

УДК 544-016

Особенности выращивания монокристаллов $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ из раствора в расплаве

**Н.А. Бабицкий, В.П. Жереб*,
И.В. Кондратьев, С.Д. Кирик, Т.И. Корягина**
Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

В статье представлены особенности получения монокристаллов инконгруэнтно плавящегося фосфата висмута $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ из раствора в расплаве в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiPO}_4\text{--BPO}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ и результаты их рентгенофазового, термического, локального рентгеноспектрального анализа, оптической и растровой электронной микроскопии.

Ключевые слова: фосфат висмута $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, получение монокристаллов, выращивание из раствора в расплаве.

Введение

Ортофосфат бора BPO_4 обеспечивает высокую Li^+ -ионную проводимость и является одним из самых перспективных твердых электролитов для литиевых аккумуляторов [1]. 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 . Большой интерес для современной когерентной оптики, систем управления лазерным излучением представляют и другие сложные оксидные фазы, содержащие фосфаты и бораты висмута. Тройные бораты висмута с элементами I и II групп Периодической системы являются также уникальными сцинтилляторами [2]. Во всех указанных случаях для исследования кристаллической структуры и изучения физических свойств указанных соединений требуется получать монокристаллы образующихся соединений. Это определило потребность в исследовании фазовых отношений в бинарных и многокомпонентных системах, содержащих оксиды висмута, бора и фосфора.

Фазовые отношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiPO}_4$ с помощью дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов изучали в [3, 4]. Предложенный в этих работах характер субсолидусных отношений на фазовых диаграммах стабильного и метастабильного равновесий определяли только по результатам ДТА. Применение высокотемпературного РФА позво-

* Corresponding author E-mail address: vpzhereb@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

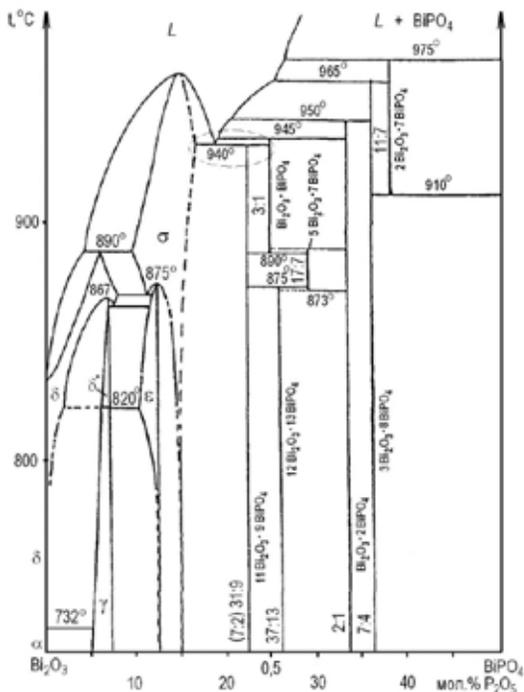


Рис. 1. Фазовые диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ по данным авторов работы [5]

лило существенно изменить представления о фазовых взаимодействиях в этой системе [5, 6]. На рис. 1 показана полученная в литературе [5] фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$. Несмотря на ошибку в изображении геометрического образа эвтектического равновесия при 940°C (выделено овальным пунктиром), а также не вполне точно определенный состав соединения 7:2 – $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, уточненный в [7], характер субсолидусных отношений, представленный на этой диаграмме, достаточно хорошо соответствует имеющимся результатам ДТА. В [7] монокристаллы фазы $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ получали спонтанной кристаллизацией расплава. Для исследования большинства оптических и многих электрофизических характеристик этого соединения необходимы более крупные монокристаллы, поэтому нами была исследована возможность получения монокристалла этого соединения из раствора в расплаве системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Исследование системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ показало, что в области концентраций, ограниченных составами $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис. 2), образуется, кроме соединения $\text{Bi}_{24}\text{P}_{10}\text{O}_{40}$ со структурой силленита, тройная фаза состава $\text{Bi}_4\text{P}_2\text{O}_{10}$, обозначенная далее χ . Поэтому для выращивания монокристаллов соединения $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ были исследованы расплавы, состав которых лежал на разрезе (7-2)- χ .

Результаты и их обсуждение

Для выращивания монокристаллов оксидных соединений из расплава разработана, построена и опробована ростовая установка. Вращение штока с затравкой происходит со скоростями 2-60 об/мин, скорость вытягивания 0,035-2,3 мм/ч. Установка обеспечивает выращивание кристаллов из расплава стехиометрического состава (метод Чохральского) и из

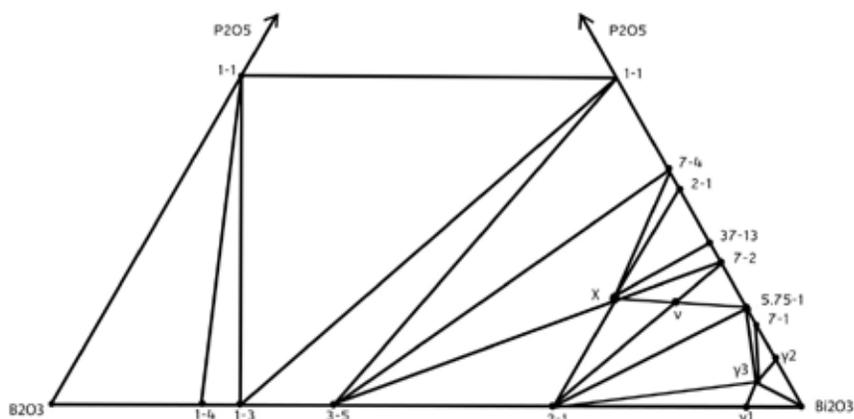


Рис. 2. Фазовые отношения в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ при комнатной температуре

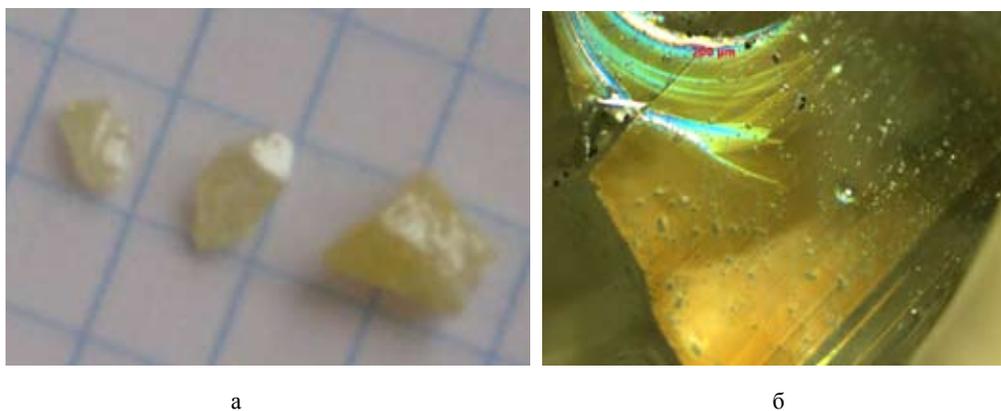


Рис. 3. Фотография (а) полученных монокристаллов соединения $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ и микрофотография (б) текстуры поверхности его фронта кристаллизации

раствора в расплаве. Выращивание выполняли из расплава, находящегося в платиновом тигле, намораживанием на платиновую проволочку, с последующим выделением в процессе роста монокристаллического образца. Стабилизацию температуры при $850\text{ }^\circ\text{C}$ осуществляли с помощью терморегулятора с точностью $\pm 0,2$ град. Опираясь на экспериментально определенную зависимость температуры ликвидуса разреза $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31} - \chi$ вблизи соединения $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ и эмпирический подбор режима выращивания, были получены монокристаллы соединения $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, фотографии которых показаны на рис. 3. Результаты РФА (рис. 4) – порошка, полученного из выращенных монокристаллов, хорошо совпадают с результатами, приведенными в работе [7].

По результатам локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного с помощью энергодисперсионной системы растрового электронного микроскопа НІТАСНІ ТМ-1000, в образце присутствуют (рис. 5), кроме неопределяемого кислорода, только элементы висмут и фосфор в соотношении 3,9:96,1, что находится в хорошем соответствии с теоретическим отношением 4,07:95,93 для соединения с формулой $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$.

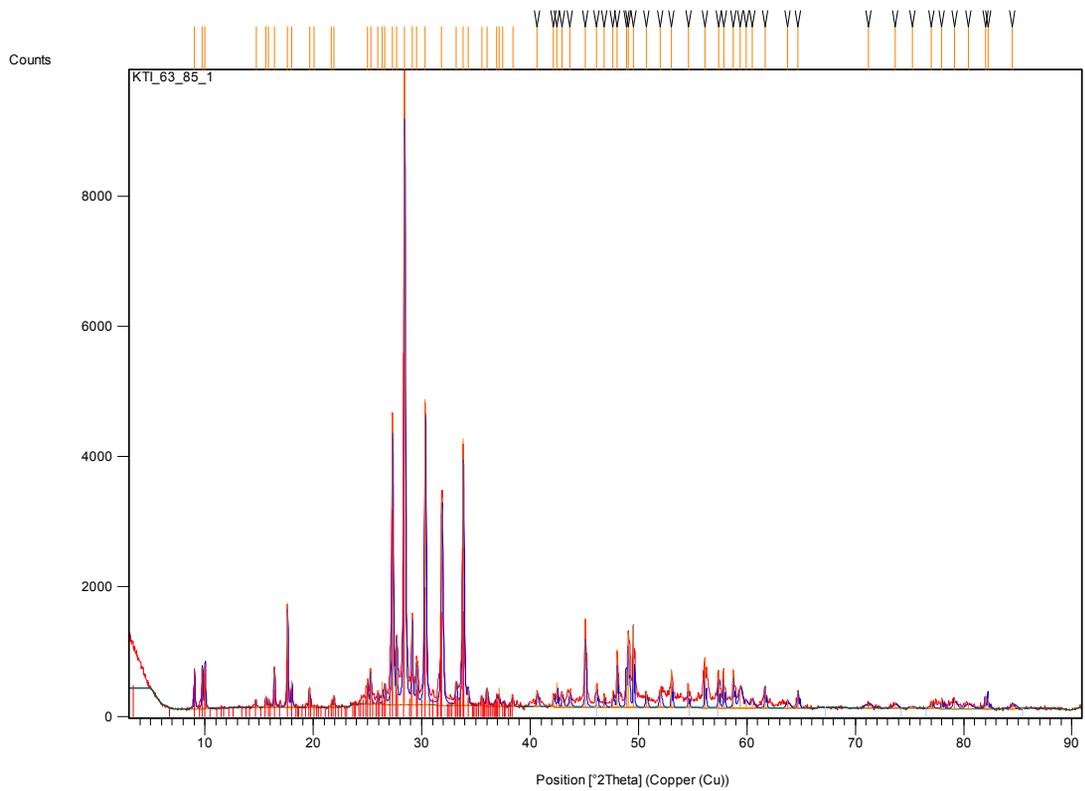
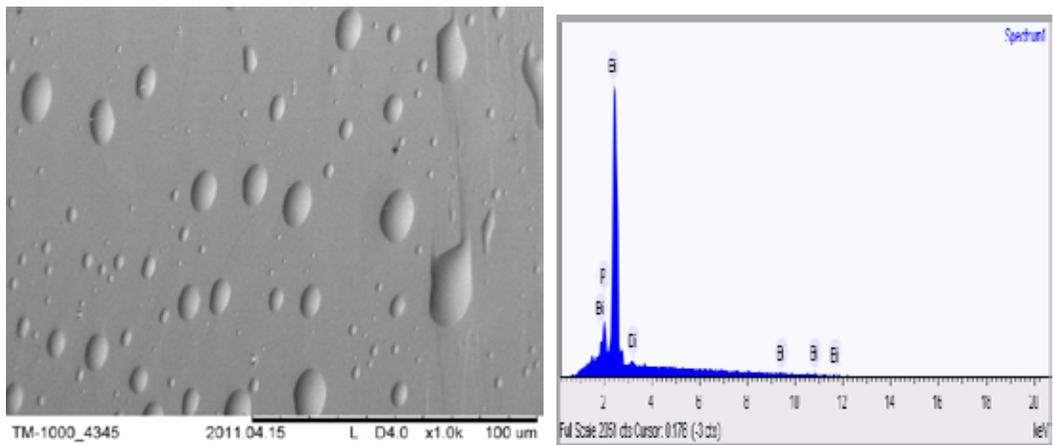


Рис. 4. Рентгенограмма порошка полученного монокристалла $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$



a

б

Рис. 5. РЭМ-фотография морфологии поверхности фронта кристаллизации (*a*) и спектр элементного состава по данным ЛРСА (*б*)

Заключение

Получены монокристаллы инконгруэнтно плавящегося фосфата висмута $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ кристаллизацией из раствора в расплаве системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiPO}_4\text{--BPO}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ размером до 7 мм, не содержащие примеси растворителя.

Список литературы

- [1] Skinner S.J., Laguna-Bercero M.A. Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. //Energy Materials. Edited by D.W. Bruce, D.O'Hare and R.I. Walton. N.-Y.: John Wiley & Sons, Ltd. 2011. P. 34-94
- [2] Володин, В.Д. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах $\text{MO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ (M=Ca, Sr, Ba). Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.01 / В.Д. Володин. М. 2010. – 26 с.
- [3] Волков В.В., Жереб Л.А., Каргин Ю.Ф. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28. № 4. С. 1002–1005
- [4] Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Жереб Л.А., Миронова В.А., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiPO}_4$ // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 1-4.
- [5] Wignacourt J.P., Drache M., Conflant P., Boivin J.C. New phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_4\text{PO}_4$ system. 1. Description of phase diagram // J. Chim. Phys. 1991. V. 88. P. 1933-1938.
- [6] Wignacourt J.P., Drache M., Conflant P., Boivin J.C. New phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_4\text{PO}_4$ system. 2. Structure and electrical properties of sillenite type solid solution // J. Chim. Phys. 1991. V. 88. P. 1939-1949.
- [7] Mauvy, F., Launay J.C., Darriet J. Synthesis. Crystal structures and ionic conductivities of $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ and $\text{Bi}_{50}\text{V}_4\text{O}_{85}$. Two members of the series $\text{Bi}_{18-4m}\text{M}_{4m}\text{O}_{27+4m}$ (M = P, V) related to the fluorite-type structure // J. Solid State Chemistry. 2005. V. 178. No. 6. P. 2015–2023.

Features of Single-Crystal Growth of $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ phase by the Top Seed method in solution

**Nikolay A. Babitsky,
Vladimir P. Zhereb, Ivan V. Kondratiev,
Sergey D. Kirik and Tat'yana I. Koryagina**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Explains features of the single crystals of bismuth phosphate $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ by the top seeded solution growth method of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--BiPO}_4\text{--BPO}_4\text{--B}_2\text{O}_3$ system and their thermal and x-ray, x-ray spectral analysis, optical locally and scanning electron microscopy.

Keywords: bismuth phosphate $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$, obtain single crystals, the top seeded solution growth method.
