

УДК 546.873.273:535.37:548.57

Бораты висмута

В.М. Денисов*,
Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 13.11.2012, received in revised form 15.01.2013, accepted 20.02.2013

Рассмотрены данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам висмут-боратной системы. Проведен анализ методов получения боратов висмута. Приведены данные по структуре твердых соединений, а также сведения по электропроводности, вязкости и поверхностному натяжению жидких боратов висмута.

Ключевые слова: бораты висмута, методы получения, фазовые равновесия, структура.

Введение

Материалы на основе Bi_2O_3 обладают целым рядом уникальных свойств: высокими значениями показателя преломления, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах. Все это делает их очень перспективными для нелинейной оптики [1–4]; в частности, они могут быть использованы в качестве нелинейно-оптической среды для твердотельных лазеров [5].

Равновесная диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ построена еще в 1962 г. (рис. 1) [6]. Она характеризуется наличием пяти соединений: $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ (12:1), $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (2:1), $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (3:5), $\text{Bi}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ (1:3) и $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ (1:4). Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ приведена в [7]. Эти данные показаны на рис. 2. Видно, что в этом случае образуются только два соединения: $\text{Bi}_5\text{B}_3\text{O}_{12}$ (5:3) и BiBO_3 (1:1). Кроме того, стабильная диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ имеет область расслоения при 81–100 мол. %, тогда как в метастабильном состоянии эта область простирается от ~ 60 до 100 мол. % B_2O_3 .

Имеется достаточно много работ, посвященных изучению свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ в твердом и жидком состояниях. Тем не менее нет публикаций, которые обобщили бы имеющиеся данные по материалам этой системы.

Цель настоящей работы – сделать обзор имеющихся экспериментальных работ, посвященных исследованию физико-химических свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

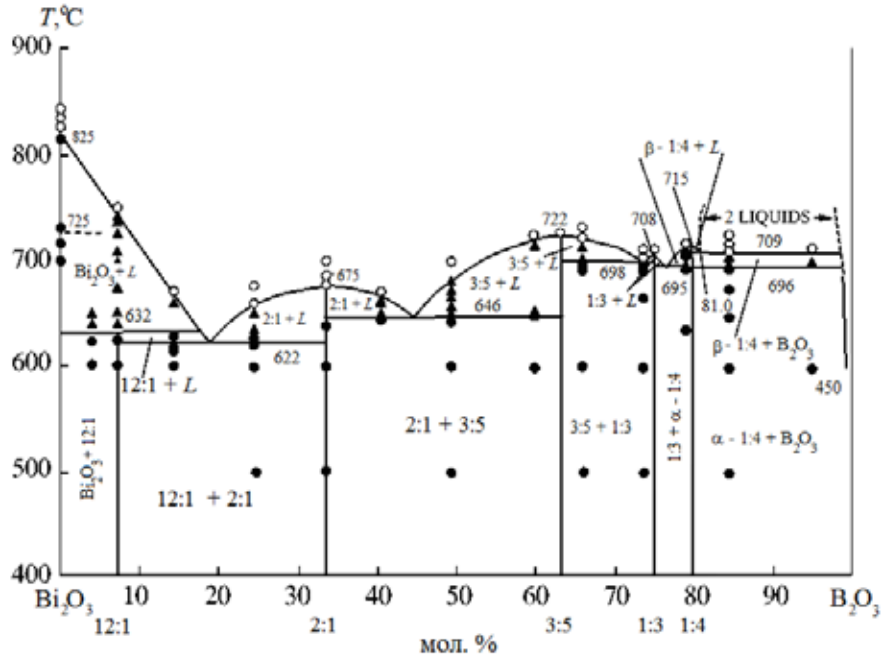


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ [6]

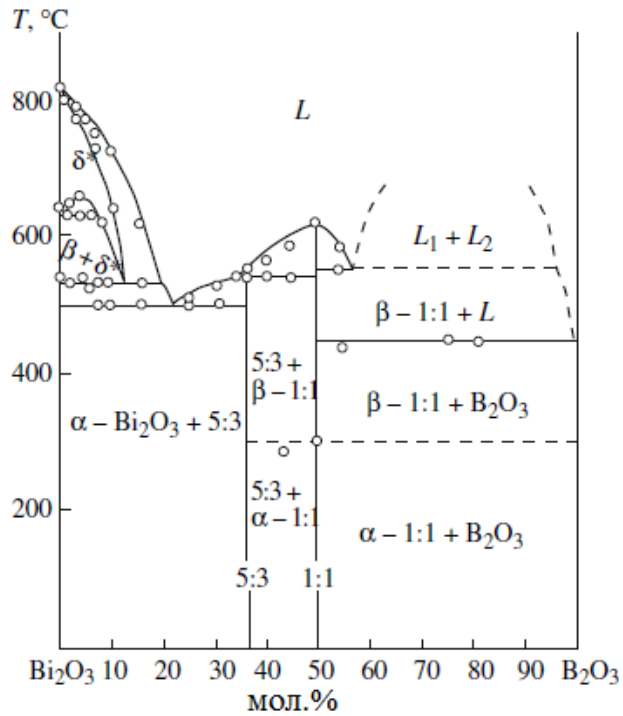


Рис. 2. Метастабильная диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ [7]

1. Получение боратов висмута

Согласно диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (рис. 1) соединение $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ плавится инконгруэнтно при 905 К. Вследствие этого оно не может быть получено из расплава. Для его получения используют метод выращивания из раствора в расплаве [8, 9] или метод твердофазного синтеза. В [9] отмечено, что получение монокристаллов $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ из раствора в расплаве имеет характерную особенность: ветвь кристаллизации заключена в узком концентрационном (14–18 мол. % B_2O_3) и температурном (622–628 К) интервалах.

Согласно [10, 11] уточнение фазовых взаимоотношений в области 0–20 мол. % B_2O_3 показывает, что соединение со структурой силленита в этой системе имеет состав $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 1\text{B}_2\text{O}_3$. Попытки получить фазу $25\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 1\text{B}_2\text{O}_3$, подобную по составу соединениям со структурой силленита с другими трехвалентными элементами, успеха не имели. Образец состава 25:1, независимо от времени отжига при температурах 893–913 К или при кристаллизации из расплава, всегда имел двухфазную смесь $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$.

Монокристаллы соединения $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ с размерами более 1 см³ были успешно выращены в направлениях [100], [110] и [111] с использованием усовершенствованного метода выращивания из раствора [12]. Благодаря высокому качеству кристаллов их структура была исследована методом рентгеновской дифракции.

Особенности выращивания кристаллов из боросодержащих растворов–расплавов проанализированы в [13, 14]. К настоящему времени синтезировано несколько сотен безводных соединений с борокислородными радикалами различной конфигурации, построенными из $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$. Принято, что предрасположенность к образованию крупных полианионов реализуется в высокой вязкости таких расплавов и стеклообразовании при охлаждении (существует мнение [15], что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ стекла образуются при содержании $\text{B}_2\text{O}_3 < 50$ мол. % вследствие вхождения висмута в микроанионную сетку стекла с образованием связей В – О – Вi). По данным [9], расплавы соединений $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, BiB_3O_6 и $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ имеют высокую вязкость и склонны к стеклообразованию, а выращивание кристаллов BiB_3O_6 и $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ осложняется расслоением расплава. Все это оказывает негативное влияние на качество выращиваемых кристаллов.

