о низкой симметрии локального окружения иона Eu^{3+} , а также о высокой степени ковалентности связи Eu-O . Рассчитанные значения коэффициентов ветвления ($\beta_R=0.697$) и сечения люминесценции ($\sigma_{\text{Л}}=22.7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$) перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ указывают на его высокую лазерную эффективность в рассматриваемых стеклах. Изученные стекла обладают узкой полосой люминесценции ($\sim 10 \text{ нм}$), большим временем затухания (1 мс), высоким показателем преломления ($n = 1.8$). Таким образом, они являются перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

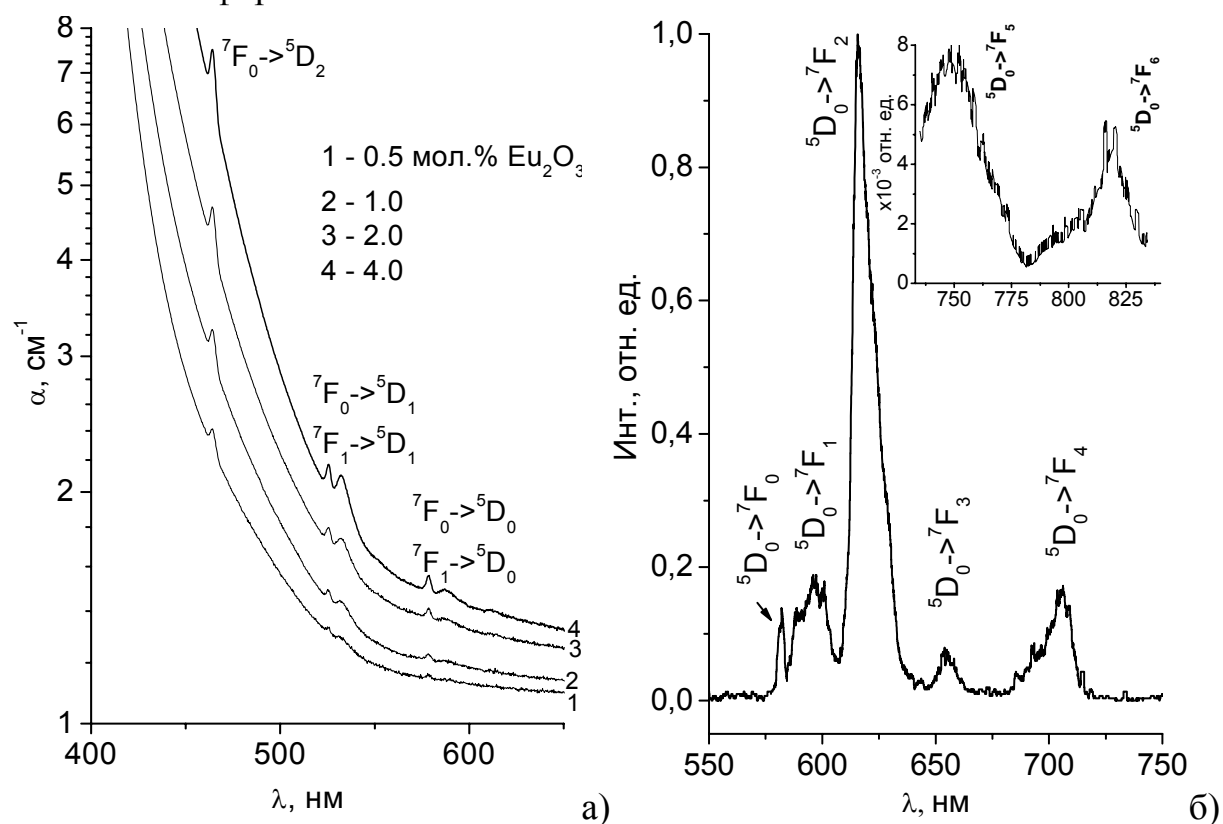


Рис. 12. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) барий-висмут-боратных стекол, легированных Eu_2O_3 .

