

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.76:539.25

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ  
С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ АУРИВИЛЛИУСА  
В ПСЕВДОБИНАРНОЙ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЕ  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ – $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$

© 2023 г. Т. В. Бермешев<sup>а, \*</sup>, Е. Ю. Подшибякина<sup>а</sup>, М. П. Бундин<sup>а</sup>, Е. В. Мазурова<sup>б</sup>,  
А. С. Самойло<sup>а</sup>, А. С. Ясинский<sup>а, с</sup>, О. В. Юшкова<sup>а</sup>, Д. С. Ворошилов<sup>а</sup>, В. М. Беспалов<sup>а</sup>,  
А. Н. Залогов<sup>а</sup>, П. О. Юрьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Сибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>б</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,  
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>с</sup>IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

\*e-mail: irbis\_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Изучена возможность частичного замещения Ge на Si в структуре  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  при синтезе его из расплава, а также влияние замещения на структуру синтезируемого материала. Исследована микроструктура синтезированных соединений после их полного распада. С помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии установлено, что метастабильные силикат и германат висмута со структурой типа Ауривиллиуса образуют непрерывный ряд твердых растворов. Показано, что после распада соединений квазибинарной системы  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ – $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , вне зависимости от процента замещения Ge на Si, получается смешанная структура, состоящая из крупных кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$  и точечной эвтектики  $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ . При медленном нагреве до температур отжига (13.5°С/мин) будет формироваться более мелкодисперсная и однородная структура распада, чем при быстром нагреве (загрузка в уже заранее разогретую печь), при котором структура будет более крупнозернистой и неоднородной. При этом, когда содержание оксидов кремния и германия в сплаве близкое (20/30–30/20 мол. %), в материале могут возникать области с крупной, схожей с дендритной, структурой. Такие области мало отличаются по химическому составу от окружающего их материала и проявляются как при медленном, так и при быстром нагреве материала до температур отжига.

**Ключевые слова:**  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ – $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , метастабильное состояние, кристаллизация, распад, частичное замещение

DOI: 10.31857/S0015323022601258, EDN: НКJPNJ

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильный германат висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса (КСА) [1], образующийся в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{GeO}_2$ , известен как сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри [2–4], обладает высокой ионной проводимостью по кислороду [5], высокой активностью и селективностью в реакции окислительной димеризации метана [6].  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  используется для получения перспективной стеклокерамики [7] и предлагается в качестве фотокатализатора для дезактивации токсичных органических соединений [8] и оксидов азота (NO) [9].

Однако в виду высокой стоимости, входящего в состав  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  оксида германия ( $\text{GeO}_2$ ), боль-

ший интерес у исследователей получил схожий с ним по строению и свойствам силикат висмута –  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (система  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ ). Силикату висмута в последние годы посвящено множество научных работ, в которых он как в чистом виде, так и с легирующими компонентами, а также в составе различных гетероструктур предлагается как перспективный фотокатализатор [10–13]. Силикат висмута с КСА также предлагается в качестве катализатора для восстановления  $\text{CO}_2$  до CO [14], окислительного дегидрирования *n*-бутана в бутадииен [15], производства метил олеата [16], а также адсорбента для удаления Cr(IV) из водных растворов [17]. На основе  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  возможно создание надежных логометрических оптических термо-

метров, устойчивых к высоким температурам и экстремальным кислотным средам [18]; сегнето-электрических запоминающих устройств [19]; метакомпозитов с отрицательной диэлектрической проницаемостью [20]; интегральных конденсаторов нового поколения [21].

К настоящему времени существует множество способов синтеза германата и силиката висмута с КСА. Данные способы включают легирование, нанесение покрытий и другие операции, направленные, в основном, на изменение морфологии поверхности с целью улучшения каталитических свойств материала.

Однако синтез из расплава до сих пор один из самых быстрых и простых в исполнении способов синтеза. Он не требует дополнительных компонентов реакции и оборудования, а также позволяет получать особо чистые продукты без загрязнений посторонними веществами. При этом легирование в расплаве является весьма удобным, так как жидкий оксид висмута (в виде расплава) — идеальный высокотемпературный растворитель, активно взаимодействующий со всеми известными веществами.

Каждая из двух бинарных систем ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ), в которых находятся рассмотренные выше соединения с КСА, представлена одной диаграммой стабильного равновесия и двумя диаграммами метастабильного равновесия. В области жидкого состояния на фазовых диаграммах также были выделены 3 температурные зоны — А, В и С. Охлаждение расплава из данных зон, по-разному влияет на состояние образующихся кристаллических фаз [6].

В работах [22–24], было показано, что основными факторами, определяющими формирование фазового состава продуктов кристаллизации в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , являются предварительная термическая обработка расплава, которая обеспечивает его переход в метастабильное состояние, а также взаимодействие расплава с оксидами платины на стенках и дне тигля.

Несмотря на всю свою схожесть,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  все же имеют несколько отличные друг от друга микроструктуру и физико-химические свойства. Это делает в ряде случаев предпочтительным применение какого-то одного из этих соединений — каждого в своей сфере и условиях. Изучение же возможности частичного замещения дорогостоящего оксида германия на более дешевый оксид кремния в структуре соединения  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , может позволить не только получить экономическую выгоду, но и управлять структурой и свойствами синтезируемых материалов, в том числе и при помощи компьютерных расчетов. Наглядная возможность подобного моделирования метастабильных фаз продемонстрирована в работе [25].

**Таблица 1.** Исходный состав навесок, загружаемый в тигель перед плавкой

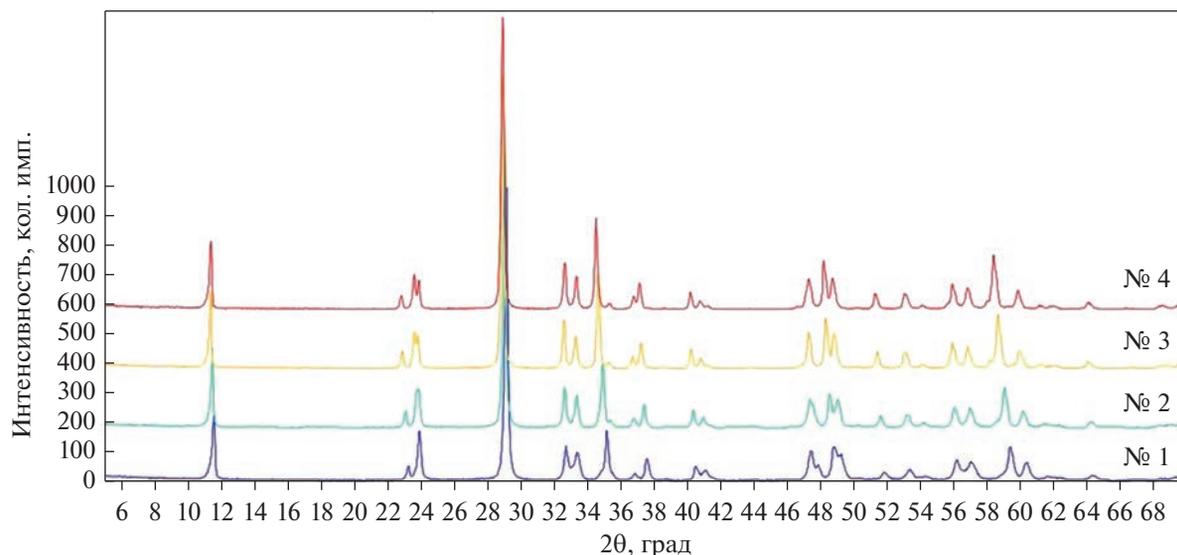
№ образца	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , мол. %	$\text{SiO}_2$ , мол. %	$\text{GeO}_2$ , мол. %
1	50	40	10
2	50	30	20
3	50	20	30
4	50	10	40

Изучение квазибинарного разреза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{—Bi}_2\text{SiO}_5$  подразумевает работу с тройной диаграммой метастабильного равновесия. Однако в настоящее время нам не известно о существовании полностью построенной тройной диаграммы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—SiO}_2$  метастабильного равновесия. В работе [26] представлены проекции поверхности ликвидуса в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—GeO}_2$  в стабильном и метастабильном равновесии, а в [27] — первая попытка построения политермического разреза квазибинарной системы  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5\text{—Bi}_2\text{GeO}_5$  в состоянии метастабильного равновесия (одна точка). Таким образом, целью данной работы было изучение возможности частичного замещения Ge на Si в структуре  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  при синтезе его из расплава, а также влияния замещения на структуру синтезируемого материала.

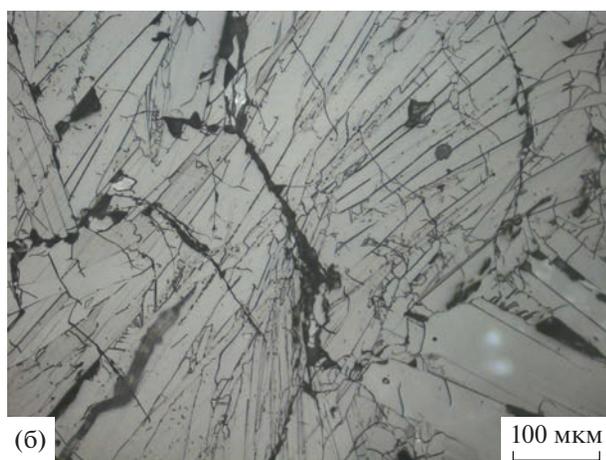
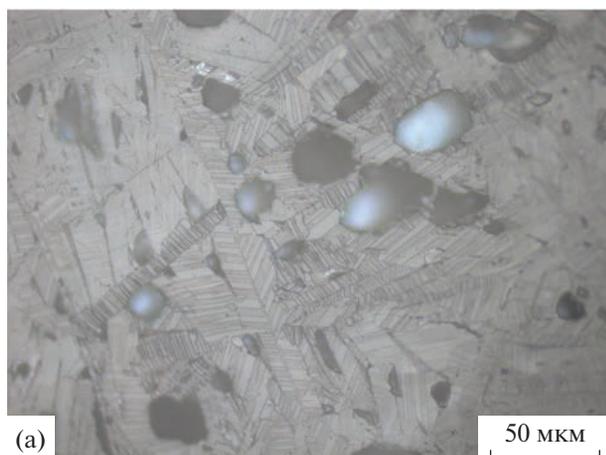
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в эквимолярном отношении оксида висмута (III) в  $\alpha$ -модификации квалификации “ос. ч.”, оксида германия(IV) в рутилоподобной модификации квалификации “ч.д.а.” и аморфного оксида кремния(IV) с квалификацией “ч. д. а.”, помещали в платиновый тигель и нагревали в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере до температуры 1180°C, со скоростью ~20°C/мин, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч, после чего охлаждали с тиглем на воздухе. Охлаждение на воздухе было выбрано как наиболее оптимальное, так как оно не требует дополнительных закалочных баков, как для закалки в воду, и не такое длительное, как охлаждение с печью. Влияние скоростей охлаждения на формирование метастабильных  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  подробно рассмотрено в [22, 23]. Исходный состав навесок, загружаемый в тигель перед плавкой, приведен в табл. 1.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) (нагрев до 900°C и охлаждение до 250°C со скоростью 10°C/мин, в динамической атмосфере — воздух, скорость про-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов различных составов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ , полученные охлаждением на воздухе от  $1180^\circ\text{C}$ ; номера образцов № 1, № 2, № 3 и № 4 соответствуют исходному составу, представленному в табл. 1; все представленные на дифрактограмме пики соответствуют одной фазе со структурой ауривиллиуса  $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_5$ .



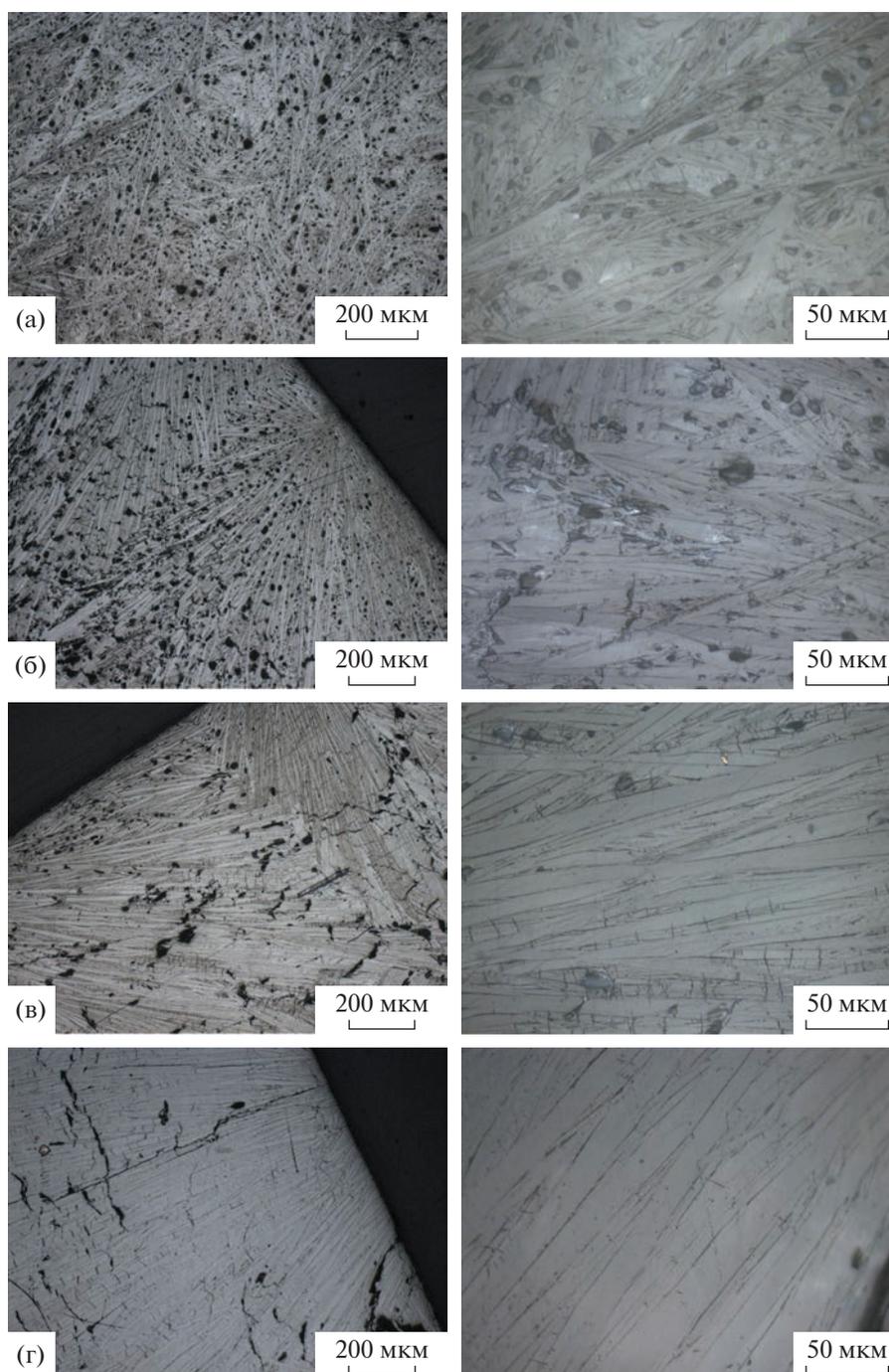
**Рис. 2.** Микроструктура соединения  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (б).

дувки — 15 мл/мин). Внешний вид поверхности образцов наблюдали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и химического травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ проводили на HITACHI TM-3000 и HITACHI TM-4000. Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge проводили в программе Topas.

Отжиги для изучения процесса распада полученных метастабильных соединений (табл. 1) проводили при температуре  $835^\circ\text{C}$  в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере. Образцы загружали либо в уже заранее разогретую печь, либо нагревали вместе с печью со скоростью  $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Время выдержки составляло 1 ч. Охлаждение в обоих случаях велось на воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез.** По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) видно, что во всех случаях было получено метастабильное соединение со структурой Ауривиллиуса, которое, в зависимости от процента замещения Ge на Si, будет идентифицироваться как  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , либо  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . Микроструктуры данных соединений представлены на рис. 2.

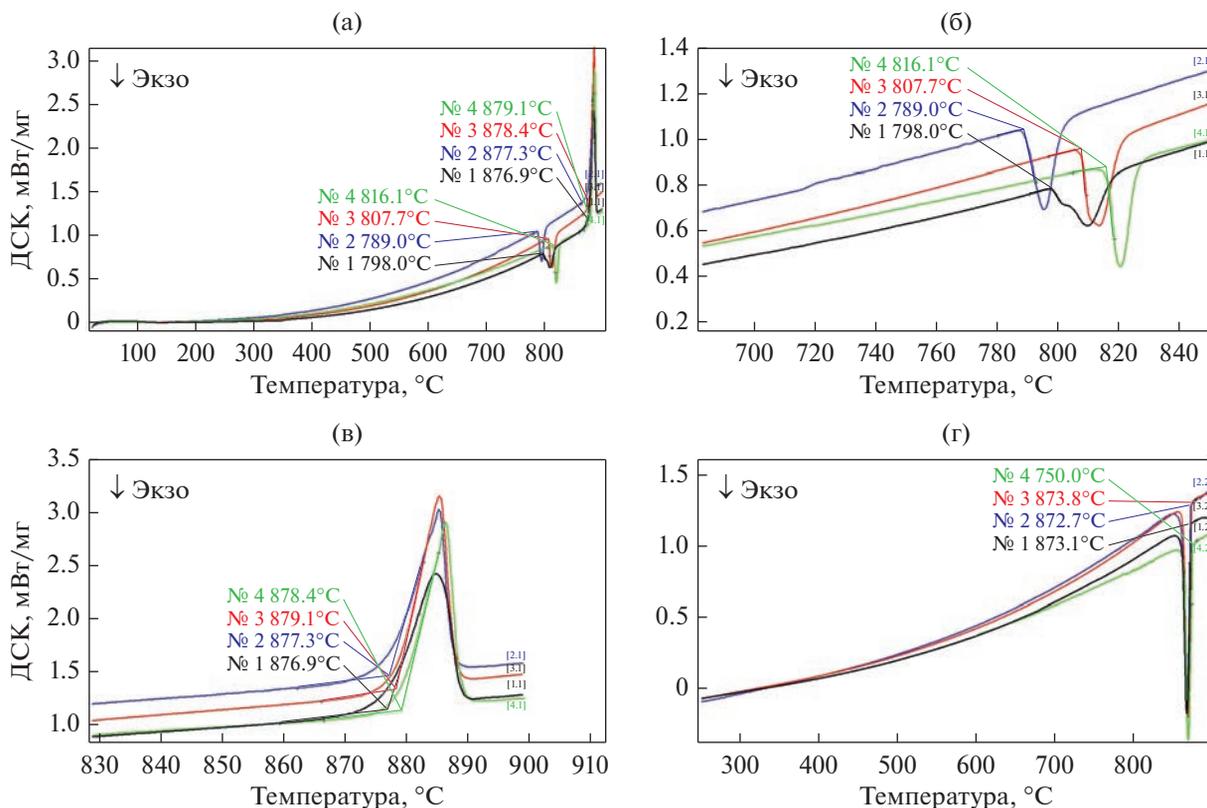


**Рис. 3.** Микроструктура соединений различных составов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ , полученных охлаждением на воздухе от  $1180^\circ\text{C}$ : а – образец № 1, б – № 2, в – № 3, г – № 4 (табл. 1).

Как видно из приведенной на рис. 3а микроструктуры, при замещении оксида германия оксидом кремния на 40 мол. % структура материала на малых увеличениях сохраняет вид, схожий со структурой чистого  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  [23]. Однако на большем увеличении (правая колонка), заметно, что в материале отсутствует субзеренная структура, хорошо различимая в чистом  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

При уменьшении процента замещения  $\text{GeO}_2$  на  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б–3г) микроструктура материала будет все более напоминать структуру германата висмута, состоящую из ориентированных пакетов пластин, растущих из единого центра, где, по-видимому, образовывались первые зародыши метастабильной фазы [22].

На термограммах (рис. 4) хорошо заметно, что температура начала распада метастабильного со-



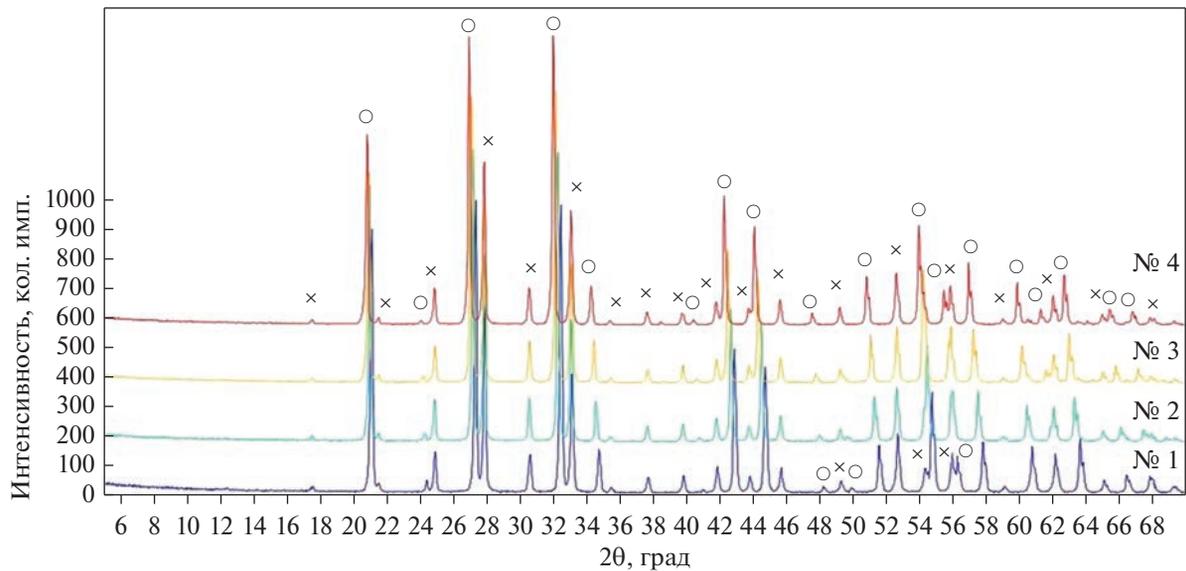
**Рис. 4.** Термограммы образцов различных составов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ , полученные в режиме нагрева (а – общий вид; б, в – увеличенные участки, соответствующие распаду и плавлению) и охлаждения (г), где черный цвет – образец № 1, синий – № 2, красный – № 3, зеленый – № 4 (см. табл. 1).

единения  $\text{Bi}_2\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_5$  при уменьшении процента замещения оксида германия на оксид кремния повышается. Исключение составляет лишь образец № 1 (10 мол. %  $\text{GeO}_2$ ), который выбивается из общей зависимости, и в нем распад начинается при  $798^\circ\text{C}$  (рис. 4а, 4б). Температуры же начала плавления образцов с различным процентом замещения находятся близко друг к другу (рис. 4а, 4в), не имеют заметных выпадов и демонстрируют тенденцию к увеличению с ростом содержания мол. %  $\text{GeO}_2$  в образце. Температуры кристаллизации находятся в диапазоне  $872.7\text{--}875.0^\circ\text{C}$  (рис. 4г).

**Распад.** Так как распад метастабильных соединений  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  на смесь стабильных фаз ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) играет важную роль в получении перспективных катализаторов и связующего для спекания керамики со специальными свойствами [6], нами также были исследованы процессы распада, протекающие в образцах  $\text{Bi}_2\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_5$  с частичным замещением Ge на Si. Температуру отжига ( $835^\circ\text{C}$ ) выбрали с учетом данных термического анализа, чтобы обеспечить полный распад метастабильных соединений.

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 5), и в случае медленного нагрева с печью и в случае загрузки образцов в уже разогретую печь, после отжига мы получаем смесь из двух стабильных соединений  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . При этом также, в зависимости от процента замещения Ge на Si в материале, на дифрактограммах будет идентифицироваться смесь  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (там, где материал более обогащен Si) либо смесь  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (там, где материал более обогащен Ge). Это объясняется схожими составами и строением как исходно синтезируемых метастабильных фаз, так и продуктов их распада, что обеспечивает простое замещение атомов Ge на Si в их кристаллической решетке.

Микроструктура материала с разным процентом замещения Ge на Si после распада (рис. 6, левая колонка) состоит из длинных светлых кристаллов, имеющих большую протяженность и схожее с дендритным строение, а также мелких черно-белых образований, расположенных по границам светлых кристаллов. При большем увеличении (рис. 6, правая колонка) хорошо заметен точечный характер черно-белых кристаллов и их неоднородность. Учитывая особенности внешнего вида, данные рентгенофазового анализа, а так-



**Рис. 5.** Пример дифрактограммы образцов различных составов (см. табл. 1) системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$ , после отжига при  $835^\circ\text{C}$  (при загрузке в заранее разогретую печь и при нагреве с печью со скоростью  $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в течение 1 ч, с последующим охлаждением на воздухе; номера образцов № 1, № 2, № 3 и № 4 соответствуют исходному составу, представленному в табл. 1;  $\circ$  –  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\times$  –  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$ .

же стабильное фазообразование в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , можно сделать вывод о том, что светлые крупные кристаллы, хорошо различимые даже на малом увеличении, являются  $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ , а мелкие черно-белые кристаллы ни что иное, как точечная эвтектика  $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ .

Также следует отметить, что видимых различий в микроструктуре в зависимости от процента замещения Ge на Si не наблюдается. При этом в образцах после распада (также как и в исходных состояниях) в больших количествах будут присутствовать поры.

Это предположение хорошо согласуется как с результатами рентгенофазового анализа, так и результатами растровой электронной микроскопии (рис. 7). На РЭМ-изображении при цветовом картировании по элементам хорошо заметно, что светлые крупные кристаллы (дендриты) обогащены германием и кремнием, а мелкие образования по их границам (эвтектика) – висмутом.

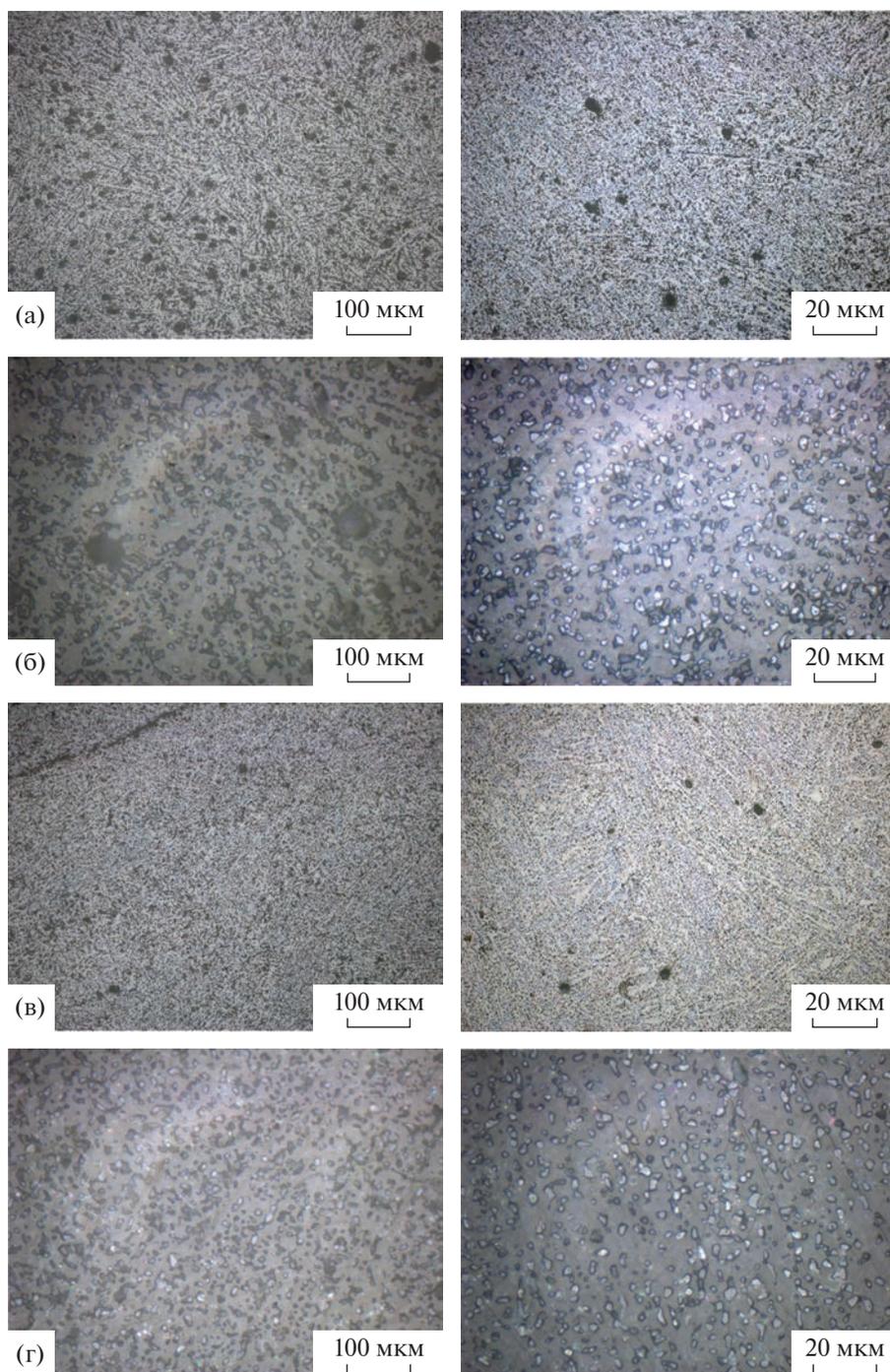
#### *Возможная неоднородность при распаде*

При помещении образцов на отжиг в уже заранее разогретую печь, микроструктура будет более крупной и менее однородной, чем при медленном нагреве с печью (рис. 8). Подобное явление можно объяснить тем, что температура отжига, обеспечивающая полный распад метастабильных соединений, лежит близко к температуре солидуса метастабильных систем [6], что может вызывать локальное плавление образца еще до того,

как синтезированное соединение успеет претерпеть распад с образованием более тугоплавких стабильных фаз ( $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ ). Этому также может способствовать и дополнительный нагрев образцов (“самораскалывание”) при распаде, так как подобный фазовый переход будет сопровождаться мощным экзотермическим эффектом. Немаловажным фактