

УДК 532.614+546.873

## **Взаимодействие расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с серебром**

**Л.Т. Денисова,  
В.М. Денисов\*, Л.Г. Чумилина**  
*Сибирский федеральный университет,  
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79<sup>1</sup>*

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

*Изучено контактное взаимодействие расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с серебром методом лежащей капли. Установлено, что эти оксиды уже при своей температуре плавления растекаются по серебру.*

*Ключевые слова: смачивание, краевой угол, серебро, оксиды висмута и кремния.*

### **Введение**

Материалы семейства силленитов Bi<sub>12</sub>MO<sub>20</sub> (M = Si, Ti, Ge), значительно уступая галогенидсеребряным материалам, выделяются среди кристаллов, не содержащих серебра, высокой светочувствительностью [1, 2]. Фотохромный эффект в таких материалах сопровождается фото-рефрактивный эффект, что может позволить обеспечение более широких возможностей использования их в устройствах записи и обработку оптической информации в реальном времени [3]. Влияние ионов серебра на фотохромный эффект в силленитах практически не изучено. Этому вопросу посвящены работы [3, 4]. Кристаллы Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> : Ag выращены методом Чохральского вдоль кристаллографического направления (001). Содержание серебра в исследуемых кристаллах составляло 0,01 и 0,1 масс.%. Было исследовано влияние легирования серебром кристаллов Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> на спектральные характеристики стационарного оптического поглощения, фотохромный эффект и эффект его оптического гашения. Установлена возможность многократного реверсирования процессов «запись (возбуждение фотохромного эффекта) – стирание (гашение фотохромного эффекта)» оптической информации.

Тем не менее, особенности взаимодействия расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с серебром к настоящему времени не изучены. Поэтому целью настоящей работы является исследование контактного взаимодействия расплавов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с твердым серебром.

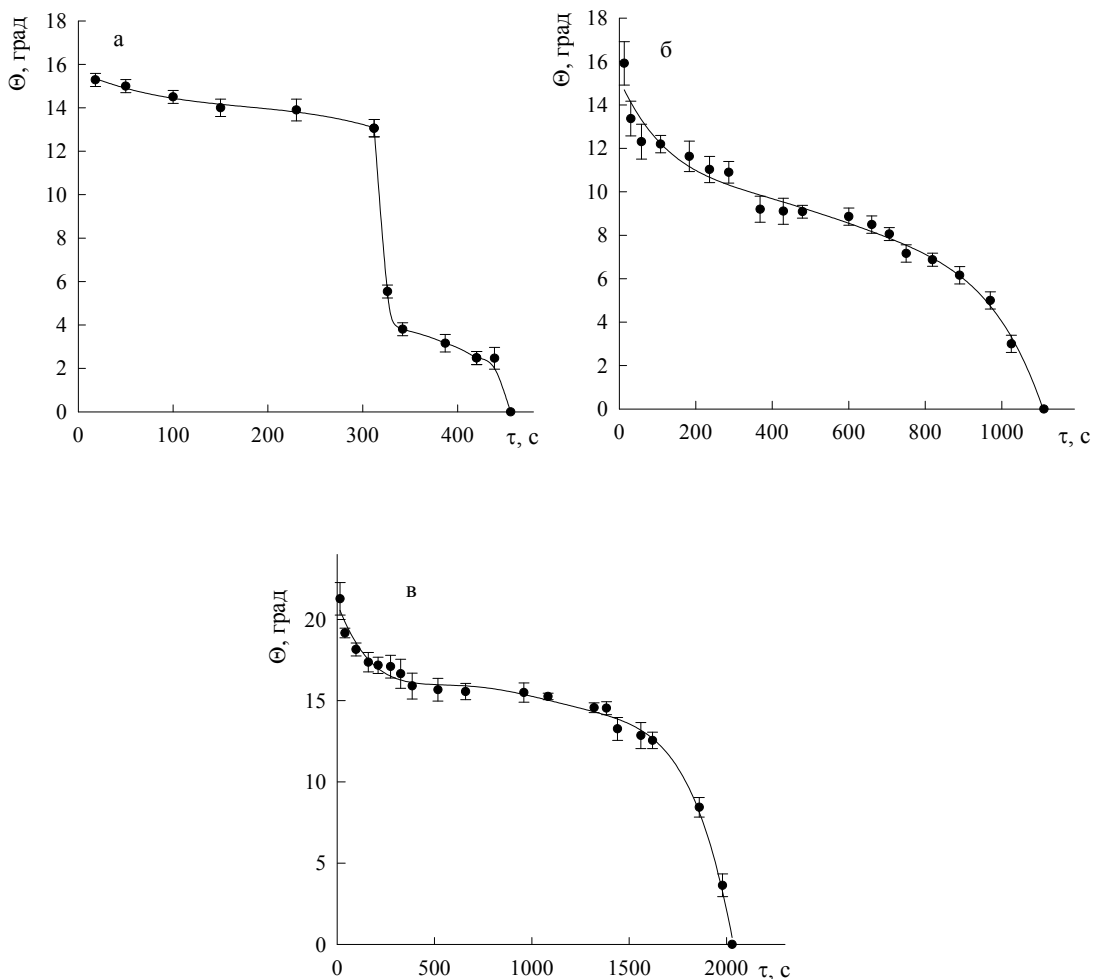
\* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

