

# Поиск новых функциональных материалов на основе многокомпонентных систем $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

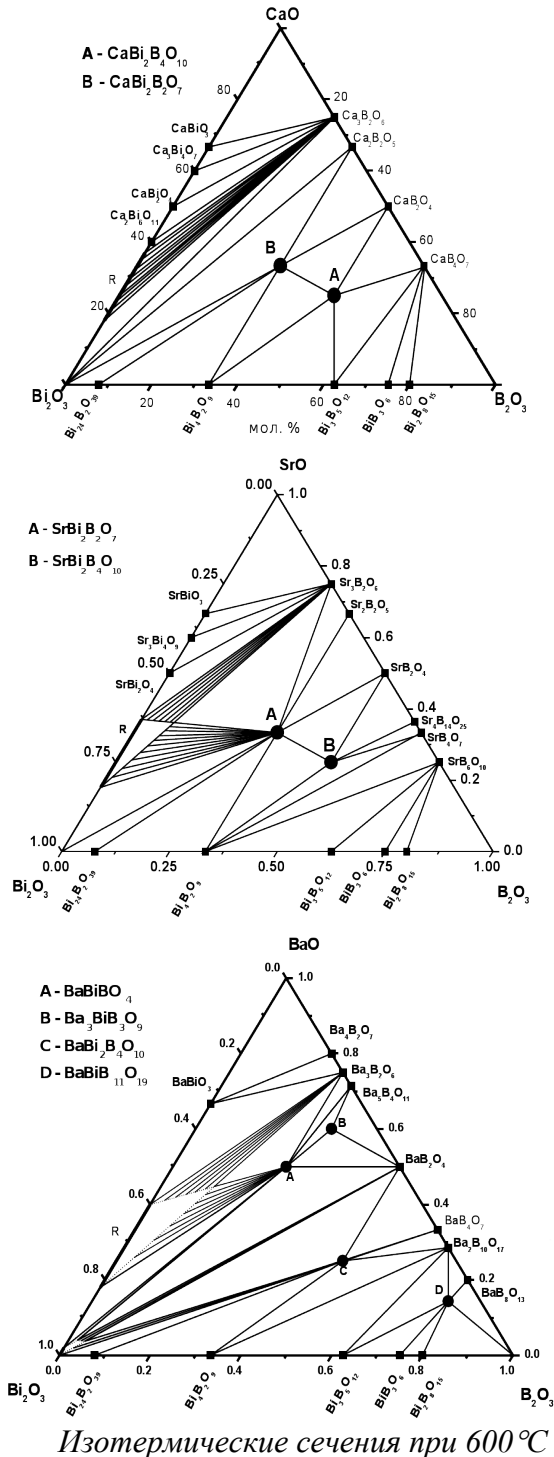
Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М.

Интерес к изучению многокомпонентных висмут-боратных систем обусловлен большим практическим значением кристаллических и стеклообразных материалов на основе боратов висмута. Двойные системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MO}$  и  $\text{MO}-\text{V}_2\text{O}_3$  изучены достаточно подробно, что обусловлено наличием у ряда фаз в двойных граничных системах уникальных нелинейнооптических, пьезоэлектрических и др. свойств. Стекла, содержащие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , отличаются

