

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЖЕРЕБ ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА

УДК 541.123.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ: $B_{1/2}O_3 - P_2O_5 - Z_2O_3$,

ГДЕ $Z - B, Al, Ga, Fe$

специальность 02.00.04 - Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 1988 г.

*Дорогому
Савиному с
пожеланиями скорейшего
защиты диссертации*

Жереб

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: академик И.В.Тананаев,
кандидат химических наук В.М.Скориков.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Ю.Я.Томашпольский,
кандидат химических наук Л.Н.Демьянец.

Ведущая организация: Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтеза минерального сырья
(ВНИИСМС).

Автореферат разослан "25" апреля 1983 г.

Защита диссертации состоится "25" мая 1983 г. в 10⁰⁰.
на заседании Специализированного совета К.002.37.01 по присужде-
нию ученой степени кандидата наук в Ордена Ленина Институте об-
щей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР по адресу:
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР, Москва, Ленинский проспект, 31.

Ученый секретарь Специализированного
совета, кандидат химических наук *Иванчикова* И.Ф.Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Соединения с кристаллической структурой типа силленита (КСС) – силикат и германат висмута ($Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$) являются важными материалами современной электроники. Наличие фотопроводимости, пьезоэлектрических, электрооптических и других свойств обеспечило применение этих материалов в пьезотехнике и оптоэлектронике. Поиск новых фаз этого структурного типа более сложного состава и синтез твердых растворов на их основе способствует более полному исследованию свойств и расширению областей применения силленитов.

Препаративный синтез обнаружил присутствие фаз типа силленита в тройных системах, содержащих оксиды висмута, фосфора и оксиды элементов третьей группы – бора, алюминия, галлия. Поэтому физико-химический анализ этих систем, а также тройной системы с оксидом железа(III), в которой предполагали существование этих фаз, является актуальной задачей, без выполнения которой невозможно получение монокристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов с кристаллической структурой типа силленита.

Цель работы.

1. Определение условий образования и характера плавления тройных оксидных фаз с кристаллической структурой типа силленита в системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{E}_2O_3$, где $\mathcal{E} - B, Al, Ga, Fe$.
2. Изучение взаимной растворимости фаз типа силленита в указанных системах.
3. Синтез монокристаллов индивидуальных фаз типа силленита и твердых растворов с их участием, пригодных для изучения оптических свойств.
4. Исследование возможности образования других индивидуальных фаз в указанных системах.

Научная новизна. Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе $Bi_2O_3 - P_2O_5$, содержащей до 50 мол.% P_2O_5 , и в тройных оксидных системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{Z}O_3$ ($\mathcal{Z} - В, Al, Ga, Fe$).

Обнаружены и синтезированы соединения: $Bi_{24}P_2O_{41}$ и $Bi_{24}FePO_{40}$ с кристаллической структурой типа силленита, а также Bi_3PO_7 , $Bi_4P_2O_{11}$, $Bi_8\mathcal{Z}_3P_3O_{24}$ ($\mathcal{Z} - Al, Ga, Fe$) с различными низкосимметричными структурами. Установлено наличие высокотемпературного фазового перехода соединения $Bi_{24}P_2O_{41}$.

Получены монокристаллы соединений $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$ и исследована дисперсия их оптической активности.

Исследована ранее не изучавшаяся взаимная растворимость фаз со структурой силленита в системах: $Bi_{25}\mathcal{Z}O_{40} - Bi_{24}\mathcal{Z}PO_{40}$, $Bi_{25}PO_{40} - Bi_{24}\mathcal{Z}PO_{40}$, $Bi_{24}P_2O_{41} - Bi_{24}\mathcal{Z}PO_{40}$. Впервые выращены монокристаллы твердых растворов алюмофосфата и феррофосфата висмута в силикате висмута с кристаллической структурой типа силленита.

Получено выражение, связывающее параметры элементарной ячейки фаз типа силленита с характеристическим расстоянием $R_{\mathcal{Z}-O}$ для катионов, занимающих тетраэдрические позиции. Рассчитаны характеристические расстояния для тетраэдрически координированных ионов Bi^{5+} , Bi^{3+} , P^{5+} , \mathcal{Z}^{4+} , V^{3+} , позволяющие рассчитать параметры элементарных ячеек индивидуальных фаз и твердых растворов со структурой силленита.

Впервые на основе энергетической теории изоморфной смесимости В.С.Урусова выполнена оценка пределов взаимной растворимости фаз со структурой типа силленита и показано решающее влияние фактора химической связи на образование твердых растворов.

Практическая ценность. Результаты исследования взаимодействий в системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{Z}O_3$ являются физико-химической основой синтеза индивидуальных фаз, образующихся в этих системах,

обеспечивают правильный выбор метода и условий выращивания их в виде монокристаллов.

Методом Чохральского из расплава стехиометрического состава и из раствора в расплаве получены монокристаллы соединений $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$. Определены оптимальные условия выращивания и изучены характер и состав включений, обнаруженных в матрице монокристаллов. Исследование дисперсии оптической активности показывает, что эти соединения являются перспективными для современной электроники. Получение монокристаллов твердых растворов алмофосфата висмута и феррофосфата висмута в силикате висмута позволяет расширить области применения уже существующих материалов со структурой силленита.

Выполненный в работе анализ изоморфизма соединений типа силленита на основе энергетической теории позволяет прогнозировать пределы существования твердых растворов этих фаз.

На защиту выносятся: новые результаты экспериментального исследования фазовых взаимодействий в двойной системе $Bi_2O_3 - P_2O_5$ и в тройных оксидных системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{E}O_3$, где $\mathcal{E} - B, Al, Ga, Fe$;

- состав, температуры и характер плавления соединений с кристаллической структурой типа силленита, а также других оксидных соединений в изученных системах;

- условия получения соединений со структурой типа силленита в изученных системах в виде монокристаллов, пригодных для физических исследований;

- результаты экспериментального определения и энергетического анализа пределов взаимной растворимости фаз типа силленита в системах: $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{E}O_3$, где $\mathcal{E} - B, Al, Ga, Fe$;

- метод расчета параметра элементарной ячейки структуры сил-

ленита с помощью характеристического расстояния кислород-катион в тетраэдрической позиции структуры.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на I Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Звенигород, 1980), на I Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов" (Москва, 1981), на I Межведомственном семинаре "Влияние внешних воздействий на реальную структуру сегнето- и пьезоэлектриков" (Черноголовка, 1981), на Всесоюзном совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Ленинград, 1982), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (Москва, 1979, 1980).

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ - статей в журналах и материалов конференций.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из **128** наименований работ советских и зарубежных авторов. Изложена на **171** страницах машинописного текста, включая **102** рисунков и **31** таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы представлены сведения о фазовых равновесиях в двойных и тройных оксидных системах, в которых образуются соединения типа силленита, данные о кристаллохимических особенностях этих фаз и об образовании твердых растворов между ними. Описаны ортофосфаты бора, алюминия, галлия и железа, их полиморфизм и термическая устойчивость.

Исходные вещества и методы синтеза. Оксиды элементов имели квалификацию "ос.ч.". Ортофосфаты висмута, галлия и железа получали упариванием раствора соответствующего оксида в ортофосфор-

ной кислоте. Промытые и прокаленные при 1200 К осадки в пределах ошибки химического анализа содержали только $ZrPO_4$.

Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, полученных высокотемпературным твердофазным синтезом. Температуру отжига выбрали по данным визуально-политермического (ВПА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов механических смесей компонентов. Отжиг проводили в платиновых сосудах в течение нескольких суток со ступенчатым подъемом температуры. Очередному изменению температуры предшествовали растирание образца и анализ степени равновесности.

Методы исследования. Для ВПА использовали высокотемпературный микроскоп МНО-2 ("Карл Цейс Йена", ГДР) с платиновой печью сопротивления. ДТА образцов, содержащих Bi_2O_3 , выполняли на дериватографе MOM (Венгрия) в платиновых тиглях на воздухе, обычно при скорости нагрева 6 К/мин. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр "Гейгерфлекс" (Япония). Параметры элементарной ячейки определяли с использованием внутреннего эталона на больших углах при скорости движения счетчика 1/16 град/мин. Содержание компонентов в порошках определяли химическим анализом, а в монокристаллах - локальным рентгеноспектральным (ЛРСА) анализом на установке MS-46 (Франция). Плотность определяли методом гидростатического взвешивания. Дисперсия оптической активности измерена поляриметрическим методом[‡].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5$ (рис.1) в интервале (0-50) мол.% P_2O_5 обнаружено, кроме $BiPO_4$, образование пяти индивидуальных фаз. Соединения, с соотношением компонентов $Bi_2O_3 : P_2O_5$, равным 2:1

[‡] Измерения выполнены В.И. Чмиревым в ИОНХ АН СССР.

и 3:1 имеют кристаллические структуры с низкой симметрией и плавятся incongruently при 1270 и 1230 К соответственно. Соединение 5:1 идентично известному соединению Bi_5PO_{10} с моноклинной структурой. По данным ДТА, эта фаза имеет значительную область гомогенности при высокой температуре, плавится конгруэнтно при 1250 К. Два других соединения 12:1 (γ_2) и 25:1 (γ_1) имеют структуру силленита. γ_2 при нагревании претерпевает фазовый переход в неизвестную χ -модификацию, которая распадается при 1165 К. Из кристаллохимических соображений низкотемпературной модификации с кристаллической структурой силленита ($a = 10,139 \text{ \AA}$) приписана формула $Bi_{24}P_2O_{41}$. Второе соединение с КСС - γ_1 ($a = 10,238 \text{ \AA}$) распадается по перитектоидной реакции при 950 К. Кроме того, в системе образуются твердые растворы на основе $\alpha-Bi_2O_3$, переходящие по перитектоидной реакции в твердые растворы на основе высокотемпературной $\delta-Bi_2O_3$. Последние имеют конгруэнтную точку плавления (1255 К, 8,5 мол.% P_2O_5) и образуют с Bi_5PO_{10} эвтектику (1230 К, 13 мол.% P_2O_5).

Фазовые равновесия в тройных системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$ фазовые равновесия изучены полнее, чем в других тройных системах (рис.2). Методом перекрещивающихся разрезов установлено, что квазибинарные разрезы $BiPO_4 - GaPO_4$, $BiPO_4 - Ga_2O_3$, $Bi_5PO_{10} - Ga_2O_3$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}GaPO_{40}$, $Ga_2O_3 - Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_5PO_{10} - Bi_{24}GaPO_{40}$ разделяют тройную систему на 6 частных систем. Взаимодействие в частной системе $BiPO_4 - GaPO_4 - P_2O_5$ не исследовано. Изучены первые четыре квазибинарных разреза, а также политермические разрезы: $Bi_2O_3 - GaPO_4$, $BiPO_4 - Bi_2Ga_4O_9$, $BiPO_4 - Bi_8Ga_3P_3O_{24}$, $Bi_3PO_7 - Bi_3Ga_3P_3O_{24}$, $Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{25}GaO_{40}$. По концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки фаз с кристаллической структурой типа силленита определены пределы взаимной растворимо-

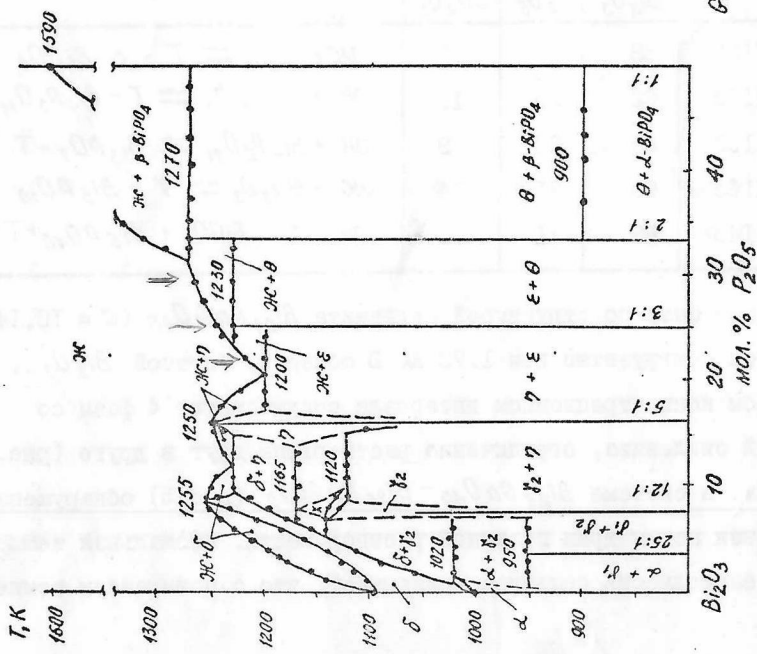


Рис.1. Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 - P_2O_5

θ η } *фазы системы*
 ϵ η } *монокл. фаза*

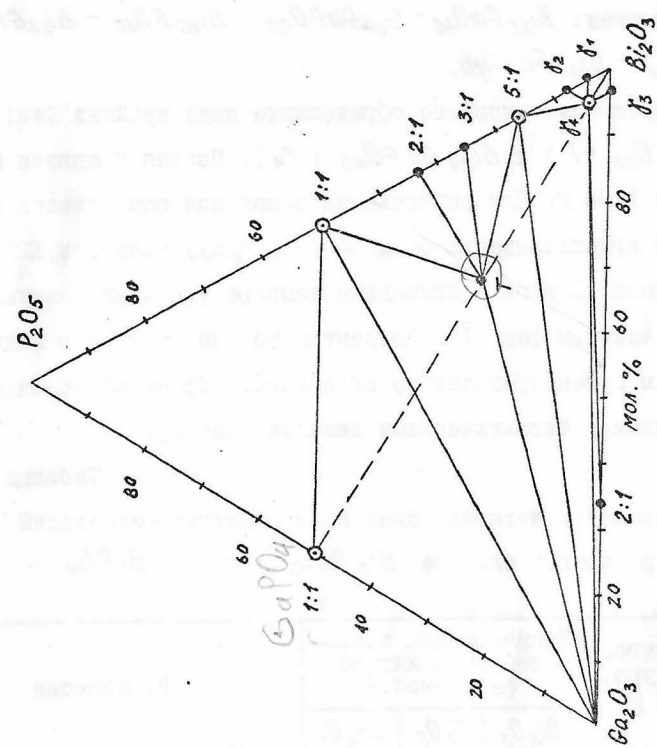


Рис.2. Концентрационный треугольник системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3

сти в системах: $Bi_{25}GaO_{40} - Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{25}PO_{40} - Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}P_2O_{41} - Bi_{24}GaPO_{40}$.

