УДК 538.955

Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III). Часть II. Расплавы и термодинамические свойства

В.М. Денисов^{*}, Н.В. Белоусова^{*}, Л.Т. Денисова^{*}, В.П. Жереб^{*}, В.М. Скориков⁶ ^а Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79 ^б Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31⁻¹

Received 10.09.2012, received in revised form 17.09.2012, accepted 24.09.2012

Приведены данные по поверхностному натяжению, вязкости, электропроводности и плотности расплавов $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$. Рассмотрено контактное взаимодействие этих расплавов с платиной, оксидом кремния и оксидом алюминия, а также расплавов Bi - Fe с кислородом. Сделан анализ термодинамических свойств оксидных соединений системы $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$.

Ключевые слова: оксид висмута, оксид железа, расплавы, окисление, термодинамические свойства.

1. Свойства расплавов Bi₂O₃- Fe₂O₃

Несмотря на очень большой интерес к системе Bi_2O_3 – Fe_2O_3 , свойства таких материалов в жидком состоянии практически не исследованы. Авторами работы [1] измерено поверхностное натяжение σ и плотность d расплавов Bi_2O_3 - Fe_2O_3 . Полученные результаты приведены на рис. 1. Видно, что с ростом температуры значения σ и d этих расплавов уменьшаются. Политермы плотности d = f(T) и поверхностного натяжения $\sigma = f(T)$ хорошо описываются линейными уравнениями

$$d = (d_o \pm \Delta d_o) - (a \pm \Delta a_o)(T - T_{nn}), \tag{1}$$

$$\sigma = (\sigma_0 \pm \Delta \sigma_0) - (b \pm \Delta b_0)(T - T_{nn}), \tag{2}$$

^{*} Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved



Рис. 1. Влияние температуры на плотность (*a*) и поверхностное натяжение (δ) расплавов Bi₂O₃ – Fe₂O₃. Fe₂O₃, мол. %: I - 5, 2 - 10, 3 - 15 и 4 - 20

Таблица 1. Влияние температуры на σ и d расплавов Bi₂O₃-Fe₂O₃

С _{Fe2O3} , мол. %	Δ <i>Τ</i> , Κ	$d_{\rm o} \pm \Delta d_{\rm o},$ 10 ⁻³ кг/м ³	$-(a \pm \Delta a_{o}),$ кг/(м ³ ·К)	$\sigma_{o} \pm \Delta \sigma_{o},$ мДж/м ²	$-(b \pm \Delta b_{o}),$ мДж/(м ² ·К)
5	1103–1495	7.7324±0.0060	2.884±0.031	204.40±0.55	(9.03±0,28)·10 ⁻²
10	1108-1448	7.5919±0.0053	2.623±0.028	224.63±0.62	0.116±0.003
15	1113-1433	7.4464±0.0042	2.345 ± 0.024	243.85±0.67	0.159±0.004
20	1123–1431	7.3050±0.0023	2.228 ± 0.023	250.59±0.68	0.168±0.004

параметры которых для этой системы приведены в табл. 1.

Из рис. 1 и табл. 1 следует, что поверхностное натяжение расплавов Bi_2O_3 - Fe_2O_3 в зависимости от концентрации второго компонента меняется довольно сложным образом. Вначале добавление Fe_2O_3 к Bi_2O_3 ведет к уменьшению σ , а затем, с увеличением содержания в расплаве Fe_2O_3 , поверхностное натяжение увеличивается. Данное явление в [1] было связано с наличием в этой области составов силленита. В то же время на кривых $d = f(C_{Fe_2O_3})$ такие экстремумы не отмечены.

Вязкость η и электропроводность σ_3 расплавов $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ измерены авторами работы [2]. На рис. 2 показано влияние температуры на вязкость этих расплавов (на рис. 2 ввиду близости значений η не приведены данные по вязкости расплавов, содержащих 5 мол. % Fe₂O₃).

Подчеркнуто, что для всех исследованных расплавов экспериментальные значения η и σ_3 не описываются одним экспоненциальным уравнением во всем изученном интервале темпе-



Рис. 2. Зависимость вязкости расплавов $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ от температуры: 1, 1' – 20; 2, 2' – 15, 3, 3' – 10 мол.%

ратур. На зависимостях $ln\eta$ и $ln\sigma_3$ от 1/T выделяют низко- и высокотемпературные участки. Параметры уравнений, определяющих экспоненциальные зависимости вязкости и электропроводности расплавов от температуры, приведены в табл. 2.

Влияние состава расплавов $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ на вязкость и электропроводность показано на рис. 3. Изотермы этих свойств имеют вид немонотонных кривых с экстремумами, наличие которых было связано, как и для поверхностного натяжения этих расплавов, с образованием силленита. Наблюдаемые на изотермах η от состава экстремумы уменьшаются с повышением температуры от 1173 до 1373 К и исчезают при 1423 К. Для зависимости σ_3 от состава они, наоборот, увеличиваются с ростом температуры.

Связь между электропроводностью и вязкостью для исследованных составов представлена на рис. 4. Она описывается характерной для ионных расплавов зависимостью [3]

$$\sigma_{3}^{n} \cdot \eta = const \tag{3}$$

с различными значениями $n (n = E_{\eta} / E_{\sigma_3})$ для низко- $(n = 1.1 \cdot \cdot \cdot 2.4)$ и высокотемпературного $(n = 5, 6 \cdot \cdot \cdot 9)$ участков.

Согласно [3] неравенство n > 1 свойственно для расплавов, содержащих существенно отличные сорта ионов, когда величину σ_3 определяют достаточно подвижные катионы и простейшие анионы, а величину η – крупные малоподвижные анионы.

Точка излома при ~ 1240 К (рис. 4) на зависимостях $ln\eta - ln\sigma$ при 5–15 мол. % Fe₂O₃ практически совпадает с температурой распада самого прочного в системе инконгруэнтного соединения Bi₂Fe₄O₉. При 20 мол. % Fe₂O₃ она смещается в сторону больших температур (~ 1300 K).

Имеется несколько модификаций оксида висмута (α , β , γ , δ) [4]. Проводимость у них изменяется в последовательности $\alpha < \beta < \gamma << \delta$. Низкотемпературная фаза α -Bi₂O₃ является преимущественно электронным проводником *p*-типа. Тем не менее выше 853 К ионная проводимость

С _{Fe2O3} , мол. %	Δ <i>Τ</i> , Κ	$-ln\eta_{o}$	E_{η} , кДж/моль	r
5	1103-1303	9.56±0.17	68	0.9956
	1303–1437	23.24±0.84	216	0.9924
10	1081-1293	11.04±0.31	81	0.9910
	1293–1433	20.55±1.07	184	0.9850
15	1105-1323	9.60±0.53	68	0.9673
	1323–1431	22.99±0.81	215	0.9936
20	1153-1323	8.70±0.14	60	0.9973
	1323–1436	24.82±1.09	238	0.9891
С _{Fe₂O₃, мол. %}	Δ <i>Τ</i> , Κ	$-ln\sigma_{o}$	E_{σ_9} , кДж/моль	r
5	1103–1437	8.60±0.07	37	0.9957
10	1081-1433	$8.30{\pm}0.08$	33	0.9942
15	1105–1185	10.21±0.40	57	0.9891
	1185–1431	7.68±0.17	32	0.9790
20	1153–1312	9.28±0.27	53	0.9896
	1312–1436	6.55±0.14	24	0.9799

Таблица 2. Влияние температуры и состава расплавов Bi2O3- Fe2O3 на вязкость и электропроводность



Рис. 3. Влияние состава расплава $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ на электропроводность (1 - 4) и вязкость (5 - 8)

ионов кислорода увеличивается с температурой более быстрыми темпами, чем электронная проводимость, а фазы β , γ и δ являются уже преимущественно ионными проводниками с носителями заряда ионами кислорода. Согласно [3, 4] δ -фаза остается стабильной до точки плавления при 1098 К, имеет высокую собственную концентрацию вакансий кислорода и проявляет ионную проводимость. Кроме того, отмечена высокая разупорядоченность кислородной подрешетки в δ -фазе, которая близка к разупорядоченности в жидкости и составляет ~ 75 %. Считается, что δ -фаза имеет свойства, подобные жидкости [5]. В работе [6] сделано предположение, что движение кислородных ионов в δ -фазе и в жидкости подобно. Резкое увеличение проводимости δ -фазы приписывают [4] очень сильному ее разупорядочению вследствие удаления части кислорода по реакции [7, 8]



Рис. 4. Связь между *ln*σ₃ и *ln*η для расплавов Bi₂O₃ – Fe₂O₃, содержащих 5 (*l*); 10 (*2*); 15 (*3*); 20 (*4*) мол. % Fe₂O₃. Числа над стрелками обозначают температуру (K), при которой измерены σ₃, и η

$$\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{3} \Leftrightarrow \operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{3-x} + \frac{1}{2}\operatorname{xO}_{2}.$$
 (4)

Добавка Fe₂O₃ в жидкий Bi₂O₃ вызывает значительно большее изменение σ₃, чем приращение вязкости. Данное явление связывают [2] с уменьшением концентрации относительно подвижных ионов кислорода – носителей зарядов – вследствие образования ассоциатов, построенных по типу существующих в системе Bi₂O₃ – Fe₂O₃ соединений.

Действительно, введение Fe_2O_3 в Bi_2O_3 и Bi_2O_3 в Fe_2O_3 согласно теории разупорядочения [9]

$$\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Fe}_{\operatorname{Bi}}^{x} + \operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{3},$$
 (5)

$$\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{O}_{3} \Leftrightarrow 2\operatorname{Bi}_{\operatorname{Fe}}^{x} + \operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3} \tag{6}$$

не изменяет заряда решетки. Таким образом, изменение проводимости может быть связано с изменением подвижности носителей заряда.

В [2] исследовано контактное взаимодействие расплавов Bi₂O₃ – Fe₂O₃ с Pt, оптическим кварцем и монокристаллом α–Al₂O₃ (012). Экспериментальные значения краевых углов смачивания расплавами, содержащими 10 мол. % Fe₂O₃ (1103 – 1388 K) и 20 мол. % Fe₂O₃ (1113 – 1393 K), аппроксимированы следующими уравнениями соответственно:

$$\Theta = (63.49 \pm 0.11) - (8.919 \pm 0.008) \cdot (T - 1103), \tag{7}$$

$$\Theta = (54.13 \pm 0.13) - (8.882 \pm 0.009) \cdot (T - 1113). \tag{8}$$

- 265 -



Рис. 5. Кинетика растекания расплава $Bi_2O_3 + 20$ мол. % Fe_2O_3 по $\alpha - Al_2O_3(1)$ и $SiO_2(2)$

На рис. 5 приведены экспериментальные результаты по кинетике растекания расплава $Bi_2O_3 + 20$ мол. % Fe_2O_3 по подложкам из α – Al_2O_3 и оптического кварца. Из этих данных следует, что растекание в этих системах происходит достаточно быстро и стационарные значения краевых углов смачивания не устанавливаются уже при температуре плавления смеси $Bi_2O_3 + 20$ мол. % Fe_2O_3 . Такая сильная адгезия этих расплавов с подложкой α – Al_2O_3 показывает бесперспективность применения алундовых тиглей в подобных системах. Это согласуется с данными [10] о том, что при выращивании кристаллов из расплава 0,75 $Bi_2O_3 - 0,25Fe_2O_3$ в тиглях из Al_2O_3 происходит взаимодействие расплава с материалом тигля с образованием твердых растворов $Bi_2Fe_{4,x}Al_xO_9$.

2. Взаимодействие в системе Ві-Fe-О

Принимая во внимание, что растворимость Fe в жидком Bi мала [11], окисление жидких сплавов Bi-Fe изучали [12] при содержании второго компонента до 0,112 ат. % и температурах 1073 и 1173 К (когда образующаяся окалина находится в твердом и жидком состояниях соответственно). Установлено, что такое количество железа в расплаве не изменяет механизм и скорость окисления висмута при 1173 К, в то время как при 1073 К скорость окисления при увеличении содержания железа в сплаве уменьшается (рис. 6).

Как следует из реакций (5) и (6), все изменения скорости реакции окисления могут быть связаны только с изменением подвижности носителей заряда. Не исключено, что последнее обусловлено возникновением в образующейся окалине химических соединений между Bi₂O₃ и Fe₂O₃.

Заметим, что в работе [13] проведен анализ диффузионно-кинетической модели окисления металла, которая основывается на возможности образования пленок как стехиометрического состава, так и состава, далекого от стехиометрии. В последнем случае оксидная фаза имеет кислородные вакансии, вследствие чего кислород в процессе диффузии из газовой фазы через слой оксида к поверхности металла может поглощаться оксидной пленкой. Это приводит к изменению характера закономерности ее роста на поверхности металла.



Рис. 6. Влияние железа но скорость окисления висмута при 1173 (1) и 1073 К (2)

4

Цикл	τ, ч	$C_{\rm Fe}^{\rm Bi}$, Mac. %	С ⁰ _{Fe} , мас. %
1	4	≤ 0.001	0.043
2	4	≤ 0.001	0.0079

Таблица 3. Содержание железа в висмуте (C_{Fe}^{Bi}) и окалине (C_{Fe}^{O})

3

Можно допустить, что данное явление может реализовываться и при окислении расплавов Bi-Fe.

 ≤ 0.001

0.0047

По методике [14] в [12] определено перераспределение железа между жидким висмутом и образующейся окалиной. Эти результаты приведены в табл. 3 (исходное содержание железа в Ві и Ві₂O₃ равно 0.027 и 0.079 мас. % соответственно). Видно, что Fe достаточно хорошо переходит в окалину, что позволяет рекомендовать окислительный метод очистки Ві от Fe при его небольшом содержании.

3. Термодинамические свойства системы Bi₂O₃- Fe₂O₃

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в [15] изучена термодинамика парообразования в квазибинарной системе Bi₂O₃ – Fe₂O₃. Значения парциальных давлений компонентов насыщенного пара над системой при 1100 К приведены в табл. 4, а активности компонентов конденсированной фазы – в табл. 5.

Особо отмечены некоторые особенности взаимодействия простых оксидов при образовании ферритов висмута: энергия Гиббса (кДж/моль) реакций взаимодействия оксидов невелика и уменьшается с ростом температуры (–12.7 (1050 K), –(9.4 ± 4.0) (1100 K) для BiFeO₃ и ~ –30.0 (1050 K), –(23.8 ± 6.4) для Bi₂Fe₄O₉).

На основании экспериментальных результатов заключено [16], что оптимальной температурой синтеза ферритов висмута из простых оксидов твердофазным способом является 993 К. Таблица 4. Парциальные давления (Па) компонентов насыщенного пара над системой Bi₂O₃-Fe₂O₃

D: O :::: 0/			$P_{ m na}$	hd			£
D12O3, M011. 70	Bi	\mathbf{O}_2	BiO	${ m Bi}_2$	Bi_2O_3	${\rm Bi_4O_6}$	Гобщ
100 (расплав)	3.69.10 ⁻¹	$1.08 \cdot 10^{-1}$	3.55.10 ⁻²	$3.85 \cdot 10^{-3}$	7.50.10-4	8.82·10 ⁻³	5.26.10-1
90 (расплав)	$3.58 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-1}$	$3.24 \cdot 10^{-2}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$	$6.59 \cdot 10^{-4}$	$6.79 \cdot 10^{-3}$	$5.04 \cdot 10^{-1}$
80 (расплав)	$3.46 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$3.04 \cdot 10^{-2}$	$3.45 \cdot 10^{-3}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$5.37 \cdot 10^{-3}$	$4.86 \cdot 10^{-1}$
77 (расплав)	$3.42 \cdot 10^{-1}$	$9.93 \cdot 10^{-2}$	$2.94 \cdot 10^{-2}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$5.67 \cdot 10^{-4}$	$5.07 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-1}$
50-77 (расплав+BiFeO ₃)	$3.42 \cdot 10^{-1}$	$9.93 \cdot 10^{-2}$	$2.94 \cdot 10^{-2}$	$3.34 \cdot 10^{-3}$	$5.67 \cdot 10^{-4}$	$5.07 \cdot 10^{-3}$	$4.80 \cdot 10^{-1}$
33 - 50 (BiFeO ₃ +Bi ₂ Fe ₄ O ₉)	$2.09 \cdot 10^{-1}$	$6.08 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-1}$
0-33 (Bi ₂ Fe ₄ O ₉ +Fe ₂ O ₃)	$1.76 \cdot 10^{-1}$	5.17.10 ⁻²	$5.57 \cdot 10^{-3}$	8.82.10-4	$5.57 \cdot 10^{-5}$	$4.86 \cdot 10^{-5}$	$2.34 \cdot 10^{-1}$
Fe ₂ O ₃	I	2.13.10 ⁻⁴ [16]	ı		ı	ı	2.13.10-4

Примечание. Указан состав конденсированной фазы. Парциальные давления приведены в таблице с точностью, необходимой для расчета констант равновесий реакций.

Состав конденсированной фазы	Т, К	Bi ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Bi ₂ O ₃	1050	1	0
	1100	1	0
$Bi_{25}FeO_{40} + BiFeO_3$	1050	< 0.95	> 0.06
Расплав (77 мол. % Bi ₂ O ₃)+BiFeO ₃	1100	0.76	0.13
$BiFeO_3 + Bi_2Fe_4O_9$	1050	0.11	0.50
	1100	0.14	0.73
$Bi_2Fe_4O_9 + Fe_2O_3$	1050	0.027	1
	1100	0.074	1
Fe ₂ O ₃	1050	0	1
	1100	0	1

Таблица 5. Активность компонентов конденсированной фазы системы Bi₂O₃-Fe₂O₃



Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости Bi₂₅FeO₃₉

Теплоемкость Bi₂₅FeO₃₉, по-видимому, впервые измерена в работе [17]. Эти данные приведены на рис. 7.

Температурные зависимости теплоемкости мультиферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃, определенные в [18], показаны на рис. 8. Видно, что в области температуры магнитного упорядочения (T_N) наблюдаются четкие максимумы теплоемкости BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃. Причем для легированного образца максимум несколько смещается в область высоких температур. Поскольку проведенные рентгеноструктурные измерения показали изменение параметра решетки в окрестности точки T_N , то сделан вывод о тесной взаимосвязи магнитных, электрических фазовых переходов и кристаллической структуры [18].

Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^o_m$ (298,15 К) и теплоемкость соединений Bi₂Fe₄O₉, BiFeO₃ и Bi₂₅FeO₃₉ определены в [19]. Энтальпии растворения Bi₂Fe₄O₉, BiFeO₃ и Bi₂₅FeO₃₉ были измерены на изопериболическом калориметре растворения (298 К). Для определения изменения энтальпии образцов был использован калориметр Кальве и применялась техника падения образцов. Поскольку полученные результаты несколько отличаются от данных других авторов, особо обратим внимание на синтез исследованных соединений. Тщательно измельченную и перемешанную смесь особо чистых Bi₂O₃ и Fe₂O₃ отжигали на воздухе при 873, 1023 и 750 К соответственно в течение 100 ч в платиновой лодочке с двумя промежуточными перемолами. На основании проведенного рентгенофазового анализа отмечено, что нет линий, отвечающих



Рис. 8. Температурные зависимости теплоемкости образцов $BiFeO_3(1)$ и $Bi_{0.95}La_{0.05}FeO_3(2)$

исходным компонентам Bi₂O₃ и Fe₂O₃ и примесным фазам. Bi₂Fe₄O₉, BiFeO₃ и Bi₂₅FeO₃₉ соответствуют орторомбическая, ромбоэдрическая и кубическая структуры соответственно. Параметры решетки (нм) равны a = 0.7974(4), b = 0.8437(6), c = 0.5991(6) для Bi₂Fe₄O₉, a = 0.5576(6), a = 89.47(2) для BiFeO₃ и a = 1.0177(2) для Bi₂₅FeO₃₉, по сравнению с имеющимися данными (a = 0.7965, b = 0.8444, c = 0.5994), (a = 0.5572, a = 89.468) и (a = 1.018) соответственно. Значения $\Delta_f H_m^0$ для Bi₂Fe₄O₉, BiFeO₃ и Bi₂₅FeO₃₉ равны (кДж/моль) –2476.0 ± 4.3; –768.4 ± 2.9 и –7699.8 ± 17.3 соответственно. Зависимость C_p от температуры представлена в виде следующих уравнений (кДж/моль'К):

$$C_p(\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9) = 353.81 + 0.0177T - 1.63606 \cdot 10^5/T^2,$$
(9)

$$C_p(\text{BiFeO}_3) = 116.72 + 0.00968T - 1.9273 \cdot 10^5 / T^2,$$
 (10)

$$C_{p}(\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}) = 1339.21 + 0.16550T - 28.3546 \cdot 10^{5}/T^{2}.$$
 (11)

Уравнения (9) и (10) справедливы в интервале температур 313-911 К, а (11) - 324-834 К.

Тем не менее полученные зависимости $C_p = f(T)$ для всех исследованных соединений имеют вид гладких функций без каких-либо экстремумов [19]. Максимума на этой зависимости для соединения BiFeO₃ вблизи точки T_N, в отличие от данных [18], не обнаружено. Проведенные нами эксперименты по определению температурной зависимости C_p мультиферроика BiFeO₃ показывают, что в области T_N имеется четко выраженный экстремум, положение которого совпадает с установленным в [18]. Кроме того, полученные значения C_p для Bi₂₅FeO₃₉ в [19] ниже таковых, полученных авторами работы [17], а для BiFeO₃ – выше данных [18]. Если образцы в [19] были хорошего качества, такое отличие полученных данных по теплоемкости оксидных соединений системы Bi₂O₃ – Fe₂O₃ от результатов других авторов остается невыясненным.

В [20] проведен расчет энтальпии образования BiFeO₃. Полученное значение использовано для изучения термодинамического равновесия и построения диаграммы: парциальное давление кислорода – температура (рис. 9). Рассчитанные границы области однофазного BFO хорошо согласуются с экспериментальными данными.



Рис. 9. Рассчитанная фазовая диаграмма: парциальное давление кислорода – температура BiFeO₃ с фиксированным парциальным давлением Bi (*a*) 2[•] 10⁻⁹ атм и (δ) 6.7[•] 10⁻¹⁰ атм. Кружками и пунктирной линией представлены экспериментальные условия роста для однофазных тонких пленок BiFeO₃

Заключение

Несмотря на значительный прогресс в изучении оксидных соединений системы Bi₂O₃– Fe₂O₃, многие вопросы требуют своего дальнейшего разрешения. Сюда в первую очередь можно отнести технологические схемы их получения, особенно мультиферроика BiFeO₃, так как качество получаемых образцов далеко от совершенства. Надо полагать, что пленки BFO в этом плане наиболее оптимальный материал. Можно согласиться с мнением авторов работы [21] о том, что у BFO как материла спинтроники в виде пленок – большое будущее.

Список литературы

1. Истомин С.А., Белоусова Н.В., Пастухов Э.А. и др. Влияние оксидов меди, железа и никеля на поверхностное натяжение и плотность оксида висмута // Расплавы. 2001. № 1. С. 3–6.

2. Пастухов Э.А., Истомин С.А., Белоусова Н.В. и др. Физико-химические свойства расплавов Bi₂O₃ – Fe₂O₃ и Bi₂O₃ – V₂O₅ // Расплавы. 2000. № 1. С. 8–13.

3. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. 703 с.

4. Laarif A., Theobald F. The Ione Pair Concept and the Conductivity of Bismuth Oxides Bi_2O_3 // Solid State Ionics. 1986. V. 21. P. 183–193.

5. Jacobs P.W.M., Mac Donaill D.A. Computation Simulations of δ -Bi₂O₃. I. Disorder // Solid State Ionics. 1987. V. 33. P. 279–293.

6. Jacobs P.W.M., Mac Donaill D.A. Computation Simulations of δ -Bi₂O₃. II. Carge Migration // Solid State Ionics. 1987. V. 33. P. 295–305.

7. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.

8. Кахан Б.Г., Лазарев В.Б., Шаплыгин И.С. Исследование субсолидусной части фазовых диаграмм двойных систем Ві₂O₃ – МО (М – Ni, Cu, Pd) // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 6. С. 1663–1668.

9. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.

10. Козеева Л.П., Каменева М.Ю., Подберезская Н.В. и др. Получение и структурные особенности кристаллов феррита висмута разных морфологических типов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 1. С. 74–80.

11. Самсонов Г.В., Абдусалямова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 184 с.

12. Белоусова Н.В., Кирик С.Д., Денисов В.М. и др. Окисление жидких сплавов системы висмут-марганец и висмут-железо // Расплавы. 2002. № 6. С. 17 – 22.

13. Доильницина В.В. О закономерностях процесса окисления металлов // Металлы. 1999. № 5. С. 27 –32.

14. Антонова Л.Т., Пастухов Э.А., Белоусова Н.В. и др. Окисление жидких сплавов системы висмут – цинк // Расплавы. 2001. № 2. С. 15–20.

15. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. и др. Масс-спектрометрическое исследование парообразования с системе Bi₂O₃-Fe₂O₃ // ЖФХ. 2011. Т.85. № 1. С. 31–35.

16. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

17. Suleimenova G.S., Skorikov B.M. Thermochemical Study of Gamma Bismuth Oxide Based Single Crystals // Thermochem. Acta. 1992. V. 196. P. 203–211.

18. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Коллаев С.Н. и др. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мульферроиков BiFeO₃ и Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃ // ФТТ. 2009. Т. 51. № 6. С. 1123–1126.

19. Phapale S., Mishra R., Das D. Standard Enthalpy of Formation and Heat Capacity of Compounds in the Pseudo-Binary Bi_2O_3 -Fe₂O₃ System // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 137 –141.

20. Mei Z.-G., Shang S., Wang Y. et al. Thermodynamics of Multiferroic BiFeO₃: Applications for the Deposition of BiFeO₃ Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 131904-1 – 131904-3.

21. Калинкин А.Н., Скориков В.М. Пленки и монокристаллы BiFeO₃ как перспективный неорганический материал для спинтроники // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903–1919.

Oxide Compounds of Bi₂O₃ – Fe₂O₃ System. II Melts and Thermodynamic Properties

Viktor M. Denisov^a, Natalia V. Belousova^a, Liubov T. Denisova^a, Vladimir P. Zhereb^a and Vitaly M. Skorikov^b ^a Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia ^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky, Moscow, 119991 Russia

Data on the surface tension, viscosity, electrical conduction and density of $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ melts are presented. The contact interaction of these melts with platinum, silica and alumina as well as of Bi-Fe melts with oxygen are considered. An analysis of thermodynamic properties of the oxide compounds forming in the $Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ system are discussed.

Keywords: bismuth oxide, iron oxide, melts, oxidation, thermodynamic properties.