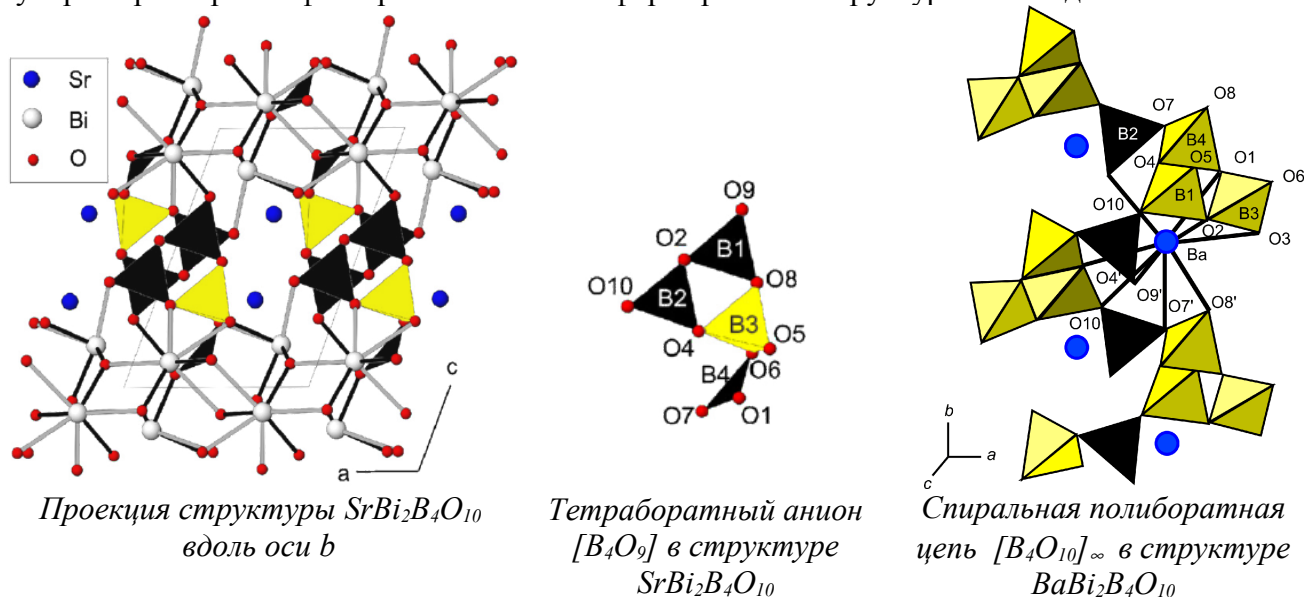
высокими значениями плотности, показателя преломления,  $\chi^{(3)}$ , диэлектрической проницаемости, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, и уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров, а также отражающих окон. Трехкомпонентные системы ранее практически не изучались.

В работе изучены фазовые взаимоотношения в системах  $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$  и построены изотермические сечения диаграмм состояния систем при  $600^\circ\text{C}$  в субсолидусной области. Впервые найдено 5 соединений ( $\text{CaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ba}_3\text{BiV}_3\text{O}_9$ ,  $\text{BaBiV}_{11}\text{O}_{19}$ ) и подтверждено существование еще 3 ( $\text{CaBiV}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrBiV}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBiVO}_4$ ). Определен характер плавления этих соединений.

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



Следует отметить, что в исследованных системах образуются соединения, отвечающие одинаковым соотношениям исходных оксидов  $M\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и  $M\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ). Однако, как было установлено, они не являются изоструктурными. Это указывает на важную роль размерного фактора М-катионов в формировании структур этих соединений.

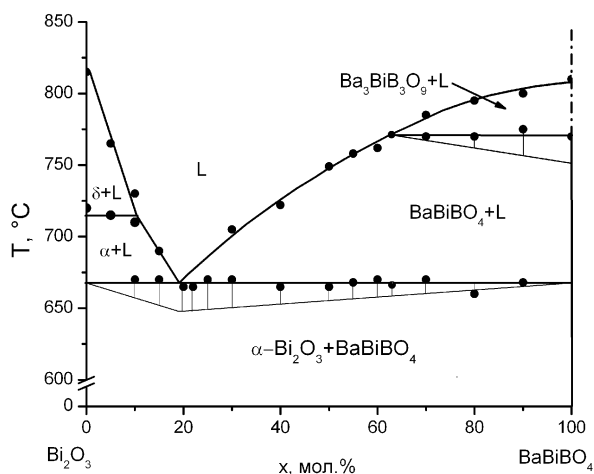


Более подробно это можно рассмотреть на примере структурно охарактеризованных нами соединений  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  (пр.гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.819$ ,  $b = 6.856$ ,  $c = 9.812$  Å,  $\alpha = 96.09^\circ$ ,  $\beta = 109.11^\circ$ ,  $\gamma = 101.94^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.050$ ) и  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ,  $a = 10.150$ ,  $b = 6.362$ ,  $c = 12.485$  Å,  $\beta = 102.87^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.049$ ). Структуру  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  можно представить в виде псевдослоев, состоящих из бесконечных висмут-кислородных цепей, соединенных через изолированные тетраборатные анионы  $[\text{B}_4\text{O}_9]$ . Два стронций-кислородных полиэдра объединенные через общее ребро, заполняют пространство между псевдослоями, образованными Bi-O и B-O группами. Полиборатный анион в структуре  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  представляет собой не изолированную группу, а спиралевидную цепь  $[\text{B}_4\text{O}_{10}]_\infty$ . Полиборатные цепи и бесконечные  $[\text{Bi}_2\text{O}_5]_\infty$  цепи, образуют слои. При этом атомы бария, оказываются окруженными спиралевидной боратной  $[\text{B}_4\text{O}_{10}]_\infty$  цепью, т.е. находятся внутри слоя. Такие значительные различия в строении двух соединений, по-видимому, связаны с тем, что меньший по сравнению с барием ионный радиус стронция не позволяет организовать более симметричную структуру, аналогичную  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ . Необходимо отметить, что в структурах обнаружены новые типы полиборатных анионов: изолированный анион  $[\text{B}_4\text{O}_9]$  и спиралевидная цепь  $[\text{B}_4\text{O}_{10}]_\infty$ , что обогащает наши представления о кристаллохимии боратов.

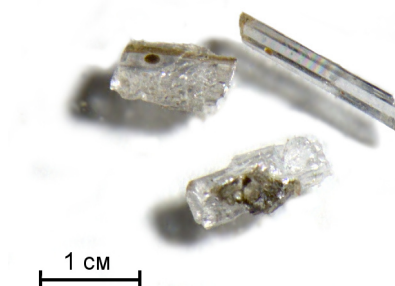
Наиболее интересным с практической точки зрения среди новых соединений являются  $\text{BaBiVO}_4$ . Предварительные исследования, проведенные Barbier на поликристаллических образцах, показали, что по величине эффективного нелинейно-оптического коэффициента он превосходит дигидрофосфат калия в пять раз. Тем не менее, монокристаллических образцов  $\text{BaBiVO}_4$  до сих пор получено не было.

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 с анизотропией скоростей роста, а также наличием полярной оси, способствующей двойникованию.

Была изучена ветвь кристаллизации  $\text{BaBiVO}_4$  на разрезе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaBiVO}_4$  и проведены исследования, позволившие оптимизировать условия роста из раствора в расплаве. В результате выращены кристаллы  $\text{BaBiVO}_4$ , из которых удалось выделить монокристаллические блоки размером  $10 \times 5 \times 3$  мм с гранями  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ .



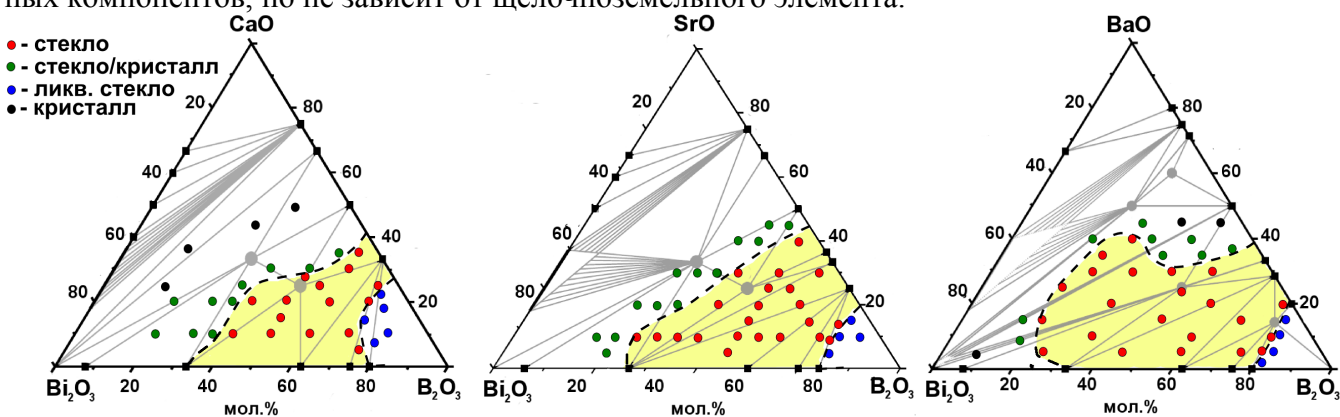
Политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -  $\text{BaBiBO}_4$



Кристаллы  $\text{BaBiBO}_4$

Изучение оптических спектры кристаллов показало, что коротковолновая граница собственного поглощения света  $\text{BaBiBO}_4$  соответствует 310 нм, что позволяет получать с помощью этих кристаллов не только вторую, но и третью гармонику излучения Nd-лазера

Проведенное исследование показало, что системы  $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) характеризуются широкими областями стеклообразования. Это позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах. Сравнение показывает, что с ростом радиуса иона в ряду  $\text{Ca-Sr-Ba}$  область стеклообразования в данных системах расширяется. Это может быть связано с ростом прочностью связи  $\text{M-O}$  и снижением температуры ликвидуса. Наиболее устойчивые стекла получены в окрестностях тройных эвтектик на стабильных диаграммах этих систем. Изучение локальной структуры методом ИК- и КР-спектроскопии показало, что стекла, независимо от состава, содержат сложные полиборатные анионы, образованные  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$  группами, тогда как в кристаллических решетках соединений, образующихся в рассматриваемых системах в области  $< 50\text{мол.}\% \text{ B}_2\text{O}_3$ , атомы бора находятся исключительно в изолированных  $[\text{BO}_3]$  треугольниках. Кроме того, величина отношения  $[\text{BO}_3]/[\text{BO}_4]$  определяется соотношением исходных компонентов, но не зависит от щелочноземельного элемента.



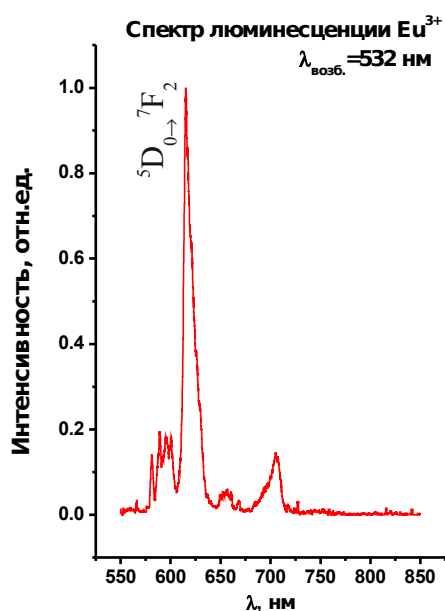
Области стеклообразования систем  $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Были установлены корреляционные зависимости, связывающие физико-химические и оптические свойства стекол с их составом. Наиболее существенное влияние на свойства стекол оказывает концентрация оксида висмута. С увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  возрастает плотность образцов, снижаются температуры стеклования и кристаллизации стекол. В то же время, температурные характеристики стекол слабо зависят от природы щелочноземельного элемента, демонстрируя незначительный рост в ряду  $\text{Ba-Sr-Ca}$ .

В зависимости от состава, полоса пропускания стекол меняется, захватывая спектральный диапазон 0.36-3.8 мкм. С ростом концентрации висмута сильно возрастает показатель пре-

ломления стекол – от 1.6 до 2.4. 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. В стеклах обогащенных оксидом бора разница показателей преломления на длинах волн 546 и 616 нм составляет 0.003. Такие стекла, обладающие относительно высоким показателем преломления при низкой дисперсии, близки по свойствам к лантановым сверхтяжелым кронам. Использование таких стекол 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.

Поскольку наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности висмута. Нами, на примере  $30\text{BaO}-25\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  стекло, изучено влияния  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на их физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что при концентрации свыше 2 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  происходит изменение структуры полимерной сетки стекла, в результате чего повышается устойчивость стекла.



Данная перестройка не касается локального окружения низкосимметричных европий-кислородных полиэдров, о чем свидетельствует анализ спектров люминесценции стекол. Проведен анализ спектров люминесценции в соответствии с теорией Джадда – Офельта. Большое значение параметра интенсивности  $\Omega_2$  ( $7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ) свидетельствует о низкой симметрии локального окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , а также о высокой степени ковалентности связи  $\text{Eu}-\text{O}$ . Рассчитанные значения коэффициентов ветвления ( $\beta_R=0.697$ ) и сечения люминесценции ( $\sigma_{\text{II}}=22.7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$ ) перехода указывают на его высокую лазерную эффективность в рассматриваемых стеклах. Изученные стекла обладают узкой полосой люминесценции (~10 нм), большим временем затухания (1 мс), высоким показателем преломления ( $n = 1,8$ ). Таким образом, они являются перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

**Таким образом, получена новая актуальная информация о стабильных равновесиях и стеклообразовании в системах  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), что может быть использовано для решения задач направленного синтеза монокристаллов и стеклообразных материалов на их основе.**

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе» и ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».