

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3

**Бабицкий Н.А., Привалихина Ю.В., Матвеев И.В.
Научные руководители – профессор Жереб В.П., доцент Корягина Т.И.**

Сибирский федеральный университет

Поиск и получение новых функциональных материалов, обладающих ценными для практики свойствами, является одной из важных задач современного материаловедения. Особое место среди полифункциональных материалов занимают кристаллы и стекла на основе полуторного оксида висмута. В системе с оксидом висмута могут реализовываться нецентросимметричные кристаллические структуры, характеризующиеся одновременным магнитным и электрическим упорядочением структур, пьезосегнетоэлектрическими, сцинтилляционными, фоторефрактивными и другими полезными свойствами. Висмутовые стекла уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров. Висмутовые стекла могут стать удачной заменой свинцовым благодаря более высокому показателю преломления, широкой области пропускания, низкой температуре плавления, отсутствию токсичности и т.д.

Двойные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ изучены достаточно подробно, в отличие от многокомпонентных систем, что определяет повышенный интерес к их изучению как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения. Основой поиска новых материалов с заданными свойствами является изучение характера фазовых равновесий в многокомпонентных системах и установление корреляционных зависимостей «состав-структура-свойство».

Цель работы состояла в исследовании стабильных и метастабильных равновесий, процессов фазообразования, стеклообразования и кристаллизации в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ для получения новых материалов на основе Bi_2O_3 .

Объектом исследования явилась система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, выбор которой обусловлен наличием у ряда фаз в двойных граничных системах уникальных нелинейнооптических, пьезоэлектрических и др. свойств, в частности, соединение BiFeO является перспективным материалом в суперпроводящих квантовых устройствах (СКВИДАХ).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить фазовые взаимоотношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ и уточнить состав нового тройного соединения;
- подобрать условия получения тройного соединения, определить его структуру и свойства.

Исходные вещества и условия синтеза

Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, полученных методом твердофазного синтеза, а также путем плавления, закалки и последующей кристаллизации. В качестве исходных для синтеза использовали вещества: Bi_2O_3 (ОСЧ), BiPO_4 (хч), Fe_2O_3 (ОСЧ). Твердофазный синтез осуществляли в платиновых тиглях на воздухе при ступенчатом повышении температуры до $680\text{-}800^\circ\text{C}$ в течение нескольких суток в зависимости от состава и экспериментально установленного времени достижения равновесия, с несколькими промежуточными перетирами спеков. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового (РФА) и

дифференциально-термического (ДТА) анализом. Синтез стеклообразных образцов проводили плавлением их в закрытых платиновых тиглях при температурах 950-1100 °С с выдержкой в течение 30 минут для гомогенизации расплава с последующим его закаливанием между двумя медными дисками.

Методы исследования

Методами исследования фазовых равновесий являлись ДТА и РФА. ДТА проводили на дериватографе NETZSCH STA 449 C Jupiter 2 в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагревания и охлаждения 10°/мин. РФА выполняли на дифрактометре Xpert PRO с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения и монохроматора. Элементный состав фаз определяли в растровом электронном микроскопе Evo50 с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Визуальные наблюдения фаз проводили с помощью оптического микроскопа Observer A1m AXIO фирмы Karl Zeiss, оснащенного цифровой телекамерой с выводом на ЭВМ.

Результаты эксперимента

Методом перекрещивающихся разрезов изучены фазовые взаимоотношения в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ViPO}_4$. Определено существование нового тройного соединения. Построены политермические сечения, позволившие определить характер плавления нового соединения. Уточнен состав и условия его получения.

Тройное соединение находится вблизи состава $50\%\text{Vi}_2\text{O}_3+25\%\text{Fe}_2\text{O}_3+25\%\text{P}_2\text{O}_5$ (проценты мольные). При получении соединения методом твердофазного синтеза, несмотря на длительное время отжига, не удается достичь необходимого равновесия в образце, в котором, помимо основной фазы слоистого типа, присутствовало небольшое количество примесных фаз. Для достижения равновесия применяли плавление образца. В результате после закалки расплава и кристаллизации его был получен образец в однофазном состоянии, дифрактограмма которого имела вид, характерный для тройного соединения слоистого типа. Методом рентгеноструктурного анализа определена структура тройного соединения и измерены его электрофизические свойства.

Тройное соединение имеет слоистую перовскитоподобную структуру. Кристаллическая система тетрагональная. Пространственная группа симметрии $I4/mmm$. Параметры элементарной ячейки равны: $a=3,8731\text{\AA}$, $c=15,1691\text{\AA}$. Число формульных единиц в элементарной ячейке 2. Многослойная структура состоит из слоев $(\text{Vi}_2\text{O}_2)^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{P})\text{O}]^{2-}$, т.е. имеет характерные особенности висмут содержащих слоистых соединений. Структура является дефектной по кислороду и обладает смешанной электронно-ионной проводимостью.

Полученные экспериментальные данные важны для дальнейшего развития синтеза неорганических соединений и стекол, как научная основа эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками. Они дополняют существующий справочный материал по фазовым равновесиям и стеклообразованию в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$.