### Результаты и их обсуждение

Смачивание Ag расплавами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  изучали на воздухе методом лежащей капли при раздельном нагреве образца и подложки [5]. Фотоснимки капель, полученные фотоаппаратом Canon EOS 400 Digital, обрабатывали на компьютере. Для приготовления образцов использовали  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  марки «ос.ч».

Эксперименты по контактному взаимодействию Ag с расплавами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , содержащими 0; 1; 10; 14,28; 20; 30 и 33 мол.%  $\text{SiO}_2$  (более высокое содержание  $\text{SiO}_2$  использовать не представлялось возможным, так как из-за особенностей диаграммы состояния  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [6] температура экспериментов будет превышать температуру плавления серебра), проводили в зависимости от времени. Установлено, что чистый оксид висмута, а также расплавы с содержанием 1; 10; 14,28 мол.%  $\text{SiO}_2$  сразу в момент контакта с серебром растекаются по его поверхности. Другие расплавы на Ag образуют небольшой контактный угол смачивания (рисунок).



Кинетика растекания расплавов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$  по серебру: а – 20, б – 30, в – 33 мол. %  $\text{SiO}_2$  соответственно

Тем не менее, с течением времени эти расплавы полностью растекаются по серебру. Из рисунка следует, что с ростом содержания в расплавах  $\text{SiO}_2$  происходит увеличение времени растекания. Это может быть связано с вязкостью расплавов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Влияние  $\text{SiO}_2$  на вязкость оксида висмута изучено авторами работы [7]. Отмеченный рост вязкости этих расплавов с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  до 38 мол.% может быть обусловлен как повышением температуры ликвидуса, а следовательно, понижением температуры перегрева (если рассматривать изотермы вязкости), так и образованием более сложных полимерных группировок, характерных для силикатов [8]. Однако увеличение вязкости в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  оказывается не таким, как следовало бы ожидать при изменении температуры ликвидуса [1, 9]. Это может свидетельствовать о существовании в таких расплавах крупных полимерных структур, затрудняющих транспорт [8].

Образцы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  после контактного взаимодействия с серебром изменили свой цвет с желтого ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) и светло-желтого ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ) на темно-коричневый (расплавы, содержащие  $\leq 20$  мол.%  $\text{SiO}_2$ ) и желто-коричневый (расплавы, содержащие  $\geq 30$  мол.%  $\text{SiO}_2$ ). Это, по-видимому, свидетельствует о протекании химической реакции оксидный расплав – серебро. Согласно рентгенофазовому анализу застывшая пленка  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  имеет структуру силленита и содержит  $\sim 4$  мас.% Ag. Данное явление можно было ожидать, так как в системе Ag -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на воздухе (как и в условиях экспериментов) образуется эвтектика, смещенная в сторону  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [10]. Отметим, что в системе Ag – Bi – O могут образовываться соединения  $\text{Ag}_5\text{BiO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{BiO}_3$ ,  $\text{Ag}_{18}\text{Bi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$  [10]. Наличие их в пленке  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  после контактного взаимодействия нами не установлено. Не исключено, что это связано с их термической нестойкостью.

Изменение цвета оксидных материалов после их контактного взаимодействия с различными металлами (в том числе и благородными) отмечено и в других работах [11 – 14]. Поведению ионов и металлов в оксидных матрицах в последнее время уделяется значительное внимание [15 – 19].

