

УДК 543.573:548.2

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2(\text{SiO}_2)$ , СИНТЕЗ ШИХТИ І ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ СИЛЕНІТУ ТА ЕВЛІТИНУ

Турок І.І., Крафчик С.С., Пуга П.П.

*Інститут електронної фізики Національної академії наук України  
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88016  
e-mail [iep@iep.uzhgorod.ua](mailto:iep@iep.uzhgorod.ua)*

Особливе місце в пристроях сучасної функціональної електроніки займають кристали з структурою силеніту та евлітину, які знайшли застосування в якості чутливих елементів оптичних вимірювальних перетворювачів [1], пристроях просторово-часової модуляції світла (запис оптичної інформації), акустоелектронних ПАХ-пристроях [2]. Частина з них реалізується по розрізам  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ -германосиленіт,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ -германоевлітин) та  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ -силікосиленіт,  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -ортосилікат вісмуту). Даним матеріалам властива кубічна структура, широкий діапазон оптичної прозорості, високі значення густини та показника заломлення.

Одержання досконалих кристалів з структурою силеніту та евлітину потребує більш глибокого знання фазових взаємовідносин в області існування цих хімічних сполук. Сюди, насамперед, треба віднести достовірні дані по кінетичним параметрам синтезу як твердофазним методом, так і синтез цих сполук в розплаві. Кристалохімічні особливості будови речовин з структурою силеніту та евлітину показують, що в першому випадку ми маємо ізоструктурний момент, в випадку евлітину спостерігається досконалий ізоморфізм, наслідком якого є можливість широкого заміщення атомів як в катіонній, так і в аніонній підгратках [3]. Це дозволяє вивчити залежність фізичних і хімічних властивостей

сполук в координатах “склад-структура-властивість” і свідомо ними управляти. Крім того, відхилення складу кристалів від стехіометричного викликає появу власних структурних точкових дефектів, які суттєво впливають на фізичні, електричні, оптичні та інші властивості. Тому, вивченню ступеню відхилення складу сполук від стехіометрії та встановленню причин виникнення структурних дефектів вже приділялась увага [4-6].

Вивчення природи взаємодії в бінарних системах неможливе без знання особливостей поведінки вихідних компонентів при нагріванні. Проведення термогравіметричного аналізу цих речовин дозволяє встановити їх хімічну стійкість, температури фазових переходів, швидкість випаровування, величину переохолодження та кількісно оцінити величини деяких теплових ефектів. При синтезі досліджуваних сполук ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) ми використовували оксиди вісмуту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , германію  $\text{GeO}_2$  та кремнію  $\text{SiO}_2$  високого ступеню чистоти (кваліфікація “ОСЧ”). Робочу речовину завантажували в платинові тиглі; чутливість та швидкості нагріву і охолодження встановлювались з врахуванням фізико-хімічних властивостей досліджуваних сполук. Контроль температури здійснювали платино-платинородієвими (10 %) термопарами, в якості еталону використовували оксид алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Термогравіметричним методом нами проаналізовано поведінку вихідних речовин (оксиди германію, вісмуту, кремнію) на повітрі, включаючи і період після плавлення. Як слідує з термограм, у всьому інтервалі від кімнатної до температури плавлення, вищезгадані речовини (крім оксиду вісмуту) стійкі і ніяких фазових переходів 1-го роду з ними не проходить. Ендотермічний ефект для останнього при 1003К можна віднести до поліморфізму. Зменшення маси досліджуваних зразків до температури 523К вказує на наявність в них вологи. Тому, попередня просушка вихідних компонентів абсолютно необхідна, оскільки похибки зважування, викликані наявністю вологи, приведуть при компоновці до відхилення від стехіометрії. Аналіз кривих зміни маси показує, що швидкість випаровування розплаву оксиду вісмуту з ростом температури зростає. Цей факт особливо необхідно враховувати при виборі температури синтезу та гомогенізації отриманих речовин для уникнення відхилень від стехіометрії.