Вышеперечисленное было учтено [9] при определении условий выращивания кристаллов. Для получения гомогенного расплава в платиновый тигель загружали заранее синтезированную шихту, полученную методом твердофазного синтеза. Первоначально на платиновой проволоке выращивали блочный кристалл, один из блоков которого использовали в качестве исходной затравки. Затем методом Чохральского осуществляли выращивание монокристаллов боратов висмута. Скорость вытягивания была 0–0,2 мм/ч, а вращения затравки – 1,5–6,0 об/мин.

Поликристаллы метастабильного соединения BiBO_3 в [9] получали из шихты стехиометрического состава. Для этого расплав нагревали до $T = 1073$ К, а затем охлаждали со скоростью 5 К/ч.

В [16] поликристаллы $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ получали методом твердофазного синтеза. Монокристаллы этого соединения выращивали медленным охлаждением расплава стехиометрической смеси Bi_2O_3 и H_3BO_3 . Расплав в Pt тигле нагревали на 20 К выше температуры плавления. Затем в течение двух суток охлаждали до 893 К со скоростью 1,5 К/ч, после чего в течение 4 ч – до комнатной температуры. В результате на поверхности тигля образовывались удлиненные плоские

светлые кристаллы, а снизу – темные и более изометричные. Согласно РФА все кристаллы были $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Их различие по цвету в [16] было связано с недостатком на глубине кислорода.

Объемные монокристаллы $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ длиной 80 мм и диаметром 15 мм выращены методом Чохральского [17]. Рост кристалла осуществляли со скоростью 0,75–1,25 мм/ч при вращении его 25 об/мин.

В [18] приведены материалы по изучению условий кристаллизации в системе $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12} - \text{V}_2\text{O}_3$. Отмечено, что для системы $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ характерно наличие двух компонентов, существенно отличающихся по плотности при нормальных состояниях почти в пять раз (примерно на 6 г/см³). При этом она обладает уникальным свойством: составы с концентрацией V_2O_3 не менее 50 мол. % легко стеклуются при реальных скоростях охлаждения. Для выращивания монокристаллов это свойство является одной из самых больших технологических проблем (об этом говорилось и в работе [9]).

О выращивании монокристаллов $\text{Vi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ методом Чохральского сообщено в [19]. К сожалению, информации о технологических параметрах роста кристаллов нет.

Сведения о получении кристаллов $\text{Vi}_2\text{V}_6\text{O}_{12}$ (ViV_3O_6) и исследовании их свойств приведены в работах [9, 20–30].

Кристаллы $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ выращены авторами работ [31–33]. А.В. Егорышева и соавторы [33] получали кристаллы этого соединения методом Чохральского из шихты стехиометрического состава без добавления растворителя. Для обеспечения гомогенности расплава в тигель из Pt загружали порошок соединения, полученного твердофазным синтезом. Подчеркнуто, что сложность выращивания кристаллов $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ связана с высокой вязкостью расплава, склонностью к стеклообразованию и расслоением расплава. Кристаллы получали при постоянной температуре без вытягивания. Скорость вращения заправки, в качестве которой использовали поликристаллический образец, спеченный в твердофазной фазе, или проволоку из Pt, составляла 10 об/мин, переохлаждение расплава поддерживали постоянным: 17 К (высокотемпературная β -фаза) и 20 К (низкотемпературная α -фаза $\text{Vi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$). В обоих случаях получены сростки из кристаллов α - и β -модификаций, представляющие собой пластинки толщиной до 0,5 мм с максимальным размером до 2 см².

2. Структура и некоторые свойства боратов висмута

В работе [34] на основе расчета электронной структуры и параметров химической связи α -, β - и δ - Vi_2O_3 выполнен анализ стабильности фаз и механизм фазовых переходов в системе $\text{Vi} - \text{O}$. Установлено, что в ряду α -, δ - и β - Vi_2O_3 стабильность уменьшается. β - Vi_2O_3 обладает минимальным значением полной энергии кристаллической структуры и является метастабильной фазой. Металлическая связь в этих модификациях Vi_2O_3 оказалась слабой, и основная роль в химическом связывании принадлежит связям $\text{Vi} - \text{O}$.

Кристаллографические параметры боратов висмута [30] приведены в табл. 1.

Согласно [5] свойства боратов висмута зависят не только от их состава, но и от кристаллической структуры, в том числе и от отдельных структурных фрагментов, ответственных за характеристики конкретных свойств. Естественно, описание структуры подобных соединений необходимо делать с учетом этих фрагментов. Для этого проведено описание атомно-кристаллической структуры фаз в системе $n\text{Vi}_2\text{O}_3 - m\text{V}_2\text{O}_3$ на основе полиэдров бора и полиэ-

Таблица 1. Кристаллографические параметры структуры боратов висмута

Соединения	Сингония	Пр.гр.	Параметры ячейки					Плотность, г/см ³
			<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, β, γ , град	<i>Z</i>	
Bi ₂₄ B ₂ O ₃₉	cubic	<i>I</i> 23	10,123	–	–	–	1	9,189
Bi ₄ B ₂ O ₉	monoclinic	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	11,107	6,627	11,011	$\beta=91,04$	4	8,184
Bi ₃ B ₅ O ₁₂	orthorhom-bic	<i>Pnma</i>	6,530	7,726	18,578	–	2	6,188
BiB ₃ O ₆	monoclinic	<i>C</i> 2	7,116	4,993	6,508	$\beta=105,62$	2	5,033
α -Bi ₂ B ₈ O ₁₅	monoclinic	<i>P</i> 2 ₁	4,314	22,150	6,469	$\beta=105,49$	2	4,150
β - Bi ₂ B ₈ O ₁₅	triclinic	<i>P</i> $\bar{1}$	4,3159	6,4604	22,485	$\alpha=87,094$ $\beta=86538$ $\gamma=74,420$	2	4,103
β -BiBO ₃ *	monoclinic	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	6,585	5,027	8,349	$\beta=108,91$	4	6,803
β - BiB ₃ O ₆ **	monoclinic	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	14,1664	6,7514	4,4290	$\beta=102,125$	4	5,411
γ - BiB ₃ O ₆ **	monoclinic	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	8,4992	11,7093	4,2596	$\beta=121,141$	4	6,177
δ - BiB ₃ O ₆ **	orthorhom-bic	<i>Pca</i> 2 ₁	18,448	4,4495	4,2806	–	4	6,378
Bi ₃ [B ₆ O ₁₃ (OH)]**	triclinic	<i>P</i> 1	6,6257	6,6238	6,6541	$\alpha=89,998$ $\beta=89,982$ $\gamma=119,992$	1	6,021
Bi ₃ [B ₄ O ₆ (OH) ₂]OH**	triclinic	<i>P</i> 1	4,300	8,587	10,518	$\alpha=113,11$ $\beta=100,50$ $\gamma=90,36$	2	3,761
BiB ₂ O ₄ F	trigonal	<i>P</i> 3 ₂	6,7147	–	6,4688	–	3	6,196

дров висмута. После анализа кристаллических структур этих соединений заключено, что с увеличением отношений *m:n* усложняется строение боратных группировок (B_{*x+y*}O_{3*x+4y- δ*}) (*x* – количество треугольников (BO₃), *y* – количество тетраэдров (BO₄)), увеличивается число *x*, а число *y* сначала растёт (до *m:n* = 1,67), а затем остается постоянным (рис. 3). Отмечено, что при этом наблюдается переход от островных структур к слоистым. Поскольку данные для Bi₂₄B₂O₃₉ не «укладываются» на установленные зависимости (рис. 3), то в [5] сделано заключение, что эта фаза не относится к боратам, а принадлежит к семейству силленита.

Известно, что неподеленная пара электронов (Е-пара) у неполновалентных *p*-катионов (Bi³⁺) может быть как активной, так и пассивной. В анализируемых соединениях Е-пара в основном активна, что, по мнению авторов [5], затрудняет выбор числа ближайших атомов кислорода (КЧ(Bi)) и описание формы координационных полиэдров (КП(Bi)) из структурных данных.

Для определения КЧ(Bi) в [5] использован метод валентных связей. На основании выполненных расчетов была установлена зависимость среднего координационного числа ($\overline{\text{КЧ}}(\text{Bi})$) в структуре соединений общего состава *n*Bi₂O₃:*m*B₂O₃ от соотношения *m:n*. Найдено, что при увеличении последнего соотношения $\overline{\text{КЧ}}(\text{Bi})$ имеет тенденцию к уменьшению. Более того, по мере усложнения боратных группировок (B_{*x+y*}O_{3*x+4y- δ*}) увеличивается степень искажения $\overline{\text{КЧ}}(\text{Bi})$ (рис. 4).

Структуру монокристаллов Bi₄B₂O₉ в [16] исследовали при температурах 293, 473 и 723 К. Отмечено, что структура Bi₄B₂O₉ является островной в соответствии с изолированным распо-

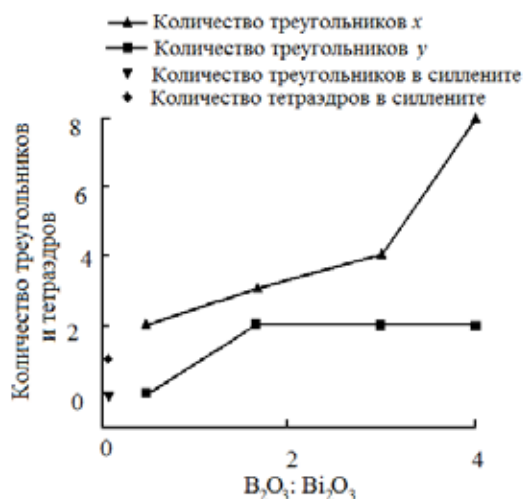


Рис. 3. Изменение количества треугольников (BO_3) тетраэдров (BO_4) в структурах исследованных боратов в зависимости от отношения $m:n$

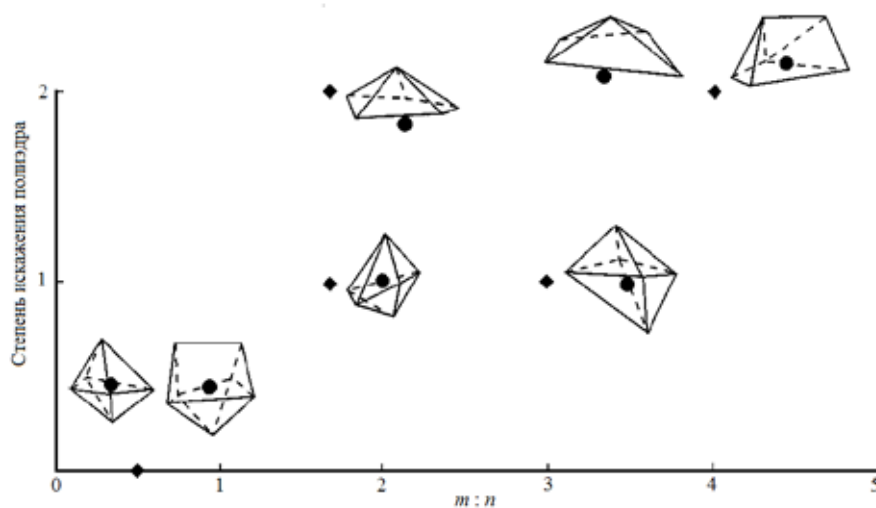


Рис. 4. Связь между степенью искажения КП(Bi) и строением боратных группировок

ложением треугольников BO_3 , каркасной по характеру объединения $Bi-O$ -полиэдров и сложной в аниоцентрированном аспекте. При изменении температуры отдельные и средние длины связей меняются слабо не только в треугольниках BO_3 , но и в висмутовых полиэдрах: средние длины связи $Bi-O$ меняются в интервале 293–723 К менее чем на 0,01 Å.

Согласно [5] структура $Bi_3B_5O_{12}$, как и структура $Bi_4B_2O_9$, островного типа, но при этом «островки» в $Bi_3B_5O_{12}$ более сложного состава. Они состоят из двух боратных колец $3 : [2\Delta + T]$ и $3 : [\Delta + 2T]$ (Δ – треугольник, T – тетраэдр). Эти кольца соединяются тетраэдром с образованием компактного фрагмента $[B_5O_{11}]^{7-}$ – пентаборатной группы. Особо отмечено [5], что пентаборатный блок в изолированном виде найден только в данной структуре.

В структуре $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ бесконечные цепочки из чередующихся треугольников и тетраэдров располагаются вдоль направления $\langle 110 \rangle$ [5]. В квазислоистой структуре $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (боратные слои чередуются со слоями Bi) отмечены структурные фрагменты в виде колец ($6 : [4\Delta + 2\Gamma]$), которые образуются за счет конденсации двух $3 : [2\Delta + \Gamma]$ с обобществлением тетраэдров (VO_4). Последние в нецентросимметричной структуре $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ориентированы полярно.

По данным [33], слоистая структура $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ построена из чередующихся борокислородных анионов $[\text{VO}_3]^{3-}$ и $[\text{VO}_4]^{5-}$ и атомов Bi. При этом группы VO_3 и VO_4 образуют за счет мостиковых атомов кислорода двумерную сетку из тригональных пирамид и тетраэдров в соотношении $2\Delta:1\Gamma$.

В [29] для $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ выделено несколько полиморфных модификаций.

Сведения о структуре $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ приведены в работах [5, 31-33]. По данным [33], для этого соединения наблюдается довольно сложный тип каркасной структуры, в которой выделяют несколько типов бесконечных цепей. В то же время наряду с последними структура $\alpha\text{-Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ содержит также 4-, 6-, 8-, 12- и 24-членные циклы.

Соединения $\text{Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ кристаллизуются в двух полиморфных модификациях [5]. Высоко-температурная модификация $\beta\text{-Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ имеет триклинную сингонию с неизвестной кристаллической структурой. Структура низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{V}_8\text{O}_{15}$ исследована авторами работы [33].

Колебательные спектры кристаллов боратов висмута приведены в [9]. Эти данные для ИК-спектров пропускания показаны на рис. 5; положения линий, наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах, в качестве примера приведены для $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в табл. 2.

Заметим, что для анализа особенностей атомного строения кристаллов силленитов $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ исследованы спектры комбинационного рассеяния света [35], изучены спектры поглощения и кругового дихроизма в области края фундаментального поглощения [36].

Таблица 2. Положения линий (см^{-1}), наблюдаемых в ИК- и КР-спектрах боратов висмута

$\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$				$\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$			
КР	КР	ИК	Отнесение	КР	КР	ИК	Отнесение
54		480			453	447	$\delta (\text{Bi}_{(4)} - \text{O})$
63	522			133	577	574	$\delta (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$
83	532	528		167	650	645	$\delta (\text{Bi}_{(4)} - \text{O})$
97	553			192	667	671	} $\gamma (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$
129		576		209	685		
141	624			269	718	725	} $\gamma (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$
206	696	698	} $\gamma (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$	315	742	738	
232	723	722			369	860	855
275	853		$\nu_s (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$	394	942	949	
341	1121	1116	} $\nu_{as} (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$		1065	1066	} $\nu_{as} (\text{Bi}_{(4)} - \text{O})$
372	1201					1097	
458	1280	1276	} 2γ		1194	1209	} $\nu_{as} (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$
	1398	1406				1293	
	1443				1380	1389	} ν (полианиона)
					1401	1406	
					1452	1448	} $2\gamma (\text{Bi}_{(3)} - \text{O})$
					1484	1487	

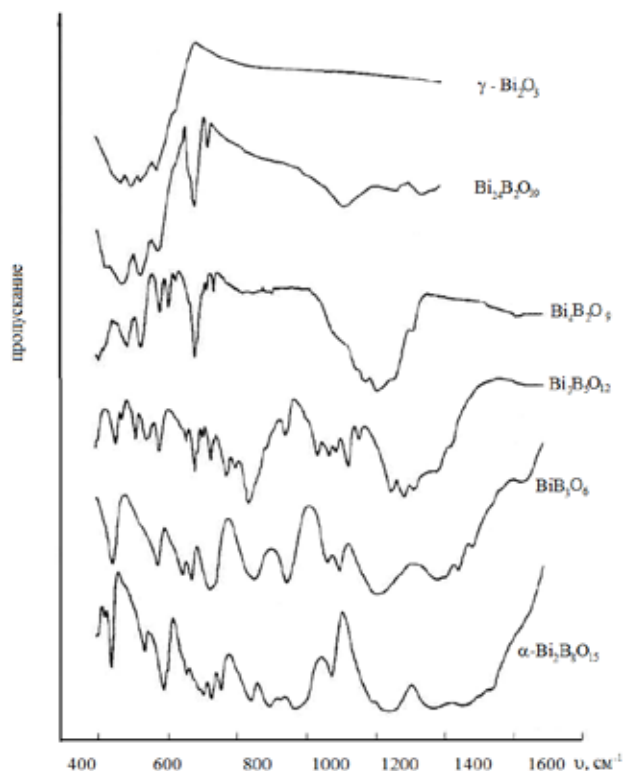


Рис. 5. ИК-спектры пропускания боратов висмута

Спектроскопия стекол $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ проведена в работе [37], а стекло $x\text{Bi}_2\text{O}_3(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 60, 70$ и 80 мол. %) в [38].

Авторы работ [39] и [40] исследовали влияние легирования медью ($99,5\% [x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]0,5\% \text{CuO}$) при $0,07 \leq x \leq 0,625$ и железом ($95\% [x\text{B}_2\text{O}_3(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3]0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$) при $0,07 \leq x \leq 0,90$ на структуру стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Данные по оптическим свойствам BiB_3O_6 приведены в [28].

Электрические свойства стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ изучались исследователями [41, 42], $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ – авторами работ [43] и [44] соответственно.

В [45] выполнен анализ термической стабильности и кинетики кристаллизации стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 30$ мол. % B_2O_3 .

Работа [46] посвящена изучению механических свойств стекол $20\text{PbO} \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 20-60$ мол. %).

Высокотемпературная теплоемкость стекол боратов висмута измерена авторами работы [47]. На рис. 6 приведены эти данные. Аномальный рост C_p этих стекол на кривой $C_p = f(T)$ был связан с размягчением стекла, сопровождающимся эндотермическим эффектом [48, 49].

Для соединений $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ и BiBO_3 значения C_p до температуры размягчения могут быть описаны следующими уравнениями соответственно:

$$C_p = 369,26 + 156,1 \cdot 10^{-3} T - 115,49 \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

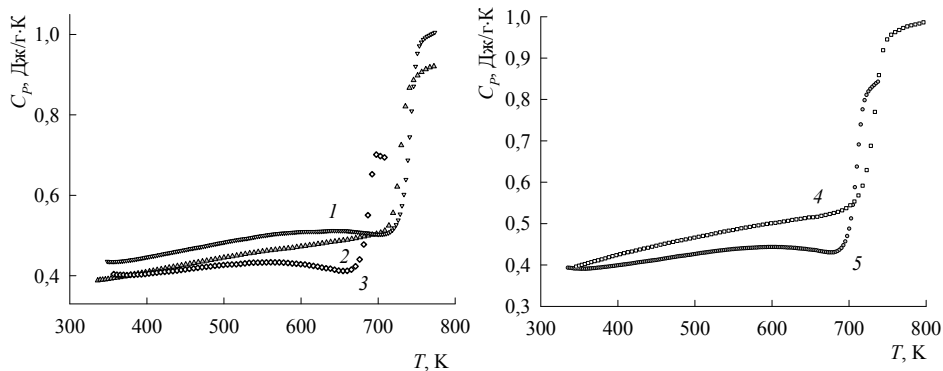


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости боратных стекол: 1 – 35 мол.% Bi_2O_3 – 65 мол.% B_2O_3 ; 2 – 40 мол.% Bi_2O_3 – 60 мол.% B_2O_3 ; 3 – 48,5 мол.% Bi_2O_3 – 51,5 мол.% B_2O_3 ; 4 – $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$; 5 – BiBO_3

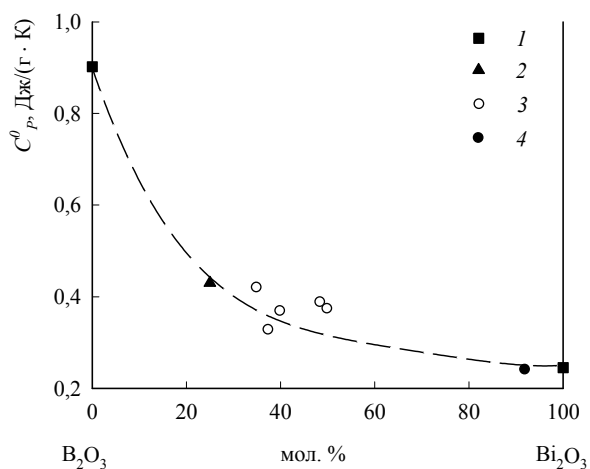


Рис. 7. Зависимость стандартной теплоемкости боратов висмута от состава: 1 – [50], 2 – [22], 3 – наши данные [47], 4 – [51]

$$C_p = 80,39 + 65,5 \cdot 10^{-3} T - 4,52 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

В [47] установлено, что имеется определенная корреляция между составом оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ и стандартной теплоемкостью (рис. 7). Из этих данных следует, что значения C_p^0 убывают по мере роста содержания Bi_2O_3 . Это явление было связано с эффектом атомных масс: фоновые частоты должны лежать ниже для оксидов с высоким содержанием Bi_2O_3 , что ведет к уменьшению температуры Дебая и, соответственно, теплоемкости оксидов с более высоким содержанием тяжелых атомов.

3. Свойства боратов висмута в жидком состоянии

Получение монокристаллов висмута из растворов – расплавов и методом Чохральского, естественно, требует сведений о свойствах расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. К сожалению, таких данных

об этих расплавах крайне мало. В этой связи обращает на себя внимание работа [52], в которой отмечено, что структура и свойства расплавов боратов висмута сразу после плавления отличаются от таковых для расплава, который был выдержан в течение длительного времени (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что с увеличением времени выдержки расплава при 1123 К температура стеклования увеличивается. Объяснение данному явлению может быть связано с селективным испарением компонентов из расплава. В [52] принято во внимание, что снижение концентрации Bi_2O_3 в стеклах боратов висмута приводит к уменьшению плотности и увеличению температуры стеклования. Выполненный анализ показал, что в пределах ошибки эксперимента содержание висмута во всех пробах одинаково. Эти данные свидетельствуют о том, что испарение Bi_2O_3 можно исключить. В то же время испарение V_2O_5 из расплава привело бы к постепенному увеличению доли висмута в расплаве и, следовательно, к увеличению плотности стекла. Из табл. 3 видно, что наблюдается противоположное: происходит уменьшение плотности стекла со временем выдержки расплава. Из этого следует, что нет испарения элементов из расплава, а имеются необычно медленные структурные перестройки расплавов боратов висмута.

Поверхностное натяжение расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ измерили авторы работы [53]. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Нами измерена вязкость и электропроводность расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. При этом во внимание принималось следующее. К настоящему времени синтезировано несколько сотен без-

Таблица 3. Свойства стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 60$ мол. % V_2O_5 после различной выдержки расплава при 1123 К

τ , мин	C_{Bi} , масс. %	d , г/см ³	$u \cdot 10^3$, м/с	T_g , °C
15	$73,3 \pm 1,5$	5,837	3,846	455
45	$74,6 \pm 1,5$	5,647	3,894	458
132	$73,1 \pm 1,5$	5,165	3,962	470
190	$74,5 \pm 1,5$	5,051	3,995	470
220	$72,9 \pm 1,5$	4,970	4,021	474

Примечание: d – плотность, u – скорость ультразвука, T_g – температура стеклования.

Таблица 4. Поверхностное натяжение расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$

Bi_2O_3 , мол. %	σ , мДж/м ² при T , К								
	973	1023	1073	1123	1173	1223	1273	1323	1373
0	-	-	-	83,5	84,8	86,4	88,3	90,2	91,7
10	-	78,9	80,3	82,6	84,2	86,1	88,1	90,0	91,3
20	-	77,7	78,6	81,7	84,2	86,2	87,9	89,3	90,3
30	-	142,4	141,0	140,4	139,0	138,4	138,8	139,4	140,2
40	-	190,0	186,6	183,8	181,5	179,8	177,6	175,4	173,3
50	214,8	213,0	211,4	209,6	208,2	206,9	205,5	203,7	200,9
60	221,0	220,6	220,0	220,1	219,6	218,4	217,5	215,2	212,3
70	227,4	227,8	227,9	227,6	227,1	226,2	224,6	222,8	219,6
80	-	227,1	227,0	226,6	226,1	225,6	225,4	224,2	223,3
90	-	223,6	223,3	222,4	221,9	221,2	220,5	219,2	218,4
100	-	-	-	217,1	216,1	215,6	214,8	213,1	211,7

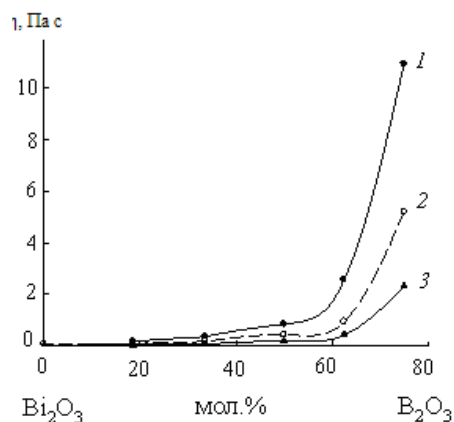


Рис. 8. Влияние состава расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ на вязкость. T , К: 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1273

водных соединений с борокислородными радикалами различной конфигурации, построенными из $[\text{VO}_3]^{3-}$ и $[\text{VO}_4]^{5-}$ [13, 14]. Считается, что предрасположенность к образованию крупных полианионов реализуется в высокой вязкости таких расплавов и стеклообразовании при их охлаждении (существует мнение [54], что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ стекла образуются при содержании Bi_2O_3 вследствие вхождения висмута в микроанионную сетку стекла с образованием связей $\text{B} - \text{O} - \text{Bi}$). По данным [9], расплавы многих боратов висмута имеют высокую вязкость и склонны к стеклообразованию, что осложняет выращивание монокристаллов.

Измерение вязкости расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ проведено с использованием низкочастотной вибрационной вискозиметрии [55]. Методика экспериментов аналогична описанной ранее [56, 57].

На рис. 8 показано влияние состава расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ на вязкость.

Можно отметить, что с увеличением содержания в расплавах до ~ 50 мол. % V_2O_3 значения η плавно увеличиваются, а затем, с дальнейшим ростом концентрации V_2O_3 , происходит значительное увеличение вязкости расплавов. Последнее, по-видимому, можно было ожидать, так как расплавленный оксид бора имеет очень высокую вязкость [58]. Установленное влияние состава расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ на η (рис. 8) может быть связано со следующими явлениями. Согласно [52] Bi_2O_3 может выступать в качестве сеткообразователя при высоких концентрациях. Действуя в качестве сеткообразователя, атомы Bi имеют тенденцию к образованию связей с единицами (VO_3) , а не с тетраэдрическими – (VO_4) . Из-за способности действовать как сеткообразователь атомы Bi могут участвовать в кооперативных структурных перестройках, происходящих в расплаве, в большей степени. Тетраэдрические единицы бора нестабильны в присутствии ионов Bi^{3+} , и вследствие этого происходит уменьшение доли четырехкоординированного бора. О последнем свидетельствуют и данные [53].

Наши данные по электропроводности расплавов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 9.

При 1000 К значения α чистого оксида висмута не приведены, так как его температура плавления равна 1098 К [6, 59]. Кроме того, при содержании в расплавах более 75 мол. % V_2O_3 происходит расслоение [6], поэтому в этой области составов измерения α не проводились. Из рис. 9 следует, что с увеличением содержания в расплаве V_2O_3 значения α закономерно уменьшаются.

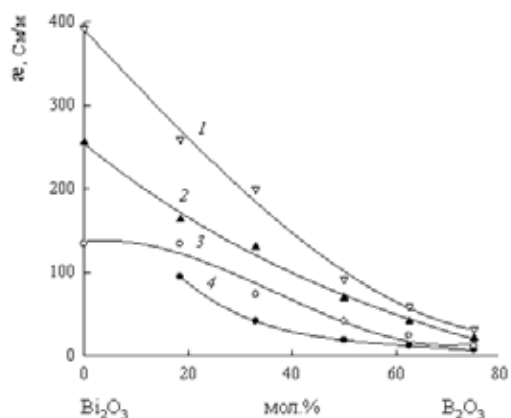


Рис. 9. Влияние состава расплавов $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ на электропроводность. T , К: 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1200; 4 – 1273

Можно отметить близкие значения α чистого Vi_2O_3 и эвтектики (18,5 мол. % V_2O_3) при 1100 К. Поскольку для Vi_2O_3 перегрев относительно точки плавления составлял всего 2 К, а для эвтектики ~ 205 К, то можно было ожидать, что в последнем случае значения α должны быть выше. Тем не менее этого в экспериментах не наблюдается. Не исключено, что это связано с тем, что добавляемый к Vi_2O_3 оксид бора обладает очень низкой электропроводностью [60, 61]. Сопоставить полученные значения α с другими данными не представлялось возможным, так как для $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ и систем на их основе такие сведения приведены для стекол [41-44].

Сопоставление влияния состава на электропроводность (рис. 9) и вязкость (рис. 8) показывает, что они меняются антибатно: рост вязкости сопровождается падением электропроводности с увеличением содержания в расплавах оксида бора. Это свидетельствует о том, что уменьшение подвижности носителей тока и их концентрации определяется увеличением вязкости расплавов, так как общее выражение для оценки α имеет вид [62]

$$\alpha = en\mu, \quad (3)$$

где e – заряд электрона, n и μ – соответственно число носителей тока и их подвижность, которые уменьшаются с добавлением V_2O_3 в расплав.

Структура и свойства жидкого оксида бора достаточно хорошо изучены [48, 56, 58, 60, 61, 63–65], в то время как для Vi_2O_3 такие сведения крайне ограничены [8, 66].

Отметим, что анализ структуры расплавов $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ можно сделать на основании структуры стекол. В данном случае нужно принять во внимание экспериментальные данные о структурном подобии расплавов и стекол, выводы о возможности установления структуры расплава на основании исследования конденсированного состояния [60]. В [48] утверждается, что учение о координации и взаимозаменяемости ионов в кристаллических силикатах может быть с некоторыми оговорками перенесено и на стеклообразное состояние силикатов. Можно предположить, что сделать подобное возможно и для боратных систем. К тому же в [52] приведены доказательства того, что расплавы боратов действительно помнят о своей предыдущей истории (в том числе тепловой).

Полученные нами величины α чистого Bi_2O_3 совпадают с данными [67] и близки к значениям [68]. Согласно [68] полученные величины α по абсолютному значению для Bi_2O_3 не дают возможности однозначно определить, каковы при этом доли электронной и ионной проводимости. В то же время на основании положительного температурного коэффициента удельной электропроводности оксид висмута отнесен к дырочному проводнику. После изучения межфазной границы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}$ сделан вывод о наличии высокой доли ионной составляющей у твердого Bi_2O_3 [66], хотя авторы работы [69] говорят о преимущественно ковалентном характере связи в твердом Bi_2O_3 в области предплавления. Полупроводниковый характер проводимости Bi_2O_3 в области температур от комнатной до 870 К отмечен и в работе [70]. К сказанному выше следует добавить, что все модификации этого оксида являются кислорододефицитными фазами $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$ [71]. Наличие примеси металлического висмута в Bi_2O_3 , согласно [72], может сказаться на экспериментальных результатах по электропроводности. Заметим, что кроме термической устойчивости Bi_2O_3 необходимо учитывать и состав газовой атмосферы [73]. Принимая во внимание данные [66, 74], можно предположить, что в жидком состоянии в атмосфере воздуха изменение стехиометрии Bi_2O_3 практически не происходит.

Сопоставление величин энергии активации вязкого течения E_η и электропроводности E_α для различных оксидов показывает [75], что

$$n = E_\eta/E_\alpha > 1, \quad (4)$$

т.е. энергия активации вязкого течения больше, чем энергия активации электропроводности. Данное явление связано с тем, что вязкое течение обуславливается более крупными частицами, тогда как электропроводность, наоборот, частицами, обладающими наибольшей подвижностью. Вследствие этого совместное рассмотрение данных по вязкости и электропроводности расплавленных оксидов позволяет судить об их свойствах и строении. Для чистого Bi_2O_3 значение $n < 1$, а при содержании в расплаве 18,5 мол. % V_2O_5 наблюдается переход к обратному соотношению $n > 1$. Согласно [62] это может быть тогда, когда при увеличении концентрации в расплаве V_2O_5 повышается доля ионной проводимости. Для остальных исследованных составов расплавов значения E_η и E_α близки между собой, т.е. $n \approx 1$. Последнее означает, что значительная доля тока переносится теми же частицами, которые определяют вязкость [62, 75].

4. Фазовые взаимоотношения

в многокомпонентных системах на основе Bi_2O_3 - V_2O_5

Изучение фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ (0–70 мол. % Li_2O) проведено в основном в субсолидусной области [76]. Установлено, что тройные соединения в системе не образуются. Разрезы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 - \text{LiVO}_2$, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9 - 1\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12} - 1\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_5$ являются квазибинарными и эвтектическими. Температуры эвтектического взаимодействия компонентов в этих разрезах равны 888, 897, 913 и 968 К соответственно.

Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ исследованы авторами работы [77]. Отмечено, что в области концентраций более 50 мол. % Na_2O изучение системы на воздухе осложняется протеканием процессов окисления висмута с образованием соответствующих висмутатов натрия. Поскольку эта часть системы принадлежит сечению с участием Bi_2O_5 , то

проведенные исследования ограничены областью $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{NaBiO}_2 - \text{NaBO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$. Новых тройных соединений в этой системе не обнаружено.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ было найдено новое тройное соединение $\text{K}_6\text{Bi}(\text{BO}_3)_3$ [78]. Установлено, что оно существует при температуре выше 898 К и плавится конгруэнтно при 1043 К.

Сведения о фазовых взаимодействиях в системе $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ приведены в [79, 80]. В обеих работах установлено образование нового тройного соединения $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ и подтверждено существование $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Кроме того, в работе [80] отмечено, что плавление соединения $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ и последующая кристаллизация расплава приводят к образованию двухфазной смеси из боратов CaB_2O_4 и BiBO_3 .

По данным [81], в системе $\text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ образуются четыре соединения: $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$ имеет фазовый переход при 1123 К и существует до температуры 1158 К, при которой распадается в твердом состоянии; $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$ плавится конгруэнтно при 1080 К; $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ плавится конгруэнтно при 1003 К; BaBiBO_4 плавится инконгруэнтно при 1053 К.

Область стеклования в системе $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ установлена в [82], а оптические и другие свойства этих стекол – в работе [83].

Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ изучены в субсолидусной области [84]. Обнаружено новое тройное соединение состава $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{B}_8\text{O}_{21}$, которое образуется по перитектическому типу.

В заключение отметим, что в ряде работ были изучены стекла на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$: $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [85], $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ [86], $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ [87], $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$ [88].

Список литературы

1. Becker P. Thermal and optical properties of glasses of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // *Cryst. Res. Technol.* 2003. V. 38. № 1. P. 74-82.
2. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO) // *Solid State Commun.*, 1999. V. 109. P. 249-251.
3. Kaminskii A., Becker P., Bohaty L. et al. Monoclinic bismuth triborate BiB_3O_6 – a new efficient $\chi^{(2)+\chi^{(3)}}$ – nonlinear crystal multiple stimulated Raman scattering and selfsum – frequency lasing effects // *Optic Commun.*, 2002. V. 206. P. 179-191.
4. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Linear optical properties of the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 1. P. 240-244.
5. Кузьмичева Г.М., Мельникова Т.И. Структурные особенности боратов висмута в системе $n\text{Bi}_2\text{O}_3 - m\text{B}_2\text{O}_3$ // *ЖНХ.* 2009. Т. 54. № 1. С. 74-81.
6. Levin E.M., McDaniel C.L. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Cer. Soc.*, 1962. V. 45. № 8. P. 355-360.
7. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Егорышева А.В. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // *ЖНХ.* 2002. Т. 47. № 8. С. 1362-1364.
8. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы – расплавы. М.: МГУ, 1991. 221 с.
9. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф. и др. Колебательные спектры кристаллов боратов висмута // *Кристаллография.* 2005. Т. 50. № 1. С. 135-144.
10. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+6}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.

11. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Синтез и особенности строения $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ со структурой силленита // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 859-863.
12. Burianek M., Held P., MThlberg M. Improved single crystal growth of the boron sillenite " $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ " and investigation of the crystal structure // Cryst. Res. Technol. 2002. V. 37. № 8. P. 785-796.
13. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: МГУ, 1983. 215 с.
14. Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов – расплавов // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 546-554.
15. Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. Прогресс полимерной химии боратов // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 353-392.
16. Филатов С.К., Шепелев Ю.Ф., Александрова Ю.В. и др. Исследование структуры оксобората висмута $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_6$ при температурах 20, 200 и 450 °С // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 1. С. 26-33.
17. Muehlberg M., Burianek M., Edongue H. et al. $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ – crystal growth and some new attractive properties // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237-239. P. 740-744.
18. Заварцев Ф.Ю., Загуменный А.И., Кутовой С.А. и др. Выращивание кристаллов в системе $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ - B_2O_3 // Тр. Ин-та общ. физики РАН. 2008. Т. 64. С. 81-94.
19. Егорышева А.В., Бурков В.И., Горелик В.С. и др. Комбинационное рассеяние света в монокристалле $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2001. Т. 43. № 9. С. 1590-1593.
20. Becker P., Bohaty L. Thermal expansion of bismuth triborate // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. № 11. P. 1175-1180.
21. Teng B., Wang J., Wang Z. et al. Growth and investigation of a new nonlinear optical crystal: bismuth borate BiB_3O_6 // J. Cryst. Growth. 2001. V. 224. № 3-4. P. 280-283.
22. Teng B., Wang J., Wang Z. et al. Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 // J. Cryst Growth. 2001. V. 233. № 1-2. P. 282-286.
23. Becker P., Wickleder C. Crystal growth and spectroscopic characterization of BiB_3O_6 : RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) // Cryst. Res. Technol. 2001. V. 36. № 1. P. 27-37.
24. Teng B., Wang J., Cheng X. et al. Growth defects in BiB_3O_6 crystals observed with white-beam synchrotron topography // J. Cryst. Growth. 2002. V. 235. № 1-4. P. 407-410.
25. Зайцев А.И., Васильев А.Д. Фазообразование в процессе кристаллизации стекол состава BiB_3O_6 // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2007.02.5. С. 1-4.
26. Wan S., Neng B., Zhang X. et al. Investigation of a BiB_3O_6 crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 211-215.
27. Cong R., Zhu J., Wang Y. et al. Phase transitions among four BiB_3O_6 polymorphs: a detailed investigation // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 1971-1978.
28. Ghotbi M., Ebrahim-Zadeh M. Optical second harmonic generation properties of BiB_3O_6 // Optics Express. 2004. V. 12. № 24. P. 6002-60019.
29. Li L., Li G., Wang Y. Bismuth borates: two new polymorphs of BiB_3O_6 // Inorganic Chemistry. 2005. V. 44. № 23. P. 8243-8248.
30. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. Efficient nonlinear optical material BiB_3O_6 (BIBO) // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 13. P. 1461-1476.
31. Заварцев Ф.Ю., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. и др. Получение и строение кристаллов α - $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 754-759.

32. Becker P., Held P. Crystal growth and basic characterization of the bismuth borate $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // *Cryst. Res. Technol.* 2001. V. 38. № 12. P. 1353-1356.
33. Егорышева А.В., Канищева А.С., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и кристаллическая структура бората висмута $\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$ // *ЖНХ.* 2002. Т. 47. № 12. С. 1961-1965.
34. Жуков В.П., Жуковский В.М., Зайнуллина В.М. и др. Электронная структура и химическая связь в полиморфных модификациях оксида висмута // *ЖСХ.* 1999. Т. 40. № 6. С. 1029-1036.
35. Егорышева А.В., Бурков В.И., Каргин Ю.Ф. и др. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа особенностей атомного строения кристаллов силленитов // *ЖНХ.* 2005. Т. 50. № 2. С. 278-286.
36. Егорышева А.В. Край поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{B}, \text{Ga}, \text{P}, \text{V}, [\text{Al}, \text{P}], [\text{Ga}, \text{P}], [\text{Fe}, \text{P}], [\text{Zn}, \text{V}]$) со структурой силленита // *ЖНХ.* 2005. Т. 50. № 3. С. 561-466.
37. Rada S., Culea E., Rus V. Spectroscopic and quantum chemical investigation of the $4\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass structure // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 6094-6098.
38. Imanishi K., Watanabe Y., Watanabe T. et al. Degenerate two-photon absorption spectra in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ glass // *J/ Non-Cryst. Solids.* 1993. V. 259. № 1-3. P. 139-143.
39. Baia L., Stefan R., Kiefer W. et al. Structural investigation of copper doped $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses with bismuth oxide content // *J/ Non-Cryst. Solids* 2002. V. 303. № 3. P. 379-386.
40. Baia L., Stefan R., Popp J. et al Vibrational spectroscopy of highly iron doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ glass systems // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 324. № 1-2. P. 109-117.
41. Yawale S.P., Rakade S.V. D.c. conductivity and hopping mechanism in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 5451-5455.
42. El-Shaarawy M.G., El-Batal F.H. Electrical conduction in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glassy system // *Phys. Chem. Glasses-Eur. J. Glass Sci. Technol.* 2002. V. 43. № 5. P. 247-253.
43. Nadeem M.Y., Javed Asim, Wasiq M.F. Electrical transport phenomenon in the lead bismuth borate glasses // *Braz. J. Phys.* 2009. V. 39. № 2. P 280-282.
44. Kishore S.N., Agarwal A., Seth V.P. et al. Thermal and electrical properties of $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2008. V. 46. № 10. P. 719-721.
45. Shaaban E.R. Comparative study of thermal stability and crystallization kinetics of $70\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $70\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO}$ glasses // *Phys. B.* 2011. V. 406. P. 406-411.
46. Watanabe T., Muratsubaki K., Benino Y. et al. Hardness and elastic properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3 -$ based glasses // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 2427-2433.
47. Иртюго Л.А., Денисов В.М., Жереб В.П. и др. Высокотемпературная теплоемкость стекол боратов висмута // *Журн. СФУ. Химия.* 2011. Т. 4. № 4. С. 344-349.
48. Аппен А.А. Химия стекла. М.: Химия, 1970. 352 с.
49. Халимовская-Чуркина С.А., Привень А.И. Рост теплоемкости оксидных стекол в интервале температур от 100 К до нижней границе стеклования // *ФХС.* 2000. Т. 26. № 6. С. 768-782.
50. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
51. Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V. et al. Growth of sillenite-structure single crystals // *Inorganic Materials.* 2005. V. 41. Suppl. 1. P. 524-546.

52. Khanna A., Sawhney K.J.S., Tiwart M.K. Effects of melt ageing on the density, elastic modulus and glass transition temperature of bismuth borate glasses // *J. Phys. Cond. Mater.* 2003. V. 15. P. 6659-6670.
53. Fujino S., Hwang C., Morinada K. Surface tension of PbO-B₂O₃ and Bi₂O₃-B₂O₃ glass melts // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 2207-2212.
54. Тарасевич Б.П., Кузнецов Е.В. Прогресс полимерной химии боратов // *Успехи химии.* 1987. Т. 56. № 3. С. 353-392.
55. Калун А.Б., Мешалкин А.Б. Вибрационные методы в теплофизических и физико-химических исследованиях // *ТВТ.* 2010. Т. 48. № 4. С. 553-560.
56. Мусихин В.И., Пастухов Э.А., Денисов В.М. и др. Вязкость расплавов в системах на основе оксида бора // *Расплавы.* 1992. № 4. С. 40-45.
57. Денисов В.М., Истомин С.А., Денисова Л.Т. и др. Вязкость и электропроводности расплавов системы GeO₂-PbO // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 2010. № 2. С. 26-29.
58. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
59. Risold D., Hallstedt B., Gaucker L.J. et al. The bismuth – oxygen system // *J. Phase Equilibria.* 1995. V. 13. № 3. P. 223-234.
60. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.
61. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов. Справочник / Под ред. Н.А. Ватолина. М.: Металлургия, 1995. 649 с.
62. Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977. 190 с.
63. Немилов С.В. Вязкость боратных стеклообразующих расплавов: особенности тетраэдра BO₄ как кинетической единицы // *ФХС.* 1997. Т. 23. № 1. С. 3-42.
64. Bernatz K.M., Echeverria I., Simon S.L. et al. Viscoelastic properties of amorphous boron trioxide // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 289. № 1-3. P. 9-16.
65. Sakowski J., Herms G. The structure of vitreous and molten B₂O₃ // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 293-295. P. 304-311.
66. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 526 с.
67. Пастухов Э.А., Белоусова Н.В., Гильдебрандт Э.М. и др. Изучение свойств расплавов Bi₂O₃-CaO и Bi₂O₃-BaO // *Расплавы.* 1997. № 5. С. 13-17.
68. Золян Т.С., Регель А.Р. Электропроводность и термоэдс Bi₂O₃ в твердом и жидком состояниях // *ФТТ.* 1963. Т. 5. № 9. С. 2420-2427.
69. Федоров В.И., Давыдов И.Я. Исследование термоэлектрических свойств окислов ванадия, висмута и сурьмы в интервале температур 500-1500 К // *ТВТ.* 1978. Т. 16. № 4. С. 765-772.
70. Орлов В.Г., Буш А.А., Иванов С.А. и др. Аномалии физических свойств α-формы оксида висмута // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 5. С. 865-870.
71. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В. и др. О термической устойчивости Bi₂O₃ // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 12. С. 1937-1945.
72. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

73. Моисеев Г.К., Куликова Т.В., Шубин А.Б. и др. Термодинамическое моделирование поведения оксидов Bi_2O_5 , BiO_2 , Bi_2O_3 , BiO и Bi_8O_{11} в среде аргона и кислорода. I. Термическая стабильность и агрегатное состояние // Электр. журн. «Исследовано в России». 2007. Т. 10. С. 1105-1110 // <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2—7/105.pdf>.
74. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомина С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
75. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. 704 с.
76. Каргин Ю.Ф., Угорышева А.В. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 12. С. 2038-2040.
77. Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2005. Т. 50. № 12. С. 2068-2071.
78. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Фазовые равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2005. Т. 50. № 11. С. 1851-1854.
79. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Бораты кальция – висмута в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 1. С. 76-81.
80. Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Шворнева Л.И. и др. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ в субсолидусной области // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 9. С. 1614-1618.
81. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д. и др. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 12. С. 2078-2082.
82. 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. 1397-1401.
83. Милюков Е.М., Вильчинская Н.Н., Макарова Т.М. Оптические постоянные и некоторые другие характеристики стекол системы $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ФХС. 1982. Т. 8. № 3. С. 347-350.
84. Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 3. С. 522-526.
85. Nie Q.H., Chen Y.F., Xu T.F. et al. Nonlinear optical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // J. Wuhan University Techn. 2007. V. 22. № 4. P. 806-808/
86. Xu T.F., Chen F.F., Dai S.X. et al. Third – order optical nonlinear characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2$ ternary glasses // Phys. B. 2009. V. 404. P. 2012-2015.
87. Zhang J., Nie Q., Dai S. et al. Nonlinear optical properties in bismuth – based glasses // J. Wuhan University Techn. 2011. V. 26. № 1. P. 61-64.
88. Ehasanulla M., Srikanth K., Rao A.V. et al. Spectroscopic and magnetic properties of $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with FeO // RASĀYAN J. Chem. 2011. V. 4. № 2. P. 343-353.

The Bismuth Borates

**Viktor M. Denisov,
Natalia V. Belousova and Liubov T. Denisova**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia*

Data on phase equilibriums and thermodynamic properties of bismuth-borate system are considered. Methods of obtaining bismuth borates are analyzed. Data on the structure of solids as well as the electrical conduction, viscosity and surface tension of liquid bismuth borates are given.

Keywords: bismuth borates, methods of obtaining, phase equilibriums, structure.