Специфической особенностью границы металла с оксидным расплавом является быстро устанавливающееся равновесное распределение кислорода между контактирующими фазами [20]. Тогда разупорядочение структуры  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при взаимодействии с подложкой из Ag на основе теории квазихимического приближения [21] может быть представлено в виде следующих реакций:



Ионы серебра, занимающие узлы в висмутовой подрешетке  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , представляют собой центры  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{\text{''}}$  с отрицательным зарядом. Их появление приводит к уменьшению концентрации отрицательно заряженных вакансий висмута  $V_{\text{Bi}}^{\text{'''}}$ . Подобным образом происходит взаимодействие Ag с  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . С этим, по-видимому, связано изменение окраски оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . В уравнениях (1) и (2)  $V_{\text{Bi}}^{\text{'''}}$  – вакансия висмута,  $V_{\text{O}}^{\text{''}}$  – дважды ионизированная кислородная вакансия,  $\text{O}_{\text{O}}$  – кислород в анионной подрешетке.

Хорошее смачивание Ag расплавами  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  может быть связано со следующим [5, 22]: при больших значениях поверхностного натяжения твердого металла хорошее смачивание

( $\Theta < 90^\circ$ ) будет наблюдаться при действии химических сил, при низких значениях поверхностного натяжения смачивающих расплавов реализация  $\Theta < 90^\circ$  возможна и под действием физических сил. Заметим, что химическое взаимодействие металла с поверхностью оксида рассматривают как взаимодействие этого металла с кислородом оксида [23].

### Список литературы

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm 6}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
2. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983. 226 с.
3. Панченко Т.В., Стрелец К.Ю. Фотохромизм кристаллов BSO : Ag // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 2. С. 45 – 48.
4. Panchenko T.V., Kopylova S.Yu. Photochromic properties of the doped  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals // Ferroelectrics. 2005. V. 322. P. 69 – 74.
5. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
6. Fei Y. T., Fan S. J, Sun R.Y. et al. Crystallizing behavior of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 893 – 895.
7. Истомин С.А., Белоусова Н.В. Физико-химические свойства системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  в твердом и жидком состояниях // Расплавы. 1996. № 2. С. 69 – 74.
8. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
9. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Сафронов Г.М. и др. Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 8. С. 1374 – 1375.
10. Assal J., Hallstedt B., Gauckler L.T. Experimental phase diagram study and thermodynamic optimization of the Ag – Bi – O system // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 3. P. 711 – 715.
11. Денисов В.М., Ченцов В.П., Шалаумов С.И. и др. Исследование контактного взаимодействия расплавов на основе оксида висмута с твердыми металлами и оксидами // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 763 – 765.
12. Lezal D., Pedlikova J., Kostka P. et al. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 294. P. 288 – 295.
13. Sanz O., Haro – Poniatowski E., Ganzalo J. et al. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 761 – 768.
14. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В. и др. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 368 с.
15. Serezhkina S.V. Potapenko L.T., Bokshits Yu. V. Et. Al. Preparation of silver nanoparticles in oxide matrices derived by the sol-gel method // Glas. Phys. Chem. 2003. V. 29. № 5. P. 484 – 489.
16. Sharonov M.Yu., Bykov A.B., Petricevic V. et. al. Spectroscopic study of optical centers formed in Bi-, Pb-, Sb-, Sn-, Te- and In-doped germanat glasses // Optics Lett. 2008. V. 33. № 18. P. 2131 – 2133.

17. Ващенко С.В., Бокшиц Ю.В., Ступак А.П. и др. Термостимулированные процессы в Eu – содержащих оксидных пленках с наночастицами серебра и золота // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 528 – 533.
18. Белушкин А.В., Кичанов С.Е., Козленко Д.П. и др. Исследование структурных аспектов формирования оптических свойств наносистемы  $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$  // Физ. тв. тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1278 – 1282.
19. Panchenko T.V., Truseyeva N.A., Osefsky Yu. G. Color centers in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  single crystals // Ferroelectrics. 1992. V. 129. P. 113 – 118
20. Дерябин А.А., Есин О.А., Попель С.И. Особенности электрокапиллярных кривых в оксидных расплавах // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 4. С. 966 – 972.
21. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 554 с.
22. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
23. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомина С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.

## Interaction of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Melts with Silver

**Liubov T. Denisova,  
Viktor M. Denisov and Liubov G. Chumilina**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*Contact interaction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts with silver was investigated by the sessile drop method. It was found that these oxides spread over the silver surface at its melting temperature .*

*Keywords: wetting, contact angle, silver, bismuth oxide, silicon oxide.*

---