В системе установлено образование двух тройных фаз:

$Bi_8Ga_3P_3O_{24}$ (T) и $Bi_{24}GaPO_{40}$ (γ_4). Первая плавится инконгруэнтно при 1208 К. Для определения положения поверхности ликвидуса в области кристаллизации фазы $Bi_8Ga_3P_3O_{24}$ проведен ДТА нескольких образцов. В табл. I приведены температуры невариантных равновесий с участием фазы T . Концентрации компонентов в жидкой фазе определены ориентировочно по пересечению проекций конод с перитектическими и эвтектическими линиями (рис. 3).

Таблица I.

Параметры четырехфазных невариантных равновесий
в частной системе $Bi_5PO_{10} - Ga_2O_3 - BiPO_4$

Невариантная точка	Температура, К	Концентрация компонентов в жидкой фазе, мол. %			Равновесие
		Bi_2O_3	P_2O_5	Ga_2O_3	
P_1	1185	58	27	15	$Ж + Ga_2O_3 \rightleftharpoons T + \beta - BiPO_4$
P_2	1173	63	26	11	$Ж + \beta - BiPO_4 \rightleftharpoons T + Bi_4P_2O_{11}$
P_3	1153	69	22	9	$Ж + Bi_4P_2O_{11} \rightleftharpoons Bi_3PO_7 + T$
P_4	1163	65	21	14	$Ж + Ga_2O_3 \rightleftharpoons T + Bi_5PO_{10}$
E_2	1143	69	21	10	$Ж \rightleftharpoons Bi_3PO_7 + Bi_5PO_{10} + T$

Тройная фаза со структурой силленита $Bi_{24}GaPO_{40}$ ($a = 10, 146 \text{ \AA}$) плавится конгруэнтно при 1173 К. В области, богатой Bi_2O_3 , в небольшом концентрационном интервале сосуществуют 4 фазы со структурой силленита, ограниченно растворимые друг в друге (рис. 4). Причем, в системе $Bi_{25}GaO_{40} - Bi_{24}GaPO_{40}$ (рис. 5) обнаружена значительная асимметрия взаимной растворимости. Аномальная температурная зависимость сольвуса показывает, что с повышением темпе-

II

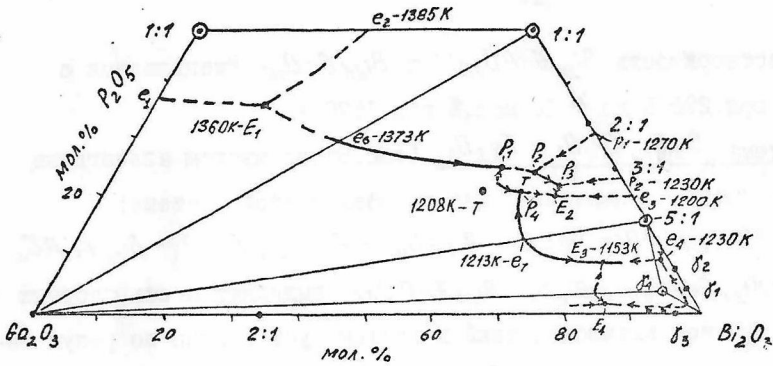


Рис.3. Проекция поверхности ликвидуса на треугольник состава системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$

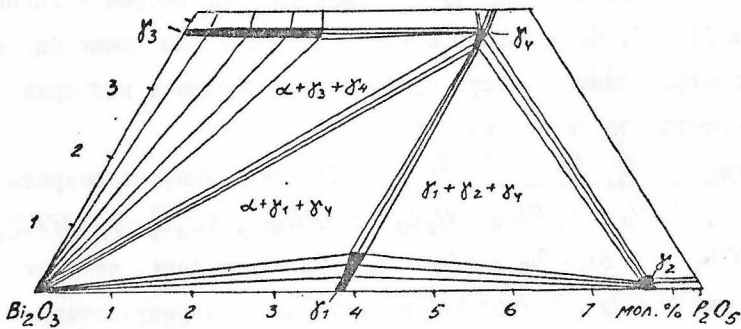


Рис.4. Распределение фазовых областей с КСС (коноды показаны условно) в системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$ (298 К).

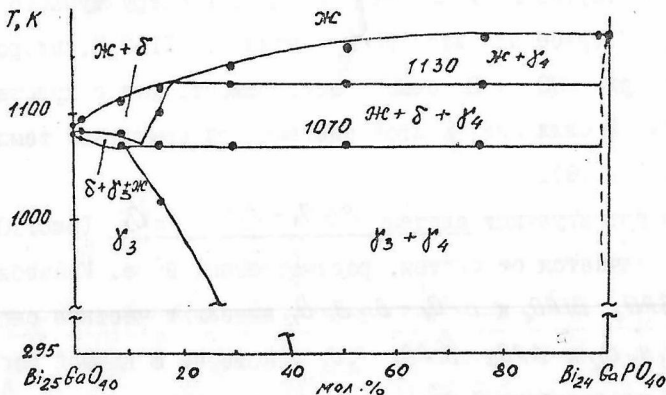


Рис.5. Политермический разрез $Bi_{25}GaO_{40} - Bi_{24}GaPO_{40}$

ратуры растворимость $Bi_{24}GaPO_{40}$ в $Bi_{25}GaO_4$ уменьшается с 40 мол. % при 295 К до ~ 10 мол. % при 1070 К.

Система $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Fe_2O_3$ (рис. 6) во многом аналогична системе с Ga_2O_3 . Квазибинарные разрезы в этой системе: $BiPO_4 - FePO_4$, $BiPO_4 - Fe_2O_3$, $Bi_5PO_{10} - Fe_2O_3$, $Fe_2O_3 - Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_5PO_{10} - Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}FePO_{40}$ выделяют шесть частных систем. Характер взаимодействий в системе установлен по результатам изучения разреза $Bi_2O_3 - FePO_4$, которому принадлежат составы соединений $Bi_{24}FePO_{40}$ типа силленита ($a = 10,151 \text{ \AA}$) и $Bi_8Fe_3P_3O_{24}$, изоструктурного соединению того же состава в системе с Ga_2O_3 . Первое соединение плавится конгруэнтно при 1173 К. Второе - инконгруэнтно при 1193 К. Четыре фазы с КСС в этой системе имеют более широкие концентрационные области существования, однако непрерывных твердых растворов не образуют (рис. 7).

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3$ (рис. 8) квазибинарные разрезы $AlPO_4 - BiPO_4$, $AlPO_4 - Bi_5PO_{10}$, $Al_2O_3 - Bi_5PO_{10}$, $Al_2O_3 - Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_5PO_{10} - Bi_{24}AlPO_{40}$ выделяют шесть частных систем (система $BiPO_4 - AlPO_4 - P_2O_5$ не изучена). По результатам исследования разреза $Bi_2O_3 - AlPO_4$ установлено образование в изученной части системы двух тройных соединений: $Bi_{24}AlPO_{40}$ типа силленита ($a = 10,136 \text{ \AA}$) и $Bi_8Al_3P_3O_{24}$, изоструктурного $Bi_8Ga_3P_3O_{24}$. Первое плавится конгруэнтно при 1153 К, второе - инконгруэнтно при 1200 К. Взаимная растворимость фаз с кристаллической структурой силленита в этой системе при комнатной температуре невелика (рис. 9).

