

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 546.442/873—31:541.123

ШЕВЧУК АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ


**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ВИСМУТА (III)
С ОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1987



Владимиру
В память о совместных
годах, проведенных в ИОНХе.
А.С. 19.03.87

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

Научный руководитель — доктор химических наук **В. М. Скориков**.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор **И. Н. Лепешков**; кандидат химических наук **В. П. Жереб**.

Ведущая организация — Университет Дружбы народов им. П. Лумумбы.

Защита диссертации состоится 24 февраля

1987 г. в 10.00 на заседании специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907 ГСП-1, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

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

Автореферат разослан, 23 "января" 1987 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

РАБОТЫ

Актуальность работы. Устойчивый интерес исследователей, проявляемый в последние двадцать лет к системам, содержащим оксид висмута, объясняется образованием в них соединений со структурами силленита, эвлитина, перовскита и др. Комплексы физических свойств ставят эти соединения в ряд важнейших материалов электронной техники. Кроме того, оксид висмута Bi_2O_3 является одним из основных высокотемпературных растворителей при выращивании монокристаллов многих оксидных соединений из раствора в расплаве, широко используется при получении висмутсодержащих керамики, эмалей и стекол.

В настоящее время двойные системы, содержащие оксид висмута Bi_2O_3 и оксиды щелочноземельных металлов, недостаточно изучены, хотя образующийся в одной из систем висмут^{а.т.}бария со структурой перовскита является полупроводником-сегнетоэлектриком и одним из компонентов твердого раствора, в котором обнаружена сверхпроводимость при сравнительно высоких температурах $\sim 12 \text{ K}$. Отсутствие полных фазовых диаграмм стабильного и метастабильного равновесий указанных систем затрудняет направленный синтез монокристаллов индивидуальных фаз и изучение их физических свойств, а также прогнозирование фазообразования при синтезе керамики и эмалей с участием оксидов висмута и щелочноземельных металлов.

Цель работы. Изучить фазовые равновесия в двойных системах, содержащих оксид висмута Bi_2O_3 и оксиды Mg , Ca , Sr , Ba , в стабильном и метастабильном состояниях, выявить особенности синтеза индивидуальных фаз в этих системах и исследовать их некоторые физико-химические свойства.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить составы, концентрационные и температурные пределы существования, а также характер плавления образующихся фаз и изучить особенности метастабильных равновесий в двойных оксидных системах $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Mg, Ca, Sr, Ba$);

- выявить возможность образования и степень устойчивости фазы $Mg_8 Bi_{18} O_{36}$ со структурой силленита;

- подобрать оптимальные условия и методы выращивания монокристаллов индивидуальных фаз со структурой перовскита, ромбоэдрической фазы переменного состава и новых фаз в этих системах;

- разработать методику для количественного определения Bi^{5+} , позволяющую подтвердить наличие Bi^{5+} и контролировать степень его восстановления в $Ba_2 Bi_2 O_6$;

- исследовать некоторые физико-химические свойства соединения $Ba_2 Bi_2 O_6$ со структурой перовскита.

Научная новизна. Впервые изучены фазовые равновесия и построены диаграммы стабильного состояния двойных оксидных систем $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Mg, Sr, Ba$), определены поля кристаллизации индивидуальных фаз. Уточнены стабильная фазовая диаграмма системы $Bi_2O_3 - CaO$ и состав образующихся в ней соединений $Ca_2 Bi_6 O_{11}$, $Ca_3 Bi_4 O_9$ и $Ca_2 Bi_2 O_5$. Обнаружены и синтезированы новые соединения $Sr Bi_2 O_4$, $Sr_3 Bi_4 O_9$ и $Sr_2 Bi_2 O_5$.

Изучены фазовые равновесия и построены диаграммы метастабильного состояния систем $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Ca, Sr, Ba$). В системе с оксидом магния установлено образование метастабильной фазы $Mg_8 Bi_{18} O_{36}$ со структурой силленита $\rho = 10,28 \text{ г/см}^3$, $d_{\text{линки}} = 7,18 \text{ г/см}^3$.

В системе $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$ разграничены концентрационные и температурные пределы существования фазы, кристаллизующейся в структурном типе перовскита.

Впервые разработана методика количественного химического анализа для определения содержания Bi^{5+} в соединениях, содержащих одновременно висмут /Ш/ и висмут /У/. Методами количественного химического анализа, Оже- и ИК-спектроскопии доказано существование висмута в различных степенях окисления Bi^{3+} и Bi^{5+} в $Ba_2Bi_2O_6$ в соотношении 1:1. Исследованы процессы окисления-восстановления висмута в данном соединении в температурном интервале 650-1020°C.

Практическая ценность. Результаты исследования взаимодействия в оксидных системах $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Mg, Ca, Sr, Ba$) и фазовые диаграммы стабильного и метастабильного равновесия являются физико-химической основой синтеза индивидуальных фаз, образующихся в этих системах, обеспечивают правильный выбор метода и условий выращивания их в виде монокристаллов, свободных от включений метастабильных фаз.

Разработана методика спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве монокристаллов $Ba_2Bi_2O_6$ со структурой перовскита и ромбоэдрической фазы переменного состава $\text{Э}_x Bi_{1-x} O_{1,5-x/2}$, не содержащих включений метастабильных фаз.

Предложены составы добавок, содержащих оксидные соединения висмута и щелочноземельных металлов, используемые при получении электропроводящих эмалей для химического машиностроения.

На защиту выносятся: результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в двойных системах $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Mg, Ca, Sr, Ba$) в стабильном и метастабильном состояниях, а также равновесных фазовых взаимоотношений в системе $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$;

- состав, температуры и характер плавления образующихся оксидных соединений и твердых растворов на их основе;

- состав исходной шихты, условия получения и способы выращивания монокристаллов соединений со структурой перовскита и ромбоэдрической фазы переменного состава;

- методика количественного определения содержания висмута /У/ в присутствии висмута /Щ/.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу /Киев, 1983/, на II Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов /Звенигород, 1983/, на II Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов" /Москва, 1984/, на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР /Москва, 1983, 1985/.

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

Объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы из 156 наименований работ советских и зарубежных авторов. Она изложена на 164 страницах машинописного текста, включает 54 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы содержатся сведения о полиморфизме оксида висмута /Щ/ и фазовых равновесиях с участием Bi_2O_3 и оксидов щелочноземельных металлов. Приводятся также сведения о системе висмут-кислород. Рассмотрены некоторые вопросы кристаллохимии оксида висмута и соединений с кристаллической структурой силленита

и перовскита. Представлены данные о синтезе, выращивании и свойствах бинарных соединений в системах из оксидов висмута и щелочноземельных металлов.

Исходные вещества и условия синтеза. Для твердофазного синтеза использовали доведенные до постоянной массы оксиды висмута /Ш/ d -модификации и магния квалификации "ос.ч.", а также карбонаты кальция и стронция марки "ос.ч." и $BaCO_3$ /"дч"/. Твердофазный синтез образцов осуществляли на воздухе в платиновых тиглях в течение нескольких суток при ступенчатом повышении температуры до $800-950^{\circ}C$ в зависимости от состава. Как правило, первоначальная температура отжига смесей не превышала $760^{\circ}C$. Однако конечные температуры ступенчатого отжига некоторых образцов составляли $650-700^{\circ}C$, чтобы избежать восстановления Bi^{5+} /в висмутате бария/ и образования метастабильных фаз при комнатной температуре. Очередному изменению температуры предшествовала гомогенизация образцов. Полноту синтеза контролировали дифференциально-термическим /ДТА/ и рентгенофазовым /РФА/ анализами, а в ряде случаев - по убыли массы образца.

Методы исследования. ДТА проводили на дериватографе MOM-103 /Венгрия/ в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагревания и охлаждения 4-5 град/мин, а в ряде случаев - 1-25 град/мин. РФА выполняли на дифрактометре "Тейгерфлекс" /Япония/ с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения и никелевого фильтра. Параметры элементарных ячеек рассчитывали по положениям дифракционных максимумов на больших углах / $\theta > 60^{\circ}$ / при скорости движения счетчика 1/16 град/мин с использованием кремния в качестве внутреннего эталона. Локальный рентгеноспектральный анализ /ЛРСА/ выполняли на микроанализаторе MS-46 /Франция/. Данные о химическом составе и состоянии атомов в монокристаллах перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ получены с

помощью Оже-спектрометра с одноходовым энергетическим анализатором типа цилиндрического зеркала /разрешение $\Delta E/E = 6 \cdot 10^{-8}$ / /совместно с Е.Н.Лубниным, НИФХИ/. Количественное содержание висмута, бария и стронция в выращенных кристаллах определяли комплексонометрическим титрованием /комплексоном Ш/ и ДРСА. Содержание висмута /У/ определяли по разработанной методике химического анализа. Плотность кристаллов и порошков устанавливали пикнометрическим методом в четыреххлористом углероде при 25°C . Высокотемпературные исследования /при $t > 1200^{\circ}\text{C}$ / проводили с использованием визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе МНО-2 /ГДР/. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10 в диапазоне $400-1000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. ИК-спектры монокристаллов снимали на приборе *Specord - 75 IR*. Измерения электропроводности выполняли на плоскопараллельных образцах правильной формы на переменном токе при частоте 1 кГц мостом Е8-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. В состоянии стабильного равновесия в этой системе наблюдается взаимодействие эвтектического типа /рис. I/ с вырожденной эвтектикой со стороны оксида висмута. В процессе отжига образцов в области температур $760-780^{\circ}\text{C}$, последующего их охлаждения со скоростью 0,5-1 град/мин до $650-670^{\circ}\text{C}$ и закалки образуется метастабильная фаза $\text{Mg}_9\text{Bi}_{18}\text{O}_{36}$ со структурой силленита / $a = 10,23 \text{ \AA}$, $d_{\text{пикн.}} = 7,18 \text{ г/см}^3$ / и область гомогенности 47,5-52,5 мол.% MgO . Нагрев силленит-фазы приводит к ее распаду /экзотермические эффекты при 260°C и 590°C / на исходные оксиды.

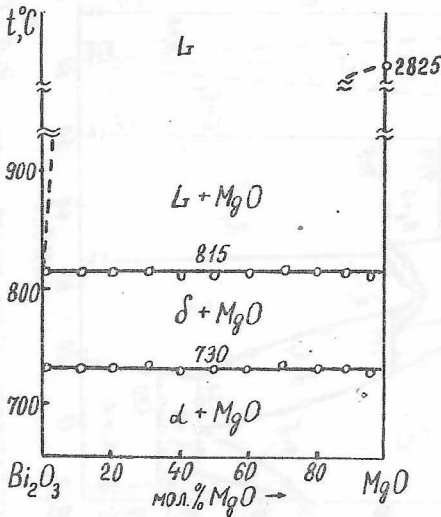


Рис.1. фазовая диаграмма стабильного равновесия системы Bi_2O_3 - MgO .

В системе Bi_2O_3 - CaO в состоянии стабильного равновесия /рис.2а/ подтверждено образование соединения $CaBi_2O_4$ (σ), уточнен состав индивидуальных фаз $Ca_2Bi_6O_{11}$ (π), $Ca_3Bi_4O_9$ (ϵ) и $Ca_2Bi_2O_5$ (θ). Соединения π и σ имеют кристаллические структуры с низкой симметрией и распадаются в твердой фазе при 770 $^\circ C$ и 790 $^\circ C$ соответственно. Соединения с соотношением компонентов 2:3 и 1:2 плавятся incongruently при 930 $^\circ C$ и 950 $^\circ C$ соответственно.