Вивчення характеру взаємодії в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  та  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  проводили на основі результатів термогравіметричного аналізу. Принцип методу оснований на дослідженні поведінки суміші вихідних компонентів, взятих в стехіометричному співвідношенні при нагріванні та охолодженні [7]. На основі аналізу розміщення теплових ефектів, їх величин, протяжності та постійності маси зразка робиться висновок про ту, чи іншу хімічну взаємодію між компонентами, швидкість протікання процесу, початок та повноту його проходження, температуру плавлення одержаної речовини, її термічну стійкість та схильність до переохолодження. При аналізі обов'язково беруться до уваги фазові перетворення вихідних компонентів, які характерні для них у цьому температурному інтервалі. Необхідно відмітити, що на представлених рисунках криві зміни маси зразків для спрощення не приводяться. Дослідження проводили в платинових тиглях, вага вихідної суміші становила 1-2 г, швидкість нагрівання складала  $5^\circ/\text{хв.}$ , а швидкість охолодження –  $3\text{-}4^\circ/\text{хв.}$

### Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

На рис. 1 приведені криві нагрівання (Т) і диференціально-термічного аналізу (ДТА) при первинному нагріванні (а) суміші оксидів вісмуту та германію, взятих в стехіометричному співвідношенні із розрахунку утворення германосиленіту ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ); криві охолодження (б) та повторного нагрівання утворених сполук (в).

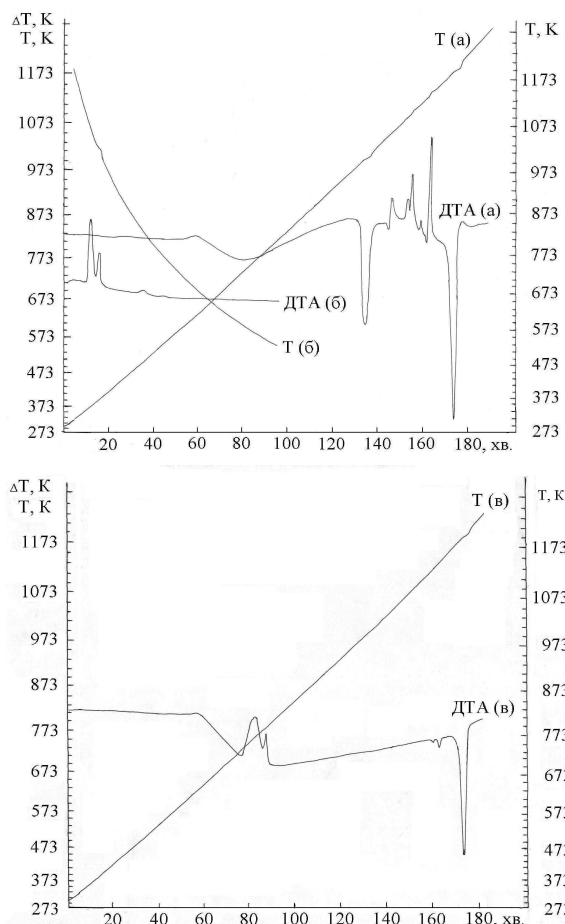


Рис. 1. Термограми системи  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .

Як слідує з рис.1, на кривій ДТА(а) в інтервалі температур 1003-1013К спостерігається ендотермічний ефект переходу оксиду вісмуту з  $\gamma$ - в  $\beta$ -модифікацію, а при 1093К – ендотермічний ефект плавлення його високотемпературної модифікації. В інтервалі 1093-1150К спостерігається серія екзотермічних ефектів взаємодії оксидів вісмуту і германію, а в інтервалі 1203-1213К – ендотермічний ефект плавлення синтезованого германосиленіту [8]. На кривій ДТА(б) охолодження в температурних інтервалах 1073-1063К і 1053-

1046К спостерігаються два екзотермічні ефекти, перший з яких пов'язаний з кристалізацією германосиленіту, а другий – можливо, з кристалізацією новоутвореної проміжкової фази, про що свідчить наявність на кривій ДТА(в) повторного нагрівання незначного ендотермічного ефекту плавлення перед ендотермічним ефектом плавлення германосиленіту. Очевидно, що при цих температурно-часових режимах нагрівання взаємодія між вихідними компонентами неповна, поряд з утворенням германосиленіту, проходить утворення незначної кількості проміжкової фази, частина якої існує як в кристалічній, крива ДТА(б), так і в склоподібній фазах. На користь цього свідчить наявність на кривій ДТА(в) в інтервалі 623-723К стрибка  $\Delta T$ , характерного для процесу розкльовання, а також двох екзотермічних ефектів кристалізації цих фаз. Поряд з описаним розплавним методом синтезу германосиленіту, в [9] є відомості про його твердофазний синтез. Для уточнення особливостей його проходження, ми дослідили поведінку суміші вихідних оксидів вісмуту і германію при квазістаціонарному режимі нагрівання з переходом в режим, близький до ізотермічного.

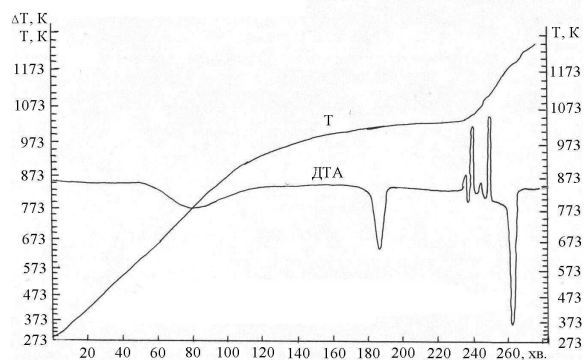


Рис. 2. Термограма твердофазної взаємодії в системі  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .

Як слідує з приведених результатів ДТА-досліджень (рис.2), динаміка процесу взаємодії до температури 1083К аналогічна розплавному методу синтезу (рис.1) Твердофазна взаємодія компонентів починається до плавлення оксиду вісмуту з температури 1083К, про що свідчить наявність на кривій ДТА екзотермічного ефекту. В подальшому, після плавлення

оксиду вісмуту, взаємодія вихідних компонентів проходить аналогічно розплавному методу. Разом з тим, твердофазний синтез дозволяє звести до мінімального порушення стехіометрії складу, викликаного випаровуванням оксиду вісмуту.

### Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Дослідження системи  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  показало, що в ній при циклах “нагрівання-охолодження-нагрівання” проходять процеси, аналогічні системі  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . Це слідує з рис. 3, на якому приведені криві нагрівання (Т), диференціально-термічного аналізу (ДТА) при первинному нагріванні суміші оксидів вісмуту і кремнію, взятих в стехіометричному співвідношенні в розрахунку на утворення силікосиленіту  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (а), та криві охолодження (б) і повторного нагрівання утвореної сполуки (в).

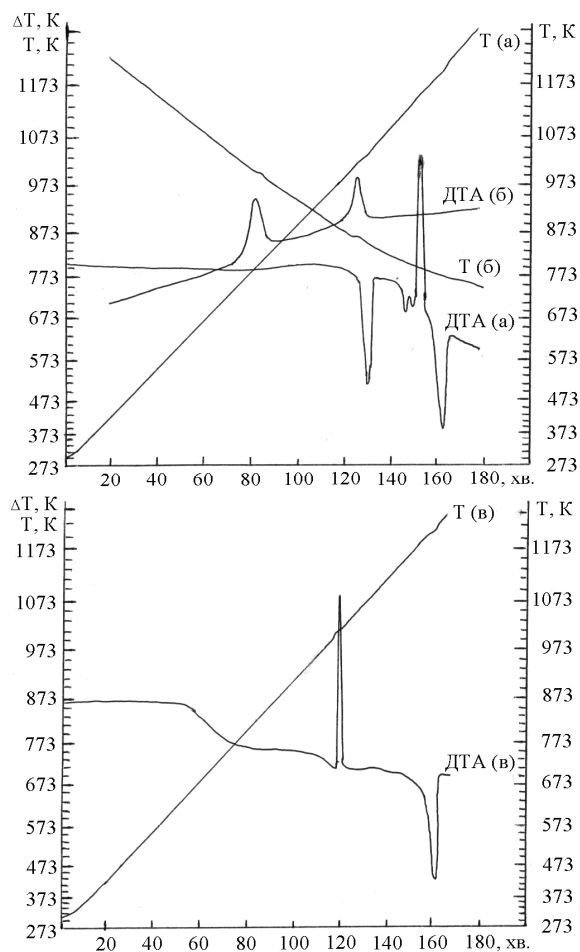


Рис. 3. Термограми системи  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Як слідує з рис. 3, на кривій ДТА(а) в інтервалі 1003-1018К спостерігається ендотермічний ефект переходу оксиду вісмуту з  $\gamma$ - в  $\beta$ - модифікацію, а в інтервалі температур 1091-1103К – ендотермічний ефект плавлення його високотемпературної модифікації. В інтервалі 1103-1133К спостерігаються декілька екзотермічних ефектів взаємодії оксидів вісмуту і кремнію, а в інтервалі 1163-1193К – ендотермічний ефект плавлення новоутвореного силікосиленіту  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  [9]. На кривій ДТА(б) охолодження (рис.3) в температурних інтервалах 1019-993К і 857-650К спостерігаються два екзотермічні ефекти кристалізації. Перший ефект відповідальний за кристалізацію силікосиленіту, а другий, можливо, пов'язаний з переходом з одного типу кристалічної ґратки силікосиленіту в інший (з куб.+о-ц-куб. типу ґратки в монокл.+о-ц-куб. тип ґратки) [10].

Цікавим виявився той факт, що охолодження новосинтезованого продукту супроводжується розшаруванням з частковим утворенням склоподібної фази, що підтверджується результатами повторного нагрівання. Так, на кривій ДТА(в) (рис.3) в інтервалі температур 773-873К спостерігається стрибок  $\Delta T$ , характерний для процесу розкльовання, а при 959-991К – екзотермічний ефект кристалізації розкльованої фази.

### Вирощування монокристалів

Як слідує з приведених результатів термогравіметричних досліджень, сполуки  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  та  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  стійкі на повітрі, плавляться без розкладу, що дало можливість для вирощування їх монокристалів застосувати найбільш розповсюджений метод Чохральського. На жаль, монокристали останньої сполуки нами не вирощувались через відносно високу (вище 1423К) для печей опору температуру. В умовах відсутності монокристалічних затравок вищезгаданих речовин формування монокристалічної структури було здійснено шляхом затравлення полікристалічної маси на платинову дротинку з подальшим відбором зародку через тонку перетяжку [11]. Зрозуміло, що при довільному спонтанному

зародженні виживає один або декілька центрів кристалізації з найбільш пріоритетним кристалографічним напрямком росту. Для наших кристалів цей напрямок був близький до [111]. Вирощування монокристалів проводили в печах опору з платинових тиглів діаметром 50-70 мм з швидкостями витягування 1,0-2,5 мм/год та обертання 15-25 об/хв. Оптимальне співвідношення діаметра кристала до діаметра тигля 1:2, висота стінок тигля не менше 3/5 його діаметра. Особливістю кристалізації германоевлітину є те, що бокова поверхня монокристалу, утворена псевдогранями, при наближенні до стінок тигля перетворюється з багатогранника в циліндр, тобто в цих умовах стінка стабілізує формоутворення. Германосиленіт навпаки – кристалізується в чітко проявлених гранних формах. Їх поява на поверхні кристалу знаходиться в прямій залежності від температурних градієнтів в зоні кристалізації - із зменшенням останніх площа псевдограней зростає. Вирощування монокристалів, до складу яких входить оксид вісмуту, показало, що його випаровування в процесі кристалізації порушує стехіометрію розплаву. Тому, вирощування кристалів доцільно починати з розплаву з незначним (до 0,4 мас.%) надлишком оксиду вісмуту. Порушення стехіометрії в динаміці кристалізації є однією з причин появи структурних дефектів в об'ємі кристалу.

У всіх випадках вирощування вищезгаданих монокристалів спостерігалась часткова взаємодія розплаву з стінками платинового тигля. Виявити її домішки в складі монокристалів нам не вдалось внаслідок або низької чутливості методів аналізу, або в результаті низького значення коефіцієнта сегрегації. Ефект корозії зафіксовано по зменшенню ваги платинових виробів після процесу кристалізації – його величина зростала з ростом температури плавлення речовини, кристали якої одержували.

Одержано оптично якісні монокристали  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  та  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  діаметром до 30 мм, які можуть бути використані для подальших досліджень.

### Література

1. Волоконно-оптический датчик электрического поля. – Проспект ВДНХ, Москва, 1984.
2. Пирогов Б.Н., Рогачев В.И., Сиротин Г.Ф., Ульянов Г.К. Акустические устройства аналоговой обработки сигналов. // Изв. ВУЗов, Радиоэлектроника, 1976, т.14, №3, с. 2-15.
3. Скориков В.М. Синтез пьезоэлектрических монокристаллов соединений со структурой типа силленита и эвлитина и их основные физико-химические свойства. //Тез. докл. 2-й Всес. конф. по физ.-хим. основам технологии сегнетоэлектр. и родственных материалов, Звенигород, 1983, стр. 256.
4. Прочухан В. Д., Аверкиева Г. К. Теоретические и экспериментальные исследования сложных полупроводниковых соединений. – Кишинев: Штиинца, 1978, стр. 75.
5. Kiyosawa Teruo, Masumoto Katshi, Pamplin B.R Huxon kungsoky rakkau kauho.// Bull. Jap Lust Metals, 1978, 17, p. 739.
6. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Stable and metastable phase equilibrium in sistem  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // J. Cryst. Growth, 1996, v. 167, issue 1-2, p. 171-175.
7. Krafchik S.S. Chepur S.D., Hunda B.M., Puga P.P., Turok I.I., Solomon A.M. Thermographic and X-RAY Phase studies of undoped and doped Lithium tetraborate. Uzhgorod University Scientific Herald. Series Physics, issue 8, p. 2, 2000, p. 243-246
8. Сперанская Е.Н Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1959, №1, стр. 163.
9. Акустические кристаллы. – Под редакцией М.П.Шаскольской, М.: Наука, 1982, с. 338.
10. Lewin E.M., Roth R.S.//U.S. Nation. Bur. Stand., J. Research Phys. A. Chem., 1964, 68A, 2, p. 201
11. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974, с. 90.

## INVESTIGATION OF INTERACTION IN THE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2(\text{SiO}_2)$ SYSTEMS , BURDEN SYNTHESIS AND SINGLE CRYSTAL GROWTH WITH SILLENITE AND EULITINE STRUCTURE

**Turok I.I., Krafchik S.S., Puga P.P.**

Using the thermographic analysis method, the process of initial oxide interaction in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems has been studied. The mechanism of production of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  compounds as well as their thermal stability at the air have been found. Peculiarities of solid-phase synthesis in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  system have been specified. The fact of system layering under cooling with partial formation of vitreous phase has been found. Using the Czochralski method, the optically high-quality  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  single crystals with up to 30 mm diameter have been produced. Some specific features of their crystallization are presented.