

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiPO}_4 - \text{BPO}_4 - \text{V}_2\text{O}_3$.

Кондратьев И.В., Бабицкий Н.А.
Научный руководитель – профессор Жереб В.П.

Сибирский федеральный университет

Ортофосфат бора BPO_4 обеспечивает высокую Li^+ - ионную проводимость и является одним из самых перспективных твердых электролитов для литиевых аккумуляторов. Существенным недостатком этого материала является необходимость относительно высоких температур для обеспечения ионного переноса. Для снижения температуры этого процесса изучаются возможности получения многокомпонентных оксидных фаз в системах, содержащих BiPO_4 . Это определило значительный интерес к исследованию фазовых отношений в тройных и многокомпонентных системах, содержащих оксиды бора и фосфора. Большой интерес для современной когерентной оптики, систем управления лазерным излучением представляют и другие сложные оксидные фазы, содержащие бораты висмута. Тройные бораты висмута с элементами I и II групп Периодической системы являются уникальными сцинтилляторами. Во всех указанных случаях требуется получать монокристаллы образующихся соединений.

Исследование системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$ показало, что в области концентраций, ограниченных составами $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiPO}_4 - \text{BPO}_4 - \text{V}_2\text{O}_3$, образуется, кроме соединения $\text{Bi}_{24}\text{BPO}_{40}$ со структурой силленита, неизвестная тройная фаза состава $\text{Bi}_4\text{BPO}_{10}$, обозначенная далее χ . В связи с этим возникла необходимость уточнить состав и кристаллические структуры фазы χ и соединения со структурой силленита γ_4 (рис. 1), а также определить концентрационные и температурные области их кристаллизации.

Решения этих задач возможно при выращивании монокристаллов указанных фаз из расплава и исследовании их кристаллической структуры и свойств.

Характер фазовых отношений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре, установленный к настоящему времени, представлен на рис. 1

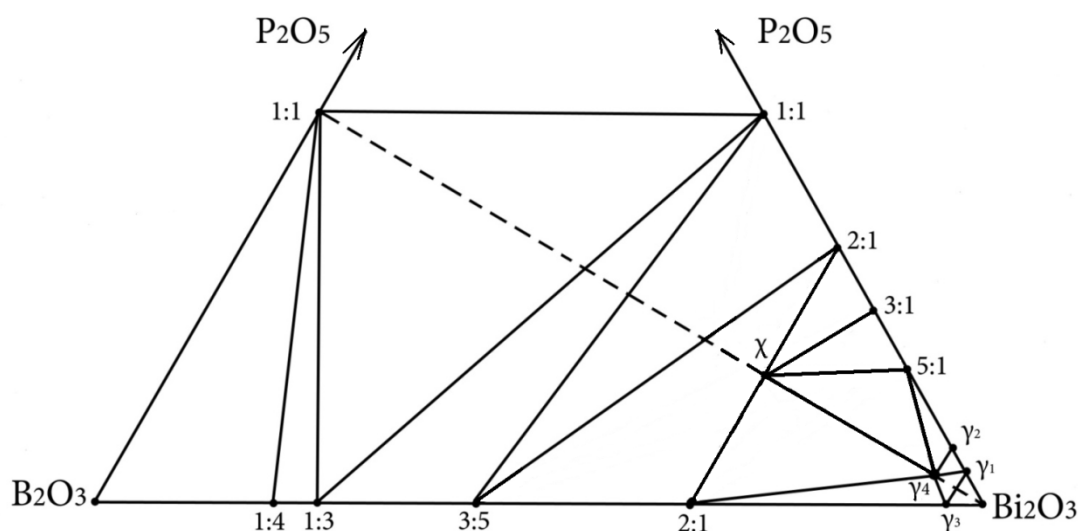
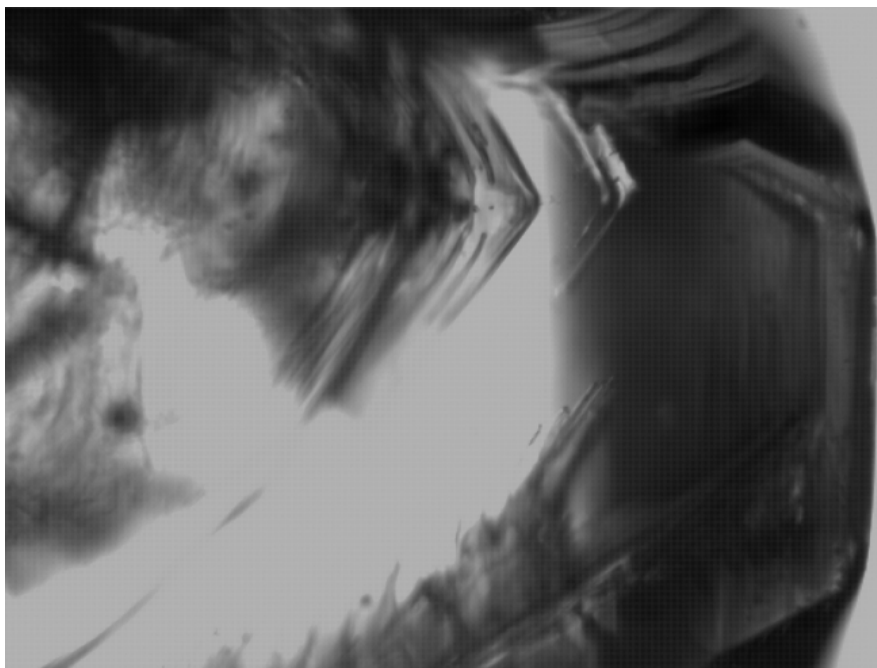


Рис. 1. Фазовые отношения в системе $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре

Для выращивания монокристаллов оксидных соединений из расплава разработана, построена и опробована установка с вращением штока со скоростью 60 об/мин, и скоростью вытягивания 0,1-1 мм/час, обеспечивающая выращивание кристаллов из расплава стехиометрического состава (метод Чохральского) и из раствора в расплаве. Апробацию установки проводили из расплава нестехиометрического состава, т.к. необходимо было наиболее точно смоделировать процесс выращивания тройного оксида образующегося по перитектической реакции.



а



б

Рис. 2. Фотография (а) полученного монокристалла со структурой силленита и микрофотография (б) текстуры его поверхности.

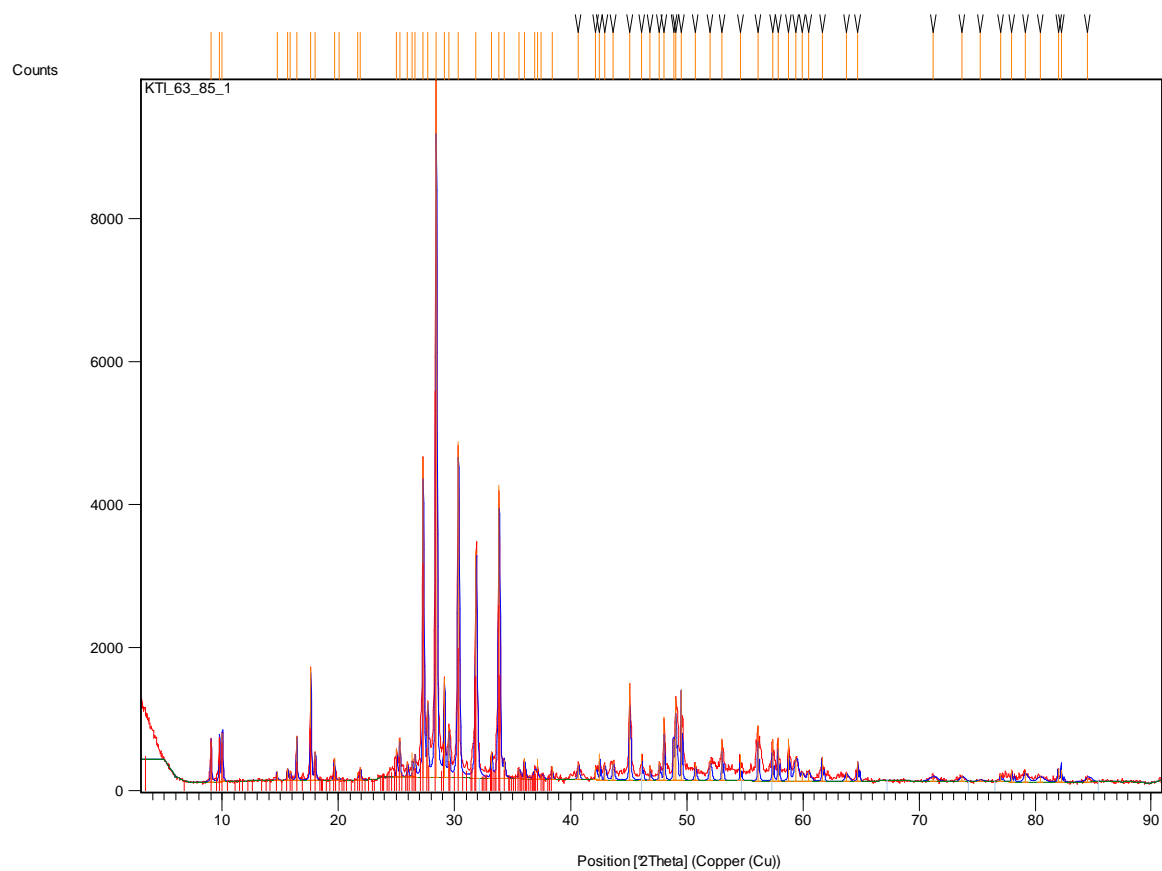


Рис. 3. Рентгенограмма полученного силленита.

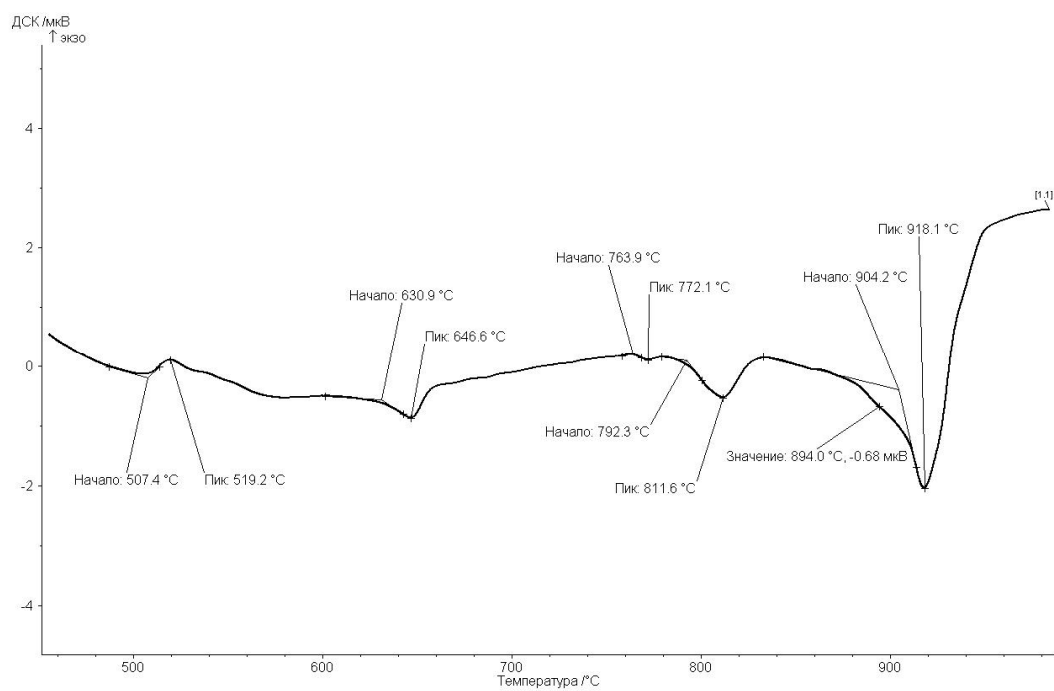


Рис. 4. Термограмма нагрева выращенного монокристалла силленита.

Апробацию установки проводили при выращивании монокристаллов известной фазы $\text{Bi}_{24}\text{VPO}_{40}$ находящейся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiPO}_4 - \text{VPO}_4 - \text{V}_2\text{O}_3$ и имеющей структуру силленита. Выращивание выполняли из платинового тигля, содержащего расплав состава, близкого к составу фазы χ , намораживанием на платиновую проволочку, с последующим выделением в процессе роста монокристаллического образца. Стабилизацию температуры при 820°C осуществляли с помощью терморегулятора с точностью $\pm 0,2$ град. В результате были получены монокристаллы имеющие структуру силленита.

Факт кристаллизации из раствора в расплаве соединения γ_4 , состав которого находится относительно далеко от состава фазы силленита (рис. 1) подтвердили результаты РФА (рис. 3). Полученная при ДТА термограмма нагревания выращенного из расплава монокристалла (рис. 4) указывает на инконгруэнтный характер его плавления.

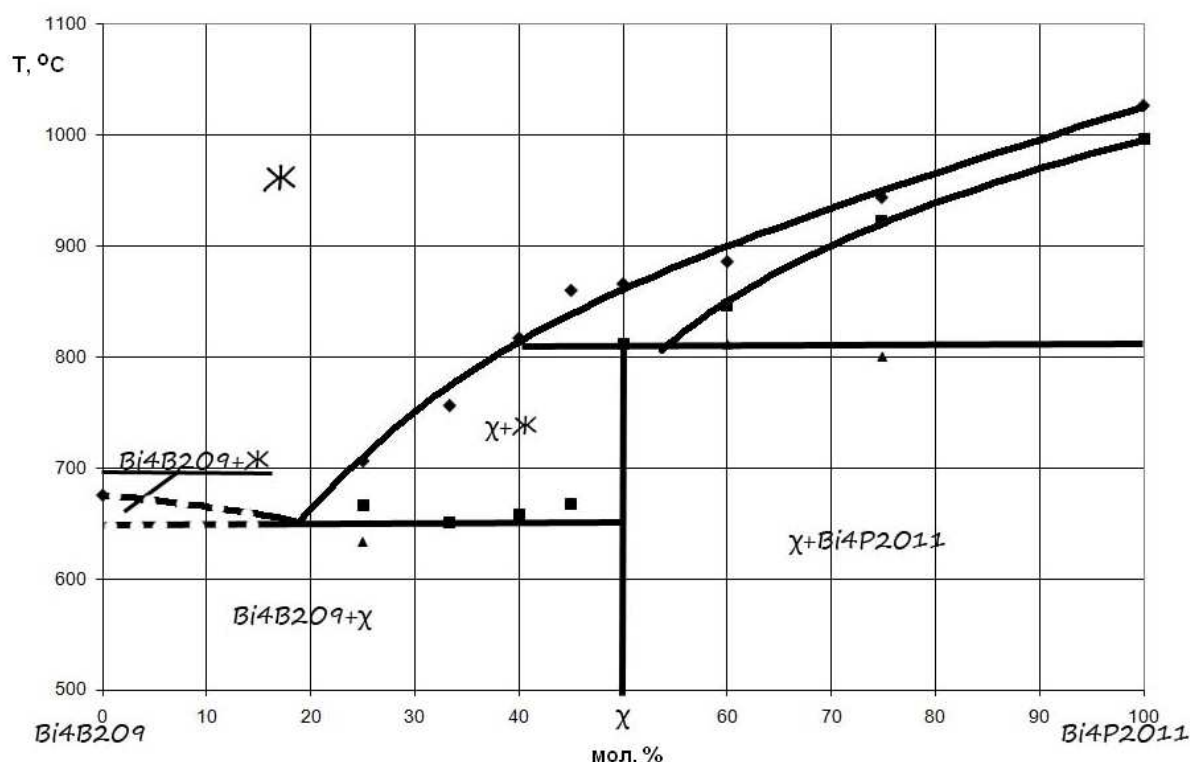


Рис. 5. Политермический разрез $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11} - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$

Для уточнения условий кристаллизации фазы χ была изучена зависимость величины переохлаждения расплава от его состава, определено положение ветви кристаллизации тройной индивидуальной фазы χ на разрез $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11} - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Построенный по результатам дифференциально – термического (ДТА) (прибор синхронного термического анализа Neitzsch STA 409 Luxx) и рентгенофазового (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD 7000) политермический разрез $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{11} - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$ представлен на рис. 5. Из полученной фазовой диаграммы видно, что борофосфат висмута, обозначенный как фаза χ , при температуре 819°C распадается по перитектической реакции, что приводит к появлению фаз, лежащих вне этого разреза. Однако в субсолидусной области разрез является строго квазибинарным, - на рентгенограммах образцов, состав которых лежит на исследуемом разрезе, не обнаруживается присутствие дифракционных максимумов других фаз.