Таблица 2

Параметры люминесценции Eu^{3+} , рассчитанные в соответствии с теорией Джадда-Офельта

Переход	Энергия перехода, см^{-1}	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$	$A_{\text{ed}}, \text{с}^{-1}$	$A_{\text{md}}, \text{с}^{-1}$	β_R	$\sigma_{\text{JJ}} \times 10^{22}, \text{см}^2$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17182	0,16	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16779	-	0	80.81	0.154	2.83
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16234	4.53	366.40	0	0.697	22.70
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15267	0.26	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14184	0.93	75.10	0	0.143	4.68
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	13351	0.080	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	12210	0.044	3.54	0	0.007	0.32
$\Omega_2=7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \Omega_4=3.45 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \Omega_6=3.21 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2,$ $A_T(^5D_0)=525.86 \text{ с}^{-1}, \tau_R(^5D_0)=1.9 \text{ мс}, \eta=53 \%$						

Методом кристаллизации ликвировавшего стекла возможно синтезировать образцы, отличающиеся тонкой зернистостью, однородностью размеров и распределения кристаллических зерен по объему стекла, отсутствием пор и дефектов. Этим методом впервые на основе систем $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) нами был осуществлен направленный синтез стеклокристаллических композитов. Показано, что наиболее эффективным активатором микроликвации в исследуемых системах является KBF_4 . Изучено влияние добавок KBF_4 на процесс микроликвации и физико-химические свойства стекол. Показано, что введение одноосновного соединения KBF_4 приводит к разрыву и укорочению полимерных цепочек («разрыхлению» структуры стекла) и уменьшению вязкости расплава, что облегчает фазовое разделение в стеклообразном состоянии. Косвенным доказательством этого может служить существенное уменьшение плотности закаленных стекол при введении KBF_4 . Определены оптимальные концентрации KBF_4 . Изучено влияние условий термообработки на состав кристаллизующихся фаз. На примере стекол состава $0.05\text{MO-}0.70\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) синтезированы композиты, содержащие равномерно распределенные по объему стеклообразной матрицы кристаллиты фазы на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с размерами ~ 7 нм (по данным РФА и ПЭМ).

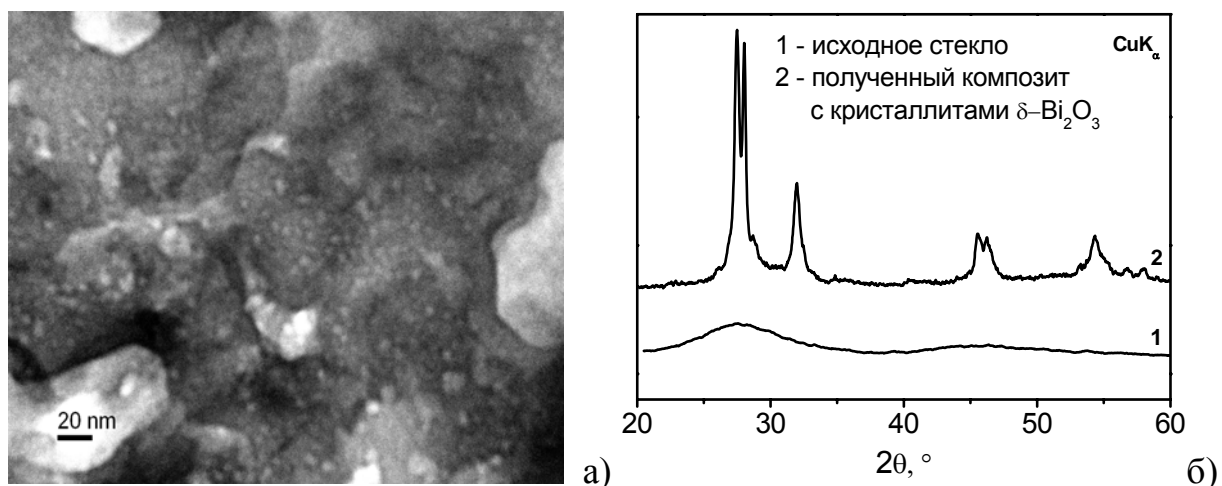


Рис. 13. Микроструктура (а) и дифрактограммы нанокompозита на основе стекла состава $0.05\text{SrO}-0.70\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{B}_2\text{O}_3$ (б).

Электрофизические измерения показали ионный характер электропроводности синтезированных композитов в интервале температур $190-420^\circ\text{C}$. Полученные значения электропроводности и энергии активации не зависят от природы щелочноземельного элемента в ряду Ca-Sr-Ba и сопоставимы с известными литературными данными для керамических образцов анионных проводников $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

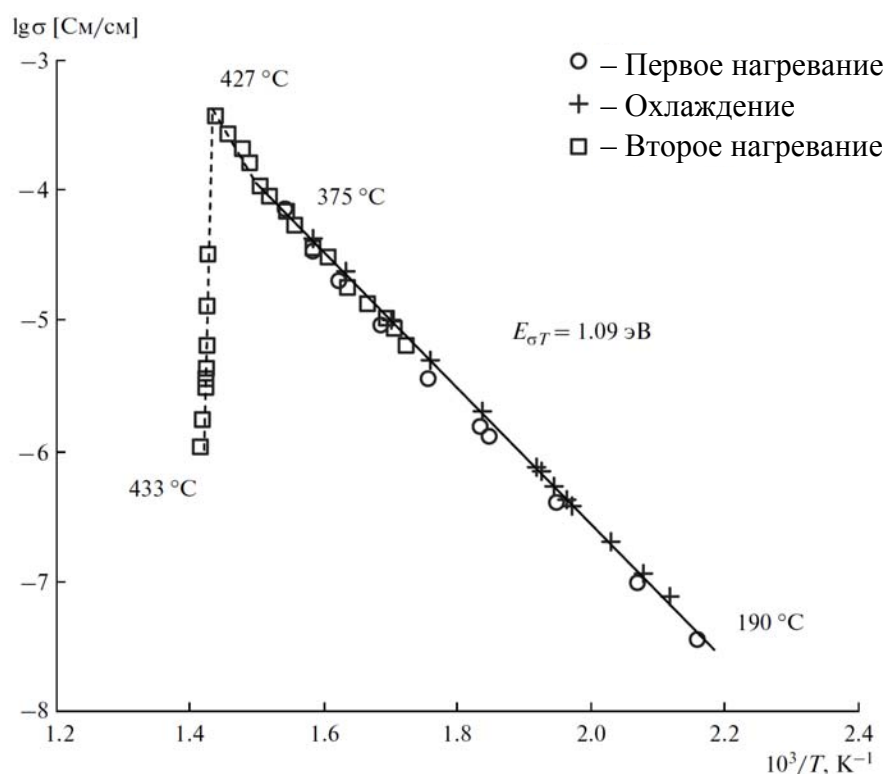


Рис. 14. Зависимость электропроводности нанокompозита на основе стекла состава $0.05\text{SrO}-0.70\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{B}_2\text{O}_3$, от температуры.

Выводы

1. Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в тройных системах $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), в результате чего: впервые обнаружено пять тройных соединений $CaVi_2B_4O_{10}$, $SrVi_2B_4O_{10}$, $Ba_3ViB_3O_9$, $BaVi_2B_4O_{10}$ $BaViB_{11}O_{19}$ и подтверждено существование трех - $CaVi_2B_2O_7$, $SrVi_2B_2O_7$ и $BaViBO_4$. Построены изотермические сечения диаграмм стабильного равновесия тройных систем в субсолидусной области ($600\text{ }^\circ\text{C}$) и политермические разрезы $Vi_4B_2O_9-CaVi_2B_4O_{10}$, $Vi_2O_3-CaB_2O_4$, $Vi_4B_2O_9-CaVi_2B_2O_7$, $Vi_2O_3-SrB_2O_4$, $Vi_4B_2O_9-2SrO\cdot 3B_2O_3$, $Vi_4B_2O_9-BaVi_2B_4O_{10}$, $BaVi_2B_4O_{10}-BaB_2O_4$, $Vi_2O_3-BaViBO_4$, $Vi_2O_3-BaB_2O_4$. Определен характер плавления новых соединений. Показано, что $BaVi_2B_4O_{10}$ и $BaViB_{11}O_{19}$ плавятся конгруэнтно при 730 и $807\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. $CaVi_2B_2O_7$, $CaVi_2B_4O_{10}$, $SrVi_2B_2O_7$, $SrVi_2B_4O_{10}$, $BaViBO_4$, $Ba_3ViB_3O_9$ плавятся инконгруэнтно при 783 , 700 , 805 , 760 , 780 , $885\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Соединение $Ba_3ViB_3O_9$ испытывает полиморфный переход при $850\text{ }^\circ\text{C}$. Прослежено влияние природы щелочноземельного катиона на особенности фазообразования в изученных системах.
2. Методом спонтанной кристаллизации синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллы $SrVi_2B_4O_{10}$. Установлено, что соединение относится к пр.гр. $P\bar{1}$, $a = 6.819$, $b = 6.856$, $c = 9.812\text{ \AA}$, $\alpha = 96.09$, $\beta = 109.11$, $\gamma = 101.94\text{ }^\circ$, $Z = 2$, $R=0,050$. Структура $SrVi_2B_4O_{10}$ содержит новый тип изолированного тетраборатного аниона $[B_4O_9]^{6-}$.
3. Оптимизированы условия роста нового нелинейно-оптического кристалла $BaViBO_4$ и методом выращивания из раствора в расплаве Vi_2O_3 впервые синтезированы монокристаллические образцы размером до $10\times 5\times 3$ мм. Изучены оптические и колебательные спектры выращенных кристаллов.
4. Показано, что системы $MO-Vi_2O_3-B_2O_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) характеризуются широкими областями стеклообразования, что позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах. Составы наиболее устойчивых стекол соответствуют областям равновесных фазовых диаграмм с наименьшими температурами ликвидуса. Исследованы локальная структура, физико-химические и оптические свойства стекол и выявлены корреляционные зависимости, связывающие их с составом. Установлено, что наиболее существенное влияние на свойства оказывает концентрация

полупрозрачного оксида висмута. С увеличением содержания Bi_2O_3 возрастает плотность ($d = 3,5-8,0 \text{ г/см}^3$), снижаются температуры стеклования ($T_g = 580-330 \text{ }^\circ\text{C}$) и кристаллизации ($T_c = 680-400 \text{ }^\circ\text{C}$) стекол, повышается показатель преломления от 1,6 до 2,2 ($\lambda=532 \text{ нм}$), край поглощения смещается в длинноволновую область (360-480 нм).

5. Синтезированы барий-висмут-боратные стекла с добавками Eu_2O_3 (0,1-7,0 мол.%). Изучено влияние легирования на физико-химические характеристики стекол и их локальную структуру. Исследованы их оптические и спектрально-люминесцентные характеристики и в соответствии с теорией Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности, вероятности спонтанного излучения, радиационное время жизни, коэффициенты ветвления, квантовый выход люминесценции и сечения вынужденного излучения для переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$.
6. Используя явление микроликвации, впервые осуществлен направленный синтез стеклокристаллических композитов на основе систем $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$). Показано, что эффективным активатором микроликвации в данных системах является KBF_4 . Установлено влияние добавок KBF_4 на процесс микроликвации и физико-химические свойства стекол. Получены композиты, содержащие равномерно распределенную по объему стеклообразной матрицы кристаллическую фазу на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов $\sim 7 \text{ нм}$. Величины электропроводности ($2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$) и энергии активации (1,1 эВ) нанокompозитов сопоставимы с известными данными для керамических образцов анионных проводников $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Цитируемая литература

1. Barbier J., Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides, $\text{Mbi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca,Sr}$) // J. Solid State Chem. 2006. V.179. P. 3958-3964.
2. Barbier J., Penin N., Denoyer A., Cranswick. L.M.D. BaBiBO_4 , a novel non-centrosymmetric borate oxide // Solid State Sci. 2004. V.7. N 9. P. 1055-1061.
3. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Egorysheva A.V, Kargin Y.F. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate, $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ // J. Solid State Chem. 2007. V.180. N 2. P. 596-603.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д., Мыслицкий О.Е., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 12. С. 2078-2082.
2. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Бораты кальция-висмута в системе $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 1. С.76-81.
3. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С.1392-1402.
4. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Egorysheva A.V., Kozin M.S., Volodin V.D., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a novel oxoborate $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ // J. Solid State Chem. 2009. V.182. P. 1260-1264.
5. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Фазовые равновесия в системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1891-1895.
6. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М., Юрков Г.Ю., Сорокин Н.И. Синтез нанокompозитов на основе $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) стекол // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С.495-500.
7. Rafailov P.M., Egorysheva A.V., Milenov T.I., Volodin V.D., Avdeev G.V., Titorenkova R., Skorikov V.M. and Gospodinov M.M. Synthesis, Growth and Optical Spectroscopy Studies of BaBiBO_4 and $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Crystals // Appl. Phys. B (Lasers and Optics). 2010. V. 101. P. 185-192.
8. Скориков В.М., Егорышева А.В., Володин В.Д. Физико-химический анализ висмут-боратных систем для синтеза новых функциональных материалов // В кн. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. 2009. 648 с.
9. Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., Володин В.Д., Демина Л.И. Изучение висмут боратных стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ // Труды научной сессии МИФИ. Москва. 2007. Т. 15. С.29-31.
10. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. Synthesis of novel bismuth calcium borates // Book of abstracts Int. conf. "Crystal Materials'2007". Kharkov. Ukraine. 2007. P.102.
11. Володин В.Д., Егорышева А.В., Скориков В.М. Синтез нанокompозитов на основе ликвирующих стекол // Сб. тез. докладов VIII Межд. конф.

- «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», г. Кисловодск, 2008. С.23-25.
12. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Sorokin N.I., Skorikov V.M. Electrical conductivity of Sr-Bi-B-O nanocrystalline glass-ceramic // Сб. тез. докладов 5 Межд. конф. «Функциональные Материалы» ICFM' 2009 Крым. Украина. 2009. С.392.
 13. Егорышева А.В., В.Д.Володин, Миленов Т, Рафаилов П., Скориков В.М., Костова Б.В. Рост нелинейно-оптических монокристаллов $BaBiVO_4$ // Сб. тез. докладов IX Межд. конф. «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» г. Кисловодск, 2009. С. 90-92.
 14. Макашов М.Д., Володин В.Д., Дудкина Т.Д., Егорышева А.В. Свойства стекол на основе $SrO-B_2O_3-V_2O_5$. // Научная секция НИЯУ МИФИ-2010 XIII Междунар. телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука». Тезисы докладов. Т.3. С. 69-70.
 15. Егорышева А.В., Володин В.Д. Фазовые равновесия в системах $MO-Bi_2O_3-V_2O_5$ ($M=Ca, Sr, Ba$) и новые функциональные материалы на их основе. // Тезисы докладов Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь, 2010. С. 164.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. А.В. Егорышевой за внимательное руководство и постоянную помощь на всех этапах выполнения работы. Автор приносит искреннюю благодарность заведующему лабораторией д.х.н., проф. В.М.Скорикову, а также всем сотрудникам лаборатории физико-химического анализа оксидов, оказавшим содействие в выполнении данного исследования. Проведение ряда экспериментов стало возможным благодаря сотрудничеству с коллегами из различных научных центров. Автор благодарит доктора Теодора Миленова, доктора Петра Рафаилова, доктора Марина Господинова (ИФТТ БАН, Болгария), д.х.н. Р.С. Бубнову (ИХС РАН), д.х.н., проф. С.К. Филатова (С-ПбГУ), д.х.н. Г.Ю. Юркова (ИМЕТ РАН), д.ф.-м.н. А.А. Чистякова (МИФИ), к.х.н. Н.И. Сорокина (ИК РАН), к.х.н. Л.И. Демину (ИОНХ РАН).