Характер триангуляции системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3$ (рис. 10) существенно отличается от систем, рассмотренных выше. Квазибинарные разрезы $BPO_4 - BiPO_4$ и $BPO_4 - Bi_3B_5O_{12}$ выделяют частные системы $B_2O_3 - BPO_4 - Bi_3B_5O_{12}$ и $BPO_4 - BiPO_4 - P_2O_5$, которые в данной работе не изучены. В исследованной части системы квазибинарными являются

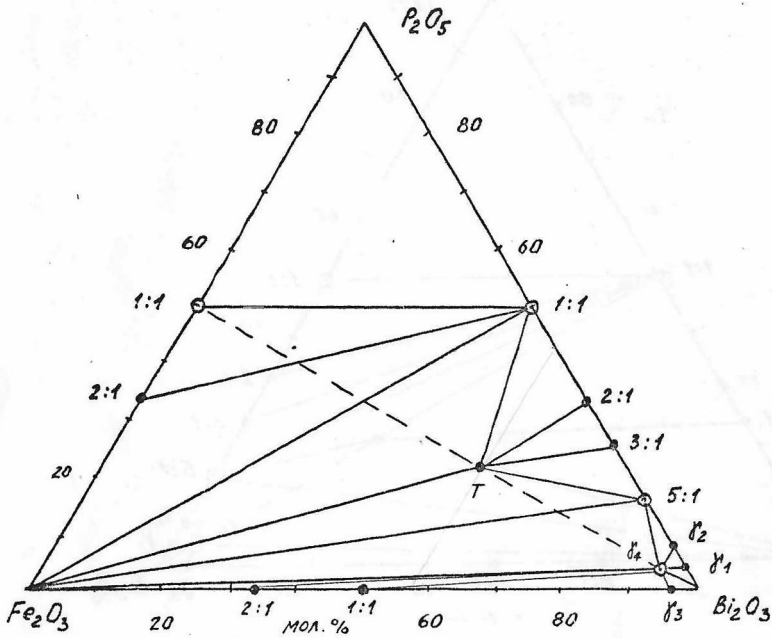


Рис. 6. Концентрационный треугольник системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Fe_2O_3$

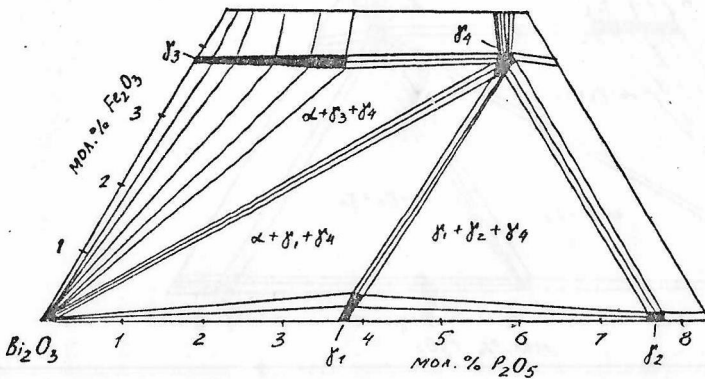


Рис. 7. Распределение фазовых областей с КСС (коноды показаны условно) системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Fe_2O_3$ (295 К).

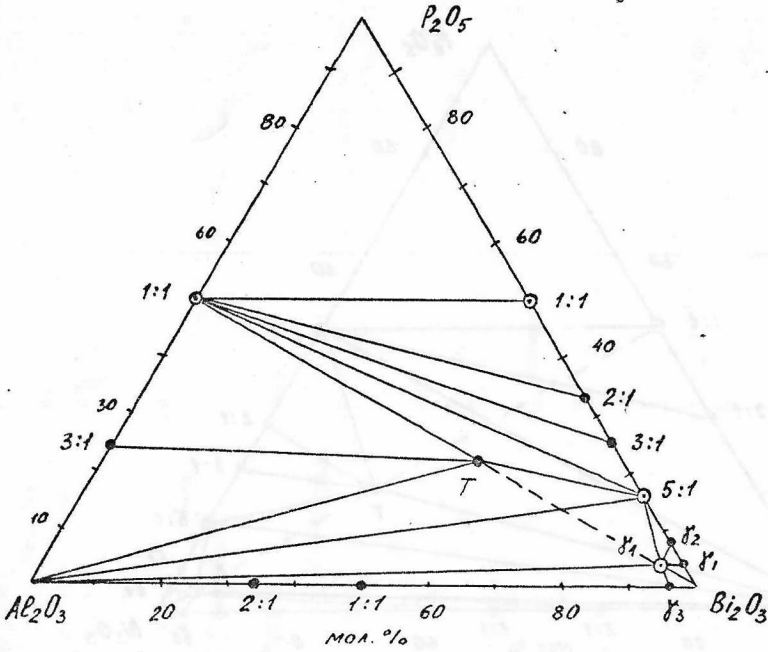


Рис. 8. Концентрационный треугольник системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3$

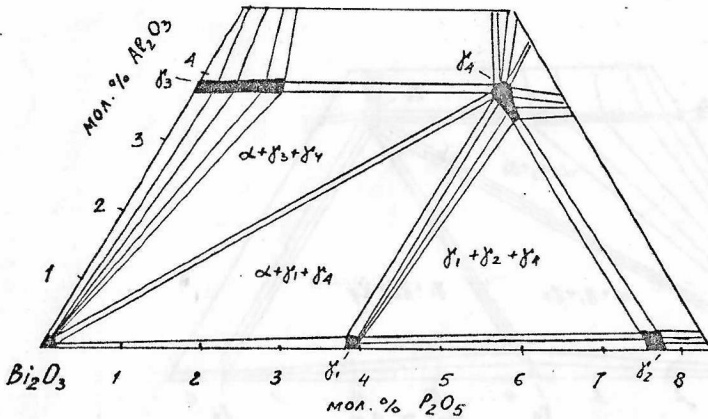


Рис. 9. Распределение фазовых областей с КСС (коноды показаны условно) в системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3$ (295 К).

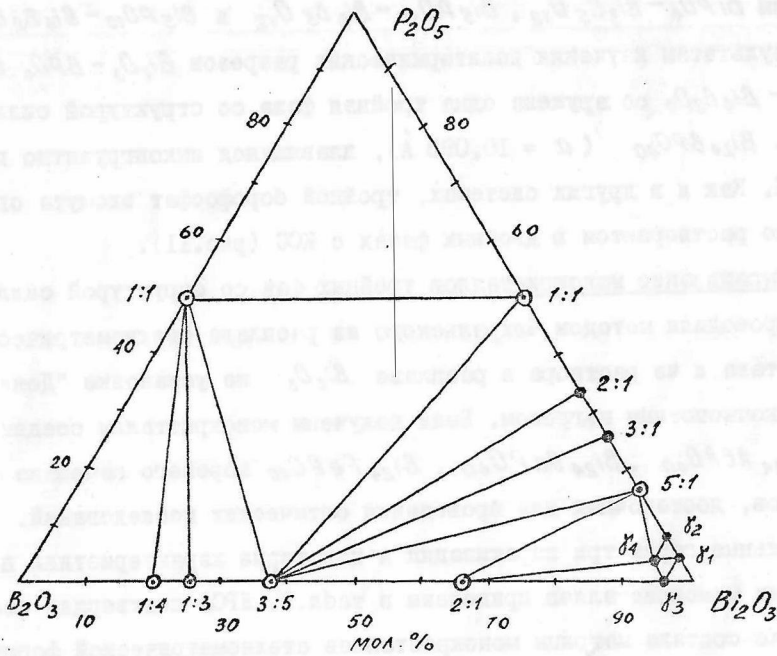


Рис.10. Концентрационный треугольник системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3$

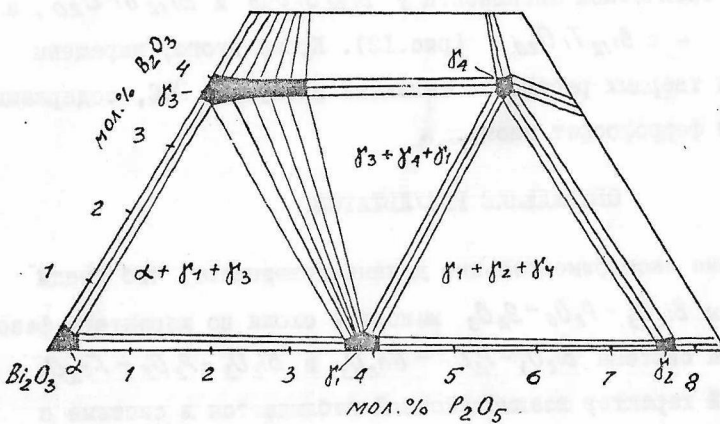


Рис.11. Распределение фазовых областей с КСС (коноды показаны условно) в системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Bi_2O_3$ (295 К).

разрезы $BiPO_4 - Bi_3B_5O_{12}$, $Bi_5PO_{10} - Bi_3B_5O_{12}$ и $Bi_5PO_{10} - Bi_4V_2O_9$. По результатам изучения политермических разрезов $Bi_2O_3 - BiPO_4$ и $BiPO_4 - Bi_4V_2O_9$ обнаружена одна тройная фаза со структурой силлениита - $Bi_{24}BPO_{40}$ ($a = 10,093 \text{ \AA}$), плавящаяся incongruently при 1113 К. Как и в других системах, тройной борфосфат висмута ограничено растворяется в двойных фазах с КСС (рис.11).

Выращивание монокристаллов тройных фаз со структурой силлениита проводили методом Чохральского из расплава стехиометрического состава и из раствора в расплаве Bi_2O_3 на установке "Донец" с высокочастотным нагревом. Были получены монокристаллы соединений $Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_{24}GaPO_{40}$, $Bi_{24}FePO_{40}$ хорошего качества и размеров, достаточных для проведения оптических исследований. Оптимальные параметры выращивания и некоторые характеристики полученных монокристаллов приведены в табл.2. ДРСА подтвердил соответствие состава матрицы монокристаллов стехиометрической формуле соединений и позволил установить состав микроскопических (до 40 мкм) включений, встречающихся в монокристаллах (табл.3). Дисперсия оптической активности совпадает у $Bi_{24}AlPO_{40}$ и $Bi_{24}GaPO_{40}$ с дисперсией оптической активности у $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$, а у $Bi_{24}FePO_{40}$ - с $Bi_{12}TiO_{20}$ (рис.12). Кроме этого, выращены монокристаллы твердых растворов силиката висмута с КСС, содержащих алмофосфат и феррофосфат висмута.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные показывают, что среди тройных систем $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Z_2O_3$ наиболее схожи по характеру фазовых равновесий системы $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$ и $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Fe_2O_3$. Несколько иной характер взаимодействий наблюдается в системе с Al_2O_3 , а наибольшие отличия наблюдаются в системе с V_2O_5 . Образованию соединения $Bi_3Z_3P_3O_{24}$ с низкосимметричной (вероятно, сло-

Таблица 2.

Параметры выращивания и свойства монокристаллов соединений со структурой силленита

Соединение	Температура плавления, К	Плотность, г/см ³	Параметр решетки, Å	Ориентация заготовки	Вращение заготовки, об/мин	Скорость роста, мм/час	Размеры монокристаллов, мм	Цвет
$Bi_{24}Al_4PO_{40}$	1153	9,17	10,136	110 100 111	30-50	3-6	20-30	лимонный
$Bi_{24}Ga_4PO_{40}$	1173	9,21	10,146	100 110	40-50	3-5	20-30	желтый
$Bi_{24}FePO_{40}$	1173	9,26	10,151	110	40	1-3	10-20	красный

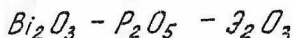
Таблица 3.

Результаты ЛРС анализа монокристаллов соединений со структурой силленита и включений в них, масс.%

Соединение	Формульный состав матрицы		Данные ЛРСА		Состав включений			Формула включений
	g	p	g	p	g	p	Bi	
$Bi_{24}Al_4PO_{40}$	0,47	0,54	0,70	0,60	16	-	68	$Bi_2Al_4O_9$
$Bi_{24}Ga_4PO_{40}$	1,20	0,54	1,10	0,60	-	1,8 1,1	85 86	Bi_5PO_{10} $Bi_{24}P_2O_{41}$
$Bi_{24}FePO_{40}$	0,98	0,54	1,20	1,00	18	-	70 80	$BiFeO_3$ Bi_2O_3

истой) структурой в последней системе препятствует, по-видимому, малый полный радиус B^{3+} , существенно отличающийся от размеров катионов Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} . В тройных фазах с кристаллической структурой силленита большая (более 10 Å) элементарная ячейка содержит в основном, висмут-кислородные полиэдры. Поэтому изменение размеров катионов, занимающих тетраэдрические позиции структуры, оказывает существенно меньшее влияние на устойчивость КСС.

Изоморфизм фаз со структурой силленита в системах



В исследованных тройных оксидных системах в области с большим содержанием Bi_2O_3 в небольшом концентрационном интервале образуется 4 фазы с КСС: $Bi_{25}PO_{40}$ (γ_1), $Bi_{24}P_2O_{41}$ (γ_2), $Bi_{24}Bi^{5+}ZO_{40}$ (γ_3), $Bi_{24}ZrPO_{40}$ (γ_4). Взаимная растворимость этих фаз невелика. Экспериментально установлено, что в системе с Ga_2O_3 она уменьшается с ростом температуры. Такое необычное явление нуждается в истолковании. Современное состояние энергетической теории изоморфной смесимости позволяет оценить пределы взаимной растворимости, если известны замещающие друг друга ионы, расстояние катион-анион для них (размерный фактор), а также эффективный заряд этих ионов (фактор химической связи).

В соответствии с гипотезой Крейга и Стефенсона о существовании катиона Bi^{5+} в тетраэдрических позициях кристаллической решетки соединений $Bi_{24}Bi^{5+}ZO_{40}$ модель образования твердых растворов предполагает изовалентный тип замещения $Bi^{5+} \rightarrow P^{5+}$ в системах $\gamma_3 - \gamma_4$ и $Bi^{3+} \rightarrow Zr^{3+}$ в системах $\gamma_1 - \gamma_4$. В системах $\gamma_2 - \gamma_4$ и $\gamma_2 - \gamma_1$ происходит замещение разнозарядных групп катионов $(P_2)^{10+} \rightarrow (ZrP)^{8+}$ и $(P_2)^{10+} \rightarrow (BiP)^{8+}$ соответственно с компенсацией заряда, по-видимому, внедрением необходимого количества

анионов кислорода. Энергия внедрения кислорода в КСС неизвестна, поэтому оценки пределов изоморфизма в этих системах выполнены без учета зарядовой компенсации.

Расчеты энтальпии смешения при образовании изовалентных твердых растворов выполнены по уравнению, предложенному В.С.Урусовым:

$$\Delta H_{см} = x_1 \cdot x_2 \cdot 332 \cdot m \cdot Z_A \cdot Z_K \left[\frac{\alpha (\Delta \epsilon)^2}{2 R_{ср.}} + \frac{C \cdot n}{332} \left(\frac{\Delta R}{R_{ср.}} \right) \right], \quad (I)$$

где: x_1 и x_2 – мольные доли компонентов твердого раствора;

n – координационное число замещающихся катионов.

В зависимости от заряда замещающихся катионов Z_K и заряда анионной части Z_A формулы соединения, число "атомов" m для случая изовалентного замещения равно 2, т.к. незамещающийся катион играет роль пассивной добавки. Парциальную константу Маделунга α в позиции замещающихся катионов рассчитывали по эмпирическому уравнению Темплтона. Параметр C , зависящий от характера химической связи, постоянен в пределах одной группы соединений и равен 25 ккал.

Разность ионности связи $\Delta \epsilon$ замещающихся катионов с кислородом (фактор химической связи) из-за отсутствия экспериментальных данных, оценили с помощью концепции электроотрицательностей Л.Полинга (табл.4).

Относительное различие в размерах замещающихся катионов $\frac{\Delta R}{R_{ср.}}$ (размерный фактор) для кубических структур равно относительному изменению параметров ячейки $\frac{\Delta a}{a_{ср.}}$. Среднее расстояние катион-кислород $R_{ср.}$ рассчитывали как сумму размера общего структурного элемента $R(Bi_{24}O_{40})$ и усредненного характеристического расстояния замещающихся катионов.

По определению П.Пуа, характеристическое расстояние определяется степенью окисления катиона и его координационным числом

Таблица 4.

Характеристические расстояния R_{2-0} и ионности связи катионов с координационным числом 4

№ П/П	Катион	$R_{2-0}, \text{Å}$	Электроотрицательность	Ионность связи по Полингу
1	B^{3+}	1,4550 ^{жж}	2,0	0,216
2	Al^{3+}	1,765 ^ж	1,6	0,319
3	Ga^{3+}	1,828 ^ж	1,7	0,292
4	Fe^{3+}	1,858 ^ж	1,9	0,240
5	Bi^{3+}	2,2531 ^{жж}	2,0	0,216
6	Bi^{5+}	1,7979 ^{жж}	2,2	0,17
7	P^{5+}	1,594 ^{жж}	2,2	0,17
8	Si^{4+}	1,568 ^{жж}	1,9	0,240

ж - получено П.Пуа;

жж - рассчитано в данной работе.

и связано с параметром ячейки алгебраическим выражением, зависящим от геометрических свойств кристаллической структуры.

Объем элементарной ячейки структуры силленита можно представить выражением:

$$V = a^3 = 2V_{тетр.} + 24V_{пент.} + V_{пуст.}, \quad (2)$$

где $V_{тетр.}$ - объем тетраэдров 20_4 ;

$V_{пент.}$ - объем висмут-кислородных полиэдров;

$V_{пуст.}$ - объем пустот ячейки.

Как следует из определения характеристического расстояния, два последних слагаемых в выражении (2) постоянны. Поскольку

$V_{тетр.} = 0,5134R_{2-0}^3$, объем элементарной ячейки типа силленита в общей форме опишется выражением:

$$a^3 = A \cdot R_{2-0}^3 + B, \quad (3)$$

которое указывает на линейную зависимость a^3 от R^3 .

Для соединений, содержащих разные катионы в тетраэдрических позициях, использовали приведенное расстояние $\bar{R}_{\beta-0}$, полученное по правилу Ретгерса:

$$\bar{R}_{\beta-0}^3 = x_1 \cdot R_{\beta-0}^3 + x_2 \cdot R_{\beta-0}^3 \quad (4)$$

Постоянные A и B в (4) определили по наиболее надежным значениям параметров ячейки для $Bi_{12}GeO_{20}$ ($a = 10,1455 \text{ \AA}$) и $Bi_{12}TiO_{20}$ ($a = 10,177 \text{ \AA}$). Расстояние $R_{Ge-O} = 1,717 \text{ \AA}$ взяли из структурных исследований, а $R_{Ti-O} = 1,814 \text{ \AA}$ — из работ П.Пуа. Уравнение

$$a^3 = 989,8506 + 10,7544 R_{\beta-0}^3 \quad (5)$$

позволяет рассчитать параметр элементарной ячейки фаз со структурой типа силленита, если известно $R_{\beta-0}$ или $\bar{R}_{\beta-0}$. В табл.4 приведены характеристические расстояния $R_{\beta-0}$, взятые из работ П.Пуа и рассчитанные нами с использованием выражения (5) и экспериментальных значений параметров ячейки фаз, содержащих данный катион в тетраэдрических позициях.

Максимальную температуру распада (T_M) твердого раствора оценивали в приближении регулярных растворов по уравнению Беккера:

$$T_M = \frac{\Delta H_{см}}{2R \cdot x_1 \cdot x_2} \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Результаты оценки T_M и пределов взаимной растворимости для симметричных твердых растворов приведены в табл.5.

Сравнение пределов взаимной растворимости фаз со структурой типа силленита, рассчитанных по уравнению теории изоморфной смеси и определенных экспериментально, показывает, что для

многих систем имеется удовлетворительное совпадение. Как показал расчет, решающую роль в образовании твердых растворов со структурой типа силленита играет близость эффективных зарядов замещающихся катионов (фактор химической связи). Поэтому различия рассчитанных и экспериментально определенных пределов взаимной растворимости в некоторых системах связаны с погрешностью в оценке разницы ионности связи $\Delta \delta$, выполненной с помощью электроотрицательностей.

Таблица 5.

Взаимная растворимость фаз с кристаллической структурой силленита в системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Z_2O_3$ ($Z - B, Al, Ga, Fe$)

№ п/п	Система	Тип замещения	T_m , К	Пределы изоморфизма при 295° К, мол. %		
				Расчет $x_1 = x_2$	Экспер.	
					x_1	x_2
I	$Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}GaBi^{5+}O_{40}$	$p^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$	17,4	100	1,5	40
2	$Bi_{24}FePO_{40} - Bi_{24}FeBi^{5+}O_{40}$	$p^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$	15	100	2	50
3	$Bi_{24}AlPO_{40} - Bi_{24}AlBi^{5+}O_{40}$	$p^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$	21,6	100	4	28
4	$Bi_{24}BPO_{40} - Bi_{24}BBi^{5+}O_{40}$	$p^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$	18,8	100	1,5	30
5	$Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}Bi^{3+}PO_{40}$	$Ga^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	732,4	8	5	14
6	$Bi_{24}FePO_{40} - Bi_{24}Bi^{3+}PO_{40}$	$Fe^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	150	100	8	22
7	$Bi_{24}AlPO_{40} - Bi_{24}Bi^{3+}PO_{40}$	$Al^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	1283	0,1	0,5	3
8	$Bi_{24}BPO_{40} - Bi_{24}Bi^{3+}PO_{40}$	$B^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	240	100	5	7
9	$Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}P_2O_{41}$	$Ga^{3+} \rightarrow p^{5+}O^{2-}$	370	14	5	8
10	$Bi_{24}FePO_{40} - Bi_{24}P_2O_{41}$	$Fe^{3+} \rightarrow p^{5+}O^{2-}$	712	0,8	3	1,5
11	$Bi_{24}AlPO_{40} - Bi_{24}P_2O_{41}$	$Al^{3+} \rightarrow p^{5+}O^{2-}$	308	35	10	12
12	$Bi_{24}BPO_{40} - Bi_{24}P_2O_{41}$	$B^{3+} \rightarrow p^{5+}O^{2-}$	1133	0,08	0,1	0,1
13	$Bi_{24}Bi^{3+}PO_{40} - Bi_{24}P_2O_{41}$	$Bi^{3+} \rightarrow p^{5+}O^{2-}$	1135	0,08	0,5	0,5

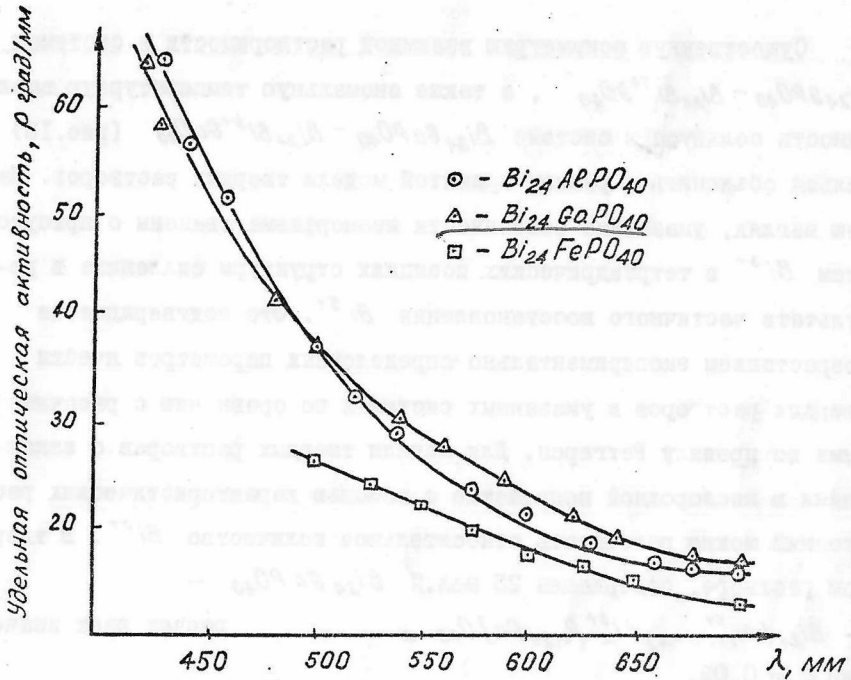


Рис. 12. Дисперсия оптической активности тройных соединений с кристаллической структурой силленита.

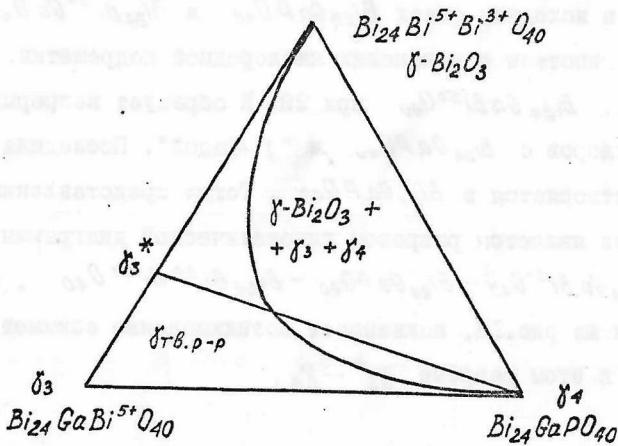


Рис. 13. Изотермический разрез гипотетической тройной системы с участием $\gamma-Bi_2O_3$.

Существенную асимметрию взаимной растворимости в системах $Bi_{24}PO_{40} - Bi_{24}Bi^{5+}O_{40}$, а также аномальную температурную зависимость сольвуса в системе $Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}Bi^{5+}GaO_{40}$ (рис.13) нельзя объяснить в рамках принятой модели твердых растворов. На наш взгляд, указанные особенности изоморфизма связаны с присутствием Bi^{3+} в тетраэдрических позициях структуры силленита в результате частичного восстановления Bi^{5+} . Это подтверждается возрастанием экспериментально определенных параметров ячейки твердых растворов в указанных системах по сравнению с рассчитанными по правилу Ретгерса. Для модели твердых растворов с вакансиями в кислородной подрешетке с помощью характеристических расстояний можно рассчитать относительное количество Bi^{3+} . В твердом растворе, содержащем 25 мол.% $Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}[Bi_{(0,75-x)}^{5+}Bi_x^{3+}P_{0,25}Ga]O_{40-x}$ расчет дает значение $x = 0,09$.

С другой стороны, присутствие Bi^{3+} в тетраэдрических позициях структуры твердых растворов типа силленита можно рассматривать как образование "γ-фазы" - $Bi_{24}Bi^{3+}Bi^{5+}O_{40}$, ограниченно растворимой в исходных фазах $Bi_{24}GaPO_{40}$ и $Bi_{24}Bi^{5+}GaO_{40}$ без привлечения гипотезы о вакансиях кислородной подрешетки. Как показал расчет, $Bi_{24}GaBi^{5+}O_{40}$ при 295 К образует непрерывный ряд твердых растворов с $Bi_{24}GaPO_{40}$ и "γ-фазой". Последняя практически не растворяется в $Bi_{24}GaPO_{40}$. Тогда представленный на рис.5 разрез является разрезом гипотетической диаграммы тройной системы $Bi_{24}GaBi^{5+}O_{40} - Bi_{24}GaPO_{40} - Bi_{24}Bi^{3+}Bi^{5+}O_{40}$. Схема, изображенная на рис.13, показывает возникновение асимметрии растворимости в этом разрезе $\gamma_3^* - \gamma_4$.

ВЫВОДЫ

- I. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА) изучено взаимодействие в системе $Bi_2O_3 - P_2O_5$ в интервале концентраций (0-50) мол.% P_2O_5 . Кроме $BiPO_4$, обнаружено пять соединений: $Bi_4P_2O_{11}$ и Bi_3PO_7 , относящиеся к низким сингониям и плавящиеся инконгруэнтно при 1270 К и 1230 К соответственно; Bi_5PO_{10} с моноклинной структурой, плавящееся конгруэнтно при 1250 К; $Bi_{24}P_2O_{41}$ со структурой типа силленита ($a = 10,139 \text{ \AA}$), имеющее фазовый переход и распадающееся по перитектоидной реакции при 1170 К и изоструктурное ему $Bi_{25}PO_{40}$ ($a = 10,238 \text{ \AA}$), распадающееся в твердом состоянии при 950 К. Установлено образование твердых растворов на основе $\alpha - Bi_2O_3$, переходящих по перитектоидной реакции при 1020 К в δ -твердые растворы с точкой конгруэнтного плавления 8,5 мол.% P_2O_5 и 1255 К.
2. В тройных системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - \mathcal{E}O_3$, где $\mathcal{E} - B, Al, Ga, Fe$, методом перекрещивающихся разрезов определены положения квазибинарных сечений, что позволило отделить неизученные нами частные системы $BiPO_4 - \mathcal{E}PO_4 - P_2O_5$ и $Bi_3B_5O_{12} - BPO_4 - B_2O_3$. Даны изотермические сечения пространственных диаграмм исследованных систем при комнатной температуре.
- В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Ga_2O_3$ образуется 2 тройных соединения: $Bi_8Ga_3P_3O_{24}$ со структурой, относящейся к низкой сингонии и плавящееся инконгруэнтно при 1208 К, и $Bi_{24}GaPO_{40}$ со структурой силленита ($a = 10,146 \text{ \AA}$), плавящееся конгруэнтно при 1173 К. Исследованы квазибинарные разрезы: $BiPO_4 - GaPO_4$, $BiPO_4 - Ga_2O_3$, $Bi_5PO_{10} - Ga_2O_3$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}GaPO_{40}$ и политермические разрезы: $Bi_{24}GaPO_{40} - GaPO_4$, $BiPO_4 - Bi_8Ga_3P_3O_{24}$,

$BiPO_4 - Bi_2Ga_4O_9$, $Bi_3PO_7 - Bi_8Ga_3P_3O_{24}$. Определены параметры инвариантных равновесий и дана проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов.

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Fe_2O_3$ изучен разрез $Bi_2O_3 - FePO_4$. Установлено образование двух тройных соединений: изоструктурного галлофосфата висмута $Bi_8Fe_3P_3O_{24}$, плавящегося инконгруэнтно при 1193 К, и $Bi_{24}FePO_{40}$ со структурой силленита ($a = 10,151 \text{ \AA}$), плавящегося конгруэнтно при 1173 К. Определена квазибинарность разрезов: $BiPO_4 - FePO_4$, $BiPO_4 - Fe_2O_3$, $Bi_5PO_{10} - Fe_2O_3$, $Bi_{24}FePO_{40} - Fe_2O_3$, $Bi_5PO_{10} - Bi_{24}FePO_{40}$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}FePO_{40}$.

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3$ изучен разрез $Bi_2O_3 - AlPO_4$. Установлено образование двух тройных соединений: изоструктурного галлофосфата висмута $Bi_8Al_3P_3O_{24}$, плавящегося инконгруэнтно при 1200 К, и $Bi_{24}AlPO_{40}$ со структурой силленита ($a = 10,136 \text{ \AA}$), плавящегося конгруэнтно при 1153 К. Определены квазибинарные разрезы: $AlPO_4 - BiPO_4$, $AlPO_4 - Bi_5PO_{10}$, $Al_2O_3 - Bi_5PO_{10}$, $Al_2O_3 - Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_2O_3 - Bi_{24}AlPO_{40}$, $Bi_5PO_{10} - Bi_{24}AlPO_{40}$.

В системе $Bi_2O_3 - P_2O_5 - V_2O_5$ изучены разрезы $Bi_2O_3 - VPO_4$ и $BiPO_4 - Bi_4V_2O_9$. В исследованной части системы образуется тройное соединение со структурой силленита - $Bi_{24}VPO_{40}$ ($a = 10,093 \text{ \AA}$), плавящееся инконгруэнтно при 1113 К. Установлена квазибинарность разрезов $VPO_4 - BiPO_4$ и $VPO_4 - Bi_3V_5O_{12}$, $BiPO_4 - Bi_3V_5O_{12}$, $Bi_3V_5O_{12} - Bi_5PO_{10}$, $Bi_4V_2O_9 - Bi_5PO_{10}$.

3. Изучена взаимная растворимость фаз со структурой силленита.

Установлено образование ограниченных твердых растворов между двойными и тройными фазами этого типа во всех указанных системах.

4. Выращены монокристаллы соединений со структурой силленита. Монокристаллы соединений $Bi_{25}PO_{40}$ и $Bi_{24}P_2O_{41}$ получены гидротермально из щелочных растворов. Методом Чохральского и из ра-

створа в расплаве выращены монокристаллы соединений $Bi_{24}PO_{40}$ ($B - Al, Ga, Fe$) и твердых растворов $Bi_{12}SiO_{20} - Bi_{24}PO_{40}$ ($B - Al, Fe$). Установлены оптимальные параметры выращивания. Методом ДРСА установлен состав включений второй фазы в матрице монокристаллов.

5. Рассчитаны характеристические расстояния для катионов B^{3+} , Bi^{3+} , Bi^{5+} , P^{5+} , Si^{4+} в тетраэдрических позициях и получено выражение, позволяющее вычислять параметр элементарной ячейки структуры силленита.
6. На основе теории изоморфной смесимости выполнен энергетический анализ изоморфизма соединений со структурой силленита в исследованных системах. Оценен вклад размерного фактора и фактора химической связи; показана решающая роль последнего в образовании твердых растворов со структурой силленита.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Скоряков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб Л.А. Система $Bi_2O_3 - AlPO_4$. - Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1978, т.14, № II.
2. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Жереб Л.А. Монокристаллы типа силленита в тройных системах из оксидов висмута, фосфора и бора, алюминия, галлия и железа. Тез. докл. I Всес. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов. Звенигород, 1980.
3. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Жереб Л.А. Синтез и исследование фаз со структурой типа силленита в системах $Bi_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3$, где $B - B, Al, Ga, Fe$. Тез. докл. I Межведомственного семинара "Влияние внешних воздействий на реальную структуру сегнето- и пьезоэлектриков". Черногловка, 1981.

4. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Жереб Л.А. Пьезоэлектрики со структурой типа силленита в системе $Bi_2O_3 - P_2O_5$. Тез. докл. Всес. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". Москва, НИИТЭХИМ, 1981.
5. Танаианав И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб Л.А. Тройные фосфатные системы, содержащие оксид висмута(III) и оксиды бора, алюминия, галлия и железа(III). Тез. докл. Всес. совещания "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". Л.: Наука, 1982.
6. Скориков В.М., Жереб В.П., Джалаладдинов Ф.Ф., Жереб Л.А. Изоморфизм фаз с кристаллической структурой силленита. Тез. докл. Всес. совещания "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". Л.: Наука, 1982.

Л. Жереб

Т-09265 подп. к печ. 18/4 1983 г. Зак. 850 Тир. 100

Типографии Госплана СССР

7. Бурков В.И., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Битникова В.М. Особенности структуры кристаллов сегнетов-типа. Кристаллография, 1987, т. 32, вып. 5, с. 1282-1283.

1999