По данным ДТА фаза ϵ_1 испытывает фазовый переход в интервале 830-835 $^\circ C$ в модификацию ϵ_2 , которая имеет значительную область гомогенности. Система характеризуется широкими областями гомогенности ромбоэдрической фазы переменного состава R_1 /22-30 мол.% CaO при 25 $^\circ C$ / и твердых растворов (d') на основе высокотемпературной δ' -формы Bi_2O_3 /0-40 мол.% CaO /, плавящихся по перитетической реакции при 865 $^\circ C$. По данным ДТА фаза R_1 в интервале температур 720-780 $^\circ C$ претерпевает фазовый переход в модификацию R_2 , существующую лишь в области солидуса. ДТА указывает, что в интервале 795-805 $^\circ C$ происходит фазовое превращение $\delta \rightleftharpoons \delta + \delta' \rightleftharpoons \delta''$. При этом твердые растворы (d'') устойчивы лишь в узком интервале концентраций и области температур 775-805 $^\circ C$. Кубические твердые растворы (d') на основе δ' - Bi_2O_3 при 685 $^\circ C$ претерпевают эвтек-

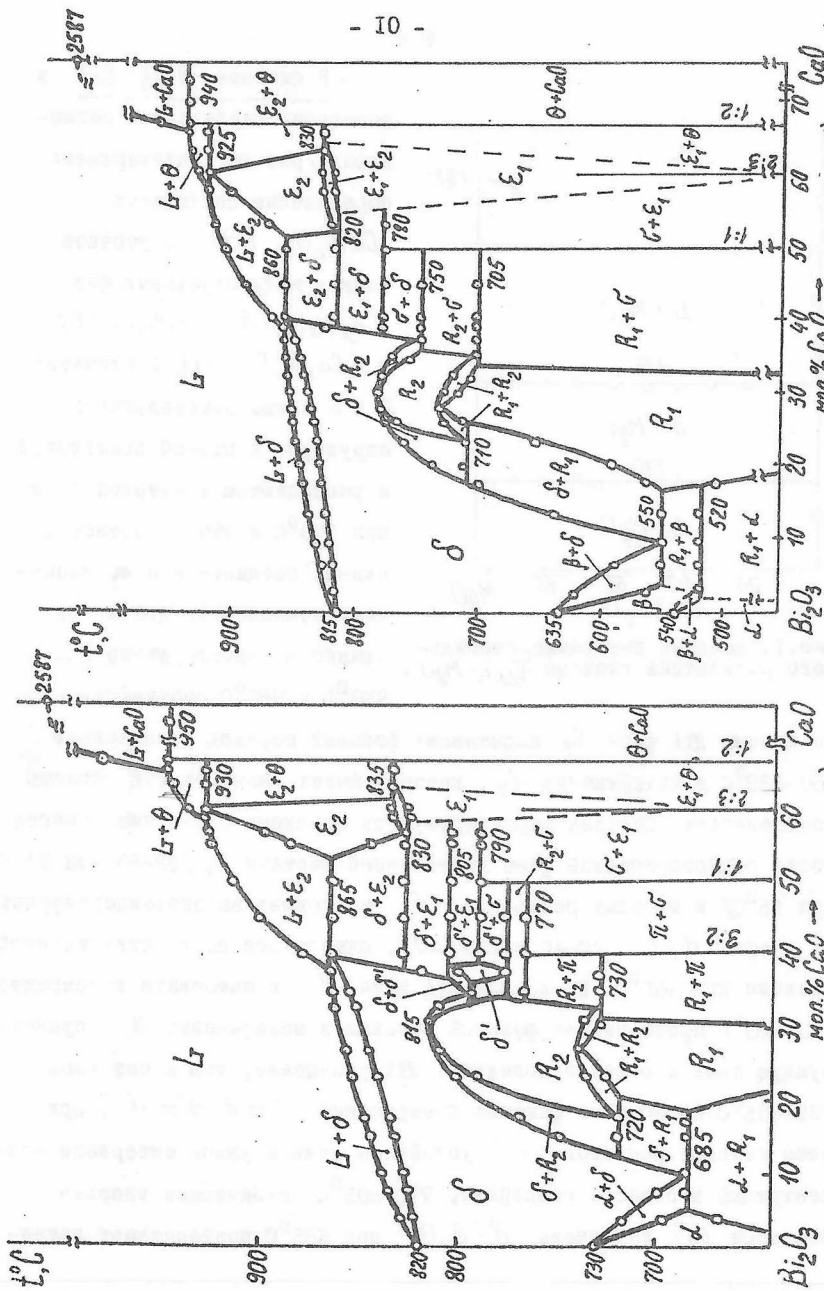


Рис. 2. фазовые диаграммы стабильного а) и метастабильного б) равновесий системы Bi_2O_3 - CaO .

топкий распад ($\delta \rightleftharpoons \alpha + R_1$). Твердые растворы (α) на основе α -формы Bi_2O_3 образуются лишь в ограниченном интервале концентраций $< 1,5$ мол. % CaO при $25^\circ C$.

Метастабильные фазы в этой системе кристаллизуются при охлаждении расплава, перегретого на $70-130^\circ C$ выше температуры ликвидуса, со скоростями, не превышающими 4 град/мин. Метастабильное равновесие /рис.2б/ характеризуется более низкими температурами ликвидуса и солидуса /на $5-15^\circ C$ /, наличием ограниченной области твердых растворов (β) на основе метастабильной модификации $\beta-Bi_2O_3$ /при содержании менее 8 мол. % CaO /, претерпевающих эвтектоидный распад ($\beta \rightarrow \alpha + R_1$) при $520^\circ C$, и более широких областей твердых растворов (δ), устойчивых до температуры $550^\circ C$, соответствующей их эвтектоидному распаду ($\delta \rightarrow \beta + R_1$). Фаза π и твердые растворы (δ') в метастабильном равновесии участия не принимают. По данным ДТА и РФА и пикнометрического измерения плотности метастабильная фаза R_1 имеет более широкую область гомогенности /19-38 мол. % CaO при $25^\circ C$ /, фаза ε_2 по результатам ДТА также имеет более широкую область гомогенности.

В системе Bi_2O_3-SrO в состоянии стабильного равновесия /рис.3а/ установлено существование соединений $SrBi_2O_4$ (σ), распавшегося в твердой фазе при $900^\circ C$, $Sr_3Bi_4O_9$ (ε) и $Sr_2Bi_2O_5$ (θ), плавящихся incongruently при $960^\circ C$ и $990^\circ C$ соответственно. По данным ДТА соединение σ при $805^\circ C$ испытывает фазовое превращение, а соединение θ имеет три полиморфных модификации /фазовые превращения в интервале температур $775-785^\circ C$ и $945-955^\circ C$ /. У соединения ε установлена область гомогенности /59-60,5 мол. % SrO при $25^\circ C$ /. Ромбоэдрическая фаза переменного состава R_1 /область гомогенности от 21 до 42 мол. % SrO при $25^\circ C$ /. в интервале температур $565-670^\circ C$ претерпевает фазовый переход в

модификацию R_2 , конгруэнтно плавящуюся при 950°C . Связь R_2 образуется с соединением ε эвтектику / 940°C , 47,5 мол.% SrO /. Твердые растворы (δ) на основе δ -формы Bi_2O_3 устойчивы /концентрационный интервал 0-12 мол.% SrO / в интервале температур от 835°C , характеризующей перитектическое превращение $\delta + L \rightleftharpoons R_2 + L$, до 710°C , соответствующей их эвтектоидному распаду $\delta \rightleftharpoons \alpha + R_2$. По результатам ДТА и РФА твердые растворы (α) на основе α -формы Bi_2O_3 образуются при содержании 0-2 мол.% SrO /при 25°C /.

Метастабильное равновесие в этой системе реализуется в условиях, аналогичных для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, и характеризуется /рис. 3б/ более низкими температурами дикридуса /на 5-15 $^\circ\text{C}$ /, солидуса /на 10-15 $^\circ\text{C}$ / и ряда превращений в субсолидусной части диаграммы /на 30-70 $^\circ\text{C}$ /. При этом также наблюдается небольшое увеличение области гомогенности соединения ε /57,5-61 мол.% SrO при 25°C /, а также фазы R_1 /16-38 мол.% SrO при 25°C /. Метастабильные твердые растворы (δ) на основе δ - Bi_2O_3 , содержащие 10 мол.% SrO , кристаллизуются при 837°C . Данные растворы (δ) образуют с R_2 эвтектику / 810°C , 17 мол.% SrO /, а при 595°C претерпевают эвтектоидный распад $\delta \rightarrow \beta + R_2$. Ограниченные метастабильные твердые растворы (β) на основе метастабильной β - Bi_2O_3 /при содержании 0-4 мол.% SrO /, устойчивы от 635°C до температуры 520°C , соответствующей их эвтектоидному распаду $\beta \rightarrow \alpha + R_1$. Твердые растворы на основе α - Bi_2O_3 образуются в области 0-2,5 мол.% SrO /при 25°C /.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ в состоянии стабильного равновесия в интервале 0-50 мол.% BaO /рис. 4а/ характеризуется широкой областью существования ромбоэдрических фаз переменного состава R_1 /от 20 до 38 мол.% BaO /, испытывающей фазовый переход в интервале 585-595 $^\circ\text{C}$ в модификацию R_2 , плавящуюся конгруэнтно при 805°C .

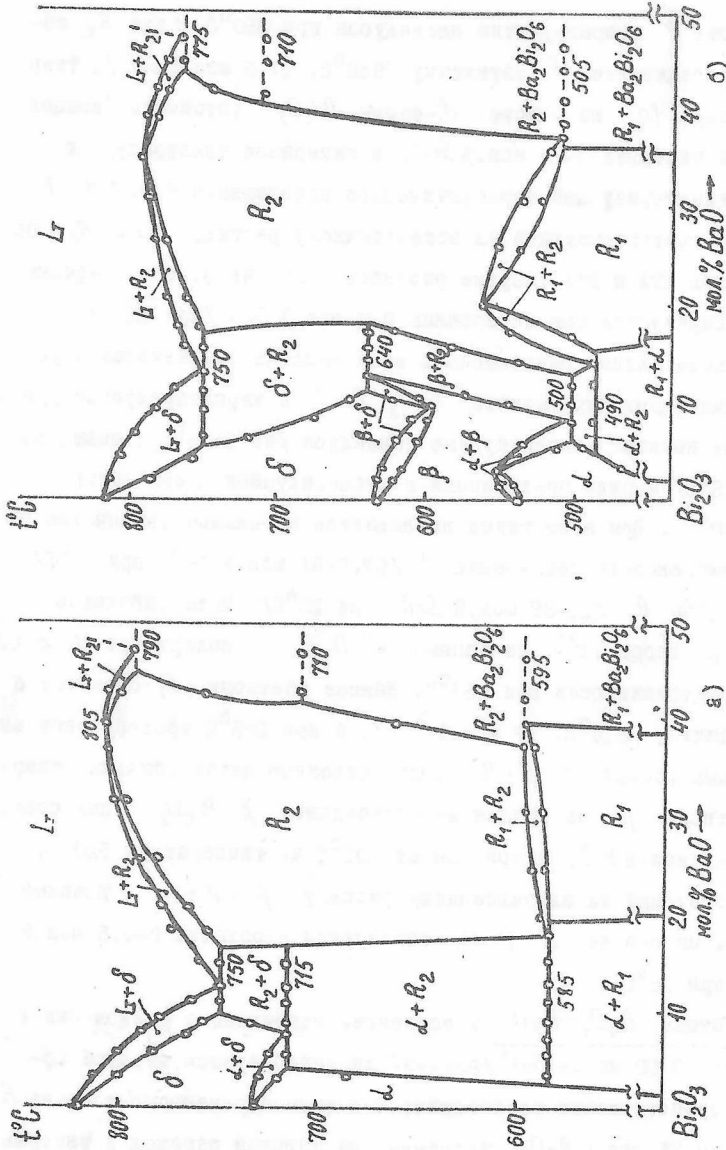


Рис. 4. фазовые диаграммы стабильного а) и метастабильного б) равновесий системы Bi_2O_3 -BaO в интервале 0-50 мол.% BaO.

Высокотемпературные твердые растворы (σ') на основе $\sigma' - \text{Bi}_2\text{O}_3$, претерпевающие эвтектичный распад ($\sigma' \neq \lambda + R_2$) при 715°C , образуют с фазой R_2 эвтектику / 750°C , 12 мол. % BaO /. Твердые растворы (λ) образуются при содержании 0-2 мол. % BaO /при 25°C /.

метастабильное равновесие в этой системе в интервале 0-50 мол. % BaO реализуется в условиях, аналогичных для систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ($\text{Zr} - \text{Ca}, \text{Sr}$). Реализация метастабильного состояния системы приводит к снижению температур ликвидуса фазовой диаграммы /на $10-15^\circ\text{C}$ /, усложнению характера фазовых взаимоотношений в субсолидусной области в интервале 0-20 мол. % BaO , а также смещению области гомогенности фазы R_1 в сторону, богатую Bi_2O_3 /17-36 мол. % BaO / /рис. 4б/. Двухфазная область $R_1 + R_2$ имеет температурный максимум / 560°C , 20 мол. % BaO /. Фазовая диаграмма метастабильного состояния системы характеризуется более широкими областями твердых растворов (λ и σ'), а также образованием ограниченных метастабильных β -твердых растворов на основе метастабильной β -формы Bi_2O_3 . Твердые растворы (σ') и (β) имеют температурный минимум / 600°C , 10 мол. % BaO / и максимум / 555°C , 3 мол. % BaO / соответственно. Распад твердых растворов (σ') и (β) сопровождается перитектичным / 640°C / и эвтектичным / 500°C / превращениями соответственно. Превращения, связанные с участием соединения $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$, изображенные на рис. 4 пунктиром, из-за появления в соединении Bi^{5+} относятся к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$. В процессах травления соляной кислотой тиглей после твердофазного синтеза и ДТА исследований образцов с содержанием выше 50 мол. % BaO наблюдалось интенсивное выделение хлора в свободном состоянии. Это позволило связать

данный окислительно-восстановительный процесс с существованием висмута в более высокой степени окисления, чем Bi^{3+} .

При записи Оже-спектров Bi /соединение $Ba_2Bi_2O_6$ / в растянутых координатах регистрировалась тонкая структура дублет. При этом результаты шагового анализа показали, что для отдельных участков поверхности монокристалла $Ba_2Bi_2O_6$ /в среднем три участка на каждые двадцать/ отношение плечей значительно изменялось и было близко к отношению плечей, характеризующему Оже-спектр Bi в соединении $KBiO_3$. Полученные результаты подтверждают предположение о наличии Bi^{5+} наряду с Bi^{3+} в структуре перовскита $Ba_2Bi_2O_6$.

Для определения содержания Bi^{5+} была разработана методика /совместно с И.И.Неялиной/, основанная на способности висмута /У/ в кислых растворах окислять ионы Mn^{2+} до Mn^{7+} . При этом для определения образовавшейся марганцевой кислоты, а, следовательно, эквивалентного ей висмута /У/, к раствору добавлялось известное количество 0,05N раствора $FeSO_4$ /соли Мора/, избыток которого оттитровывался 0,05N раствором перманганата калия. Отработку методики проводили на навесках $KBiO_3$, $KBiO_3 + Bi_2O_3$, Bi_2O_4 , содержащих в пересчете 0,0030-0,0250 г висмута /У/ и до 0,35 г висмута /Ш/. Ошибка определения не превышала 1,6 масс.%. Разработанная методика позволяет определять содержание висмута /У/ как индивидуально, так и в смеси Bi^{5+} с Bi^{3+} . Зная общее содержание висмута и его количество в степени окисления /5+, нашли, что в соединении $Ba_2Bi_2O_6$ соотношение $Bi^{3+} : Bi^{5+}$ равно 1:1.

В ИК-спектрах синтезированного перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ присутствуют широкие полосы с максимумами поглощения 440 и 540 cm^{-1} , характеризующие /по литературным данным/ колебания Bi^{3+} и

Bi^{5+} в кислородных октаэдрах, соответственно, что также подтверждает формулу соединения $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$

Наличие Bi^{5+} в структуре перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ указывает на принадлежность последнего к системе $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$. На рис. 5 в системе $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$ /при 650°C/ по данным количественного химического анализа, ДТА и РФА изображен интервал существования фазы со структурой перовскита. На стороне $Bi_2O_3 - BaO$ треугольника показана область гомогенности ромбоэдрической фазы переменного состава (R_1). Область, изображенная пунктиром, является двухфазной ($Ba_2Bi_2O_6 + R_1$). Перовскит $Ba_2Bi_2O_6$ /фаза Т/ имеет значительную область гомогенности, которая по данным РФА и зависимости пикнометрической плотности от состава образцов характеризуется содержанием 55-67 мол.% BaO . Длительный отжиг фазы Т в вакууме при 850-950°C не привел к получению перовскита гипотетического состава $Ba_2Bi_2^{3+}O_5$, а дальнейшее увеличение температуры сопровождалось образованием неизвестной фазы и смеси оксидов. Изменение состава фазы Т и содержания Bi^{5+} в процессе нагревания в вакууме изображено на рис.6. При этом содержание Bi^{5+} контролировалось с помощью химического анализа /для образцов нагретых и охлажденных в вакууме/. По данным ДТА нагрев фазы состава Т уже до 710°C приводит к частичному восстановлению ее, которое в дальнейшем носит сложный ступенчатый характер /превращения при 840°C и 880°C/. Потеря кислорода сопровождается постепенным уменьшением содержания висмута /у/ и протекает вплоть до температуры плавления /1020°C/. ДТА показал, что при охлаждении перовскита от температур ниже 1020°C до комнатной на кривой фиксируется поглощение кислорода. Этот процесс более затруднен при кристаллизации расплава. Исследование влияния скоростей нагрева и охлаждения на процессы окисления-восстановления висмута в пе-

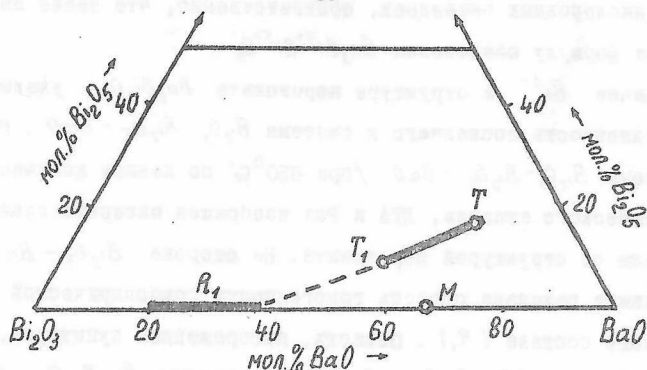


Рис. 5. Концентрационный интервал /Т-Т₁/ существования фазы со структурой перовскита в системе $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$ при $650^\circ C$ / R_1 - ромбоздрическая фаза переменного состава; $T - Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$; $T_1 - Ba_{0,55}Bi_{0,72}^{3+}Bi_{0,18}^{5+}O_{2,08}$; M - гипотетический состав $Ba_2Bi_2^{3+}O_5$ фазы со структурой перовскита/.

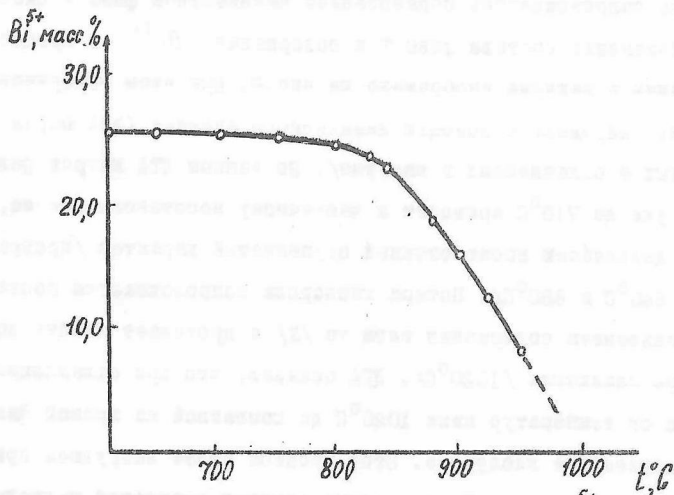


Рис. 6. Температурная зависимость содержания Bi^{5+} в перовските $Ba_2Bi_2O_6$ /отжиг в вакууме/.

ровските $Ba_2Bi_2O_6$ методом ДТА показало, что при всех скоростях /1-25 град/мин/ каждому составу и температуре соответствует строго определенная концентрация Bi^{5+} в пределах структурного типа перовскита. Столь быстро протекающие процессы окисления-восстановления не позволяют осуществить на воздухе закалку образцов для получения составов со значительным дефицитом висмута /У/.

Анализ фазовых взаимоотношений в системах, содержащих оксид висмута и оксиды щелочноземельных металлов, с позиций кислотно-основных взаимодействий /М.М.Усанович, 1970/ с учетом эмпирического принципа жестких и мягких кислот и оснований /ЭМЮ/ Пирсона, позволяет связать обнаруженные особенности фазообразования с поляризуемыми свойствами катионов компонентов. В соответствии с диаграммой ионных потенциалов Картледжа основные свойства в ряду оксидов щелочноземельных металлов возрастают от магния к барию. Причем, если MgO является слабым основанием, то BaO можно отнести к щелочам /по Картледжу/. Висмут /Ш/ по величине ионного потенциала $\Phi = Z/r$ / Z - заряд катиона, а r - его радиус/ близок к магнию /Ц/, что указывает на равную способность этих ионов поляризоваться и проявлять основные свойства. Очевидно, что слабое взаимодействие между оксидами висмута и магния, представленное в состоянии стабильного равновесия фазовой диаграммой с вырожденной эвтектикой, является следствием близости основных свойств этих оксидов. Увеличение поляризуемости ионов щелочноземельных металлов от магния к барию объясняет образование соединений в системах $Bi_2O_3 - \text{ЭО}$ ($\text{Э} - Ca, Sr, Ba$). Однако возрастание основных свойств в ряду $MgO \rightarrow CaO \rightarrow SrO \rightarrow BaO$ увеличивает вероятность образования висмута в степени окисления /+5/. И в системе с оксидом бария при его содержании свыше 50 мол.% часть Bi^{3+} окисляется до Bi^{5+} , который устойчив в сильно щелочной

середе. В результате в данной системе образуется соединение со структурой перовскита, содержащее в октаэдрических позициях структуры висмут в разных степенях окисления.

Выращивание кристаллов. Наличие широких областей гомогенности, сложный тип структуры у соединения $Ba_2Bi_2O_6$ и ромбоэдрической фазы переменного состава $\Sigma_x Bi_{1-x} O_{1,5-x/2}$ ($\Sigma - Sr, Ba$), а также значительная крутизна кривых ликвидуса и солидуса, неконгруэнтный характер плавления перовскита создают трудности для получения их монокристаллов. Как показали эксперименты, наиболее приемлемый способ их синтеза - метод спонтанной кристаллизации на платиновой сетке из раствора в расплаве.

При выращивании монокристаллов указанных фаз состав фигуративных точек на кривых ликвидуса выбирался между точкой их плавления и эвтектикой, что позволяло снизить температуру синтеза монокристаллов и обеспечить их однородность. Выращивание монокристаллов $Ba_2Bi_2O_6$ проводили из шихты, содержащей 42,5 мол.% Bi_2O_3 и 57,5 мол.% BaO . Для получения монокристаллов ромбоэдрической фазы переменного состава брали смеси состава: в системе $Bi_2O_3 - BaO$ / 72,5 мол.% Bi_2O_3 и 27,5 мол.% BaO /, в системе $Bi_2O_3 - SrO$ / 75 мол.% Bi_2O_3 и 25 мол.% $SrCO_3$ /. Как правило, перегрев расплава выше точки плавления не превышал $40^\circ C$. Снижение температуры в процессе роста монокристаллов осуществляли со скоростью 0,5 град/мин.

Монокристаллы ромбоэдрической фазы переменного состава (R_1) и перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ получены в виде пластинок, размер которых составлял от 8×3 до 10×10 мм при толщине менее 0,2 мм. Состав полученных монокристаллов фазы R_1 ($Ba_{0,31} Bi_{0,69} O_{1,345}$ и $Sr_{0,28} Bi_{0,72} O_{1,36}$) и их однородность установлены с помощью ДРСА.

Таблица 1.

Состав и свойства монокристаллов $\text{V}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$

Параметр решетки, Å	Плотность, г/см ³		Электрон- провод- ность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ при 25°C	Состав соединения, масс. %						Область относи- тельной прозрач- ности, нм			
	пикн. рентг.	7,908		7,944	36,1	34,83	34,30	52,99	52,85		26,50	26,14	4,5-11,0
		по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле	по формуле		
4,362	7,908	7,944	36,1	34,83	34,30	52,99	52,85	26,50	26,14	4,5-11,0			

- 21 -

Таблица 2.
Условия выращивания, состав и свойства кристаллов соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}_4\text{O}_9$

Температура плавления, °C	Плотность ($d_{\text{пикн.}}$), г/см ³	Вращение штока, об/мин.	Скорость роста, мм/ч	Размеры кристал- лов, мм	Состав соединения, масс. %			
					Sr		Bi	
					по формуле	по формуле	по формуле	по формуле
960	6,790	14-24	1-6	10-20	21,12	20,9	67,26	65,4

В табл. I приведены некоторые физико-химические свойства и состав выращенных монокристаллов перовскита $Ba_2Bi_2O_6$. Методами ДРСА и Оже-спектроскопии установлена высокая гомогенность выращенных монокристаллов перовскита и отсутствие включений метастабильных фаз и платины.

По данным температурной зависимости электропроводности монокристаллов $Ba_2Bi_2O_6$ определена энергия активации в температурном интервале 95-260 К, которая соответствовала $\sim 0,1$ эВ. Оптическая ширина запрещенной зоны, найденная по краю поглощения, составляла $\sim 0,2$ эВ.

Кристаллы соединения $Sr_3Bi_4O_9$ получали вытягиванием по Чохральскому из раствора в расплаве. При выращивании состав фигуративной точки на кривой ликвидуса выбирался между эвтектикой и точкой инконгруэнтного плавления данной фазы /42 мол.% Bi_2O_3 и 58 мол.% $SrCO_3$ /. Пологий характер кривой ликвидуса позволял в процессе роста температуру расплава снижать постепенно. Оптимальные условия выращивания, некоторые характеристики и состав полученных кристаллов соединения $Sr_3Bi_4O_9$ приведены в табл. 2.

Кроме этого, осуществлен гидротермальный синтез метастабильного силленита $Mg_8Bi_{18}O_{36}$ /в водных растворах NH_4F / и перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ /в воде/ совместно с Е.М.Косбахтеевым, ВНИИСМС/.

ВЫВОДЫ

I. Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системах $Bi_2O_3 - ЭО$ ($Э - Mg, Ca, Sr, Ba$) в стабильном и метастабильном состояниях и построены полные фазовые диаграммы. Это позволило установить, что в состоянии стабильного рав-

новесия система $Bi_2O_3 - MgO$ относится к простым эвтектическим системам с вырожденной эвтектикой /815°C/ со стороны оксида висмута /III/.

Уточнены фазовая диаграмма стабильного равновесия системы $Bi_2O_3 - CaO$, состав и характер распада, образующихся в ней фаз. Соединения $Ca_2Bi_6O_{11}$ и $CaBi_2O_4$ распадаются в твердом состоянии при 770°C и 790°C соответственно; $Ca_3Bi_4O_9$ и $Ca_2Bi_2O_5$ плавятся incongruently при 930°C и 950°C соответственно.

В системе $Bi_2O_3 - SrO$ установлены новые соединения: $SrBi_2O_4$, распадающееся в твердом состоянии при 900°C и обладающее полиморфным переходом при 805°C; $Sr_3Bi_4O_9$, имеющее широкую область гомогенности при высоких температурах и $Sr_2Bi_2O_5$, претерпевающее два полиморфных превращения в области температур 775-785°C и 945-955°C. Эти соединения плавятся incongruently при 960°C и 990°C соответственно.

В системах $Bi_2O_3 - BO$ ($B - Ca, Sr, Ba$) определены области существования твердых растворов на основе α и $\delta - Bi_2O_3$, а также ромбоэдрической фазы переменного состава (R), имеющей две полиморфных модификации. В системе $Bi_2O_3 - CaO$ фаза R устойчива лишь в области солидуса. Наибольшую область гомогенности и термическую устойчивость фаза R имеет в системе $Bi_2O_3 - SrO$. Склонность к образованию твердых растворов на основе $\delta - Bi_2O_3$ растет в ряду $BaO \rightarrow SrO \rightarrow CaO$. Система из оксидов висмута и бария характеризуется наличием фазы со структурой перовскита, состав которой отвечает формуле $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$, фигуративная точка лежит в треугольнике $Bi_2O_3 - Bi_2O_5 - BaO$. Соединение со структурой перовскита имеет широкую область гомогенности /55-67 мол.% BaO /.

2. В состоянии метастабильного равновесия в системе Bi_2O_3-MgO при охлаждении образцов от $760-780^{\circ}C$ со скоростью $0,5-1$ град/мин до $650-670^{\circ}C$ с последующей закалкой образуется метастабильная фаза $Mg_8Bi_{18}O_{36}$ со структурой силленита / $a = 10,23 \text{ \AA}$, $d_{\text{шикл.}} = 7,18 \text{ г/см}^3$ / с областью гомогенности $47,5-52,5$ мол. % MgO . Особенностью фазовых диаграмм метастабильного состояния систем $Bi_2O_3-\text{Э}$ ($\text{Э} - Ca, Sr, Ba$), построенных по результатам ДТА и РФА образцов, полученных кристаллизацией расплава, перегретого на $70-180^{\circ}C$ выше точки плавления, является наличие широких областей существования твердых растворов на основе $\delta-Bi_2O_3$ и ромбоэдрической фазы переменного состава (R), а также образование ограниченных твердых растворов на основе $\beta-Bi_2O_3$. Склонность к образованию метастабильных твердых растворов (β) растет в ряду $CaO \rightarrow SrO \rightarrow BaO$.
3. Методами ИК- и Оже-спектроскопии подтверждено существование висмута в структуре перовскита $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ в двух степенях окисления. Для количественного определения Bi^{5+} разработана методика химического анализа, с помощью которой установлено, что соотношение $Bi^{3+}:Bi^{5+}$ в перовските равно 1:1. Восстановление висмута /V/ в перовските $Ba_2Bi_2O_6$, сопровождающееся потерей кислорода, при нагревании от $710^{\circ}C$ до температуры $1020^{\circ}C$, соответствующей его incongruentному плавлению, протекает ступенчато. По данным ДТА каждому составу и температуре в пределах структурного типа перовскита соответствует строго определенная концентрация Bi^{5+} при скоростях нагрева и охлаждения $1-25$ град/мин. Установлена обратимость процессов потери-поглощения кислорода в области температур $650-1020^{\circ}C$, при кристаллизации расплава поглощение его затруднено.

4. Методом гидротермального синтеза получены кристаллы

$Mg_8Bi_{18}O_{36}$ со структурой силленита и $Ba_2Bi_2O_6$ - перовскита. По Чохральскому выращены кристаллы соединения $Sr_3Bi_4O_9$. Спонтанной кристаллизацией синтезированы монокристаллы ромбоэдрической фазы переменного состава (R_1) в системах Bi_2O_3 - 30 ($3 - Sr, Ba$) и перовскита $Ba_2Bi_2O_6$ / $a = 4,362 \text{ \AA}$, $d_{\text{пик.}} = 7,908 \text{ г/см}^3$ /. Монокристаллы $Ba_2Bi_2O_6$ обладают полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $\Delta E_{\text{опт.}} = 0,2 \text{ эВ}$ и энергией активации $\sim 0,1 \text{ эВ}$ по данным температурной зависимости электропроводности в интервале 95-260 К. Предложены составы добавок оксидных соединений висмута и щелочноземельных металлов, используемых при изготовлении электропроводящих эмалей для реакторов в химическом машиностроении.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Шевчук А.В. Пьезоэлектрики со структурой перовскита и силленита в бинарных системах $Bi_2O_3 - MeO$ / где $Me = Mg, Ba$ / . - В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Ленинград, 1983, с.294.
2. Шевчук А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в двойных системах $Bi_2O_3 - MeO$ / $Me - Mg, Sr$ / . - В кн.: Тез. докл. VI Всес. совещания по физико-химическому анализу. Киев, 1983, с.90.
3. Шевчук А.В., Скориков В.М., Калущин А.С., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системах из оксидов висмута /Ш/, магния, стронция. - В сб.: Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль, 1984, вып.205, с.55-60.

4. Калущков А.С., Шевчук А.В., Чмирев В.И. Узкозонный полупроводник-сегнетоэлектрик $Ba_2Bi_2O_6$. - В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М.: НИИТЭХИМ, 1984, с.287.
5. Шевчук А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Константинов В.В. Система $Bi_2O_3 - BaO$. - И. неорг. химии, 1985, т.30, № 6, с.1519-1522.

Ph

Т-04715 от 6.01.87 г. Зак. 31 Обьем 1,75 п. л. Тир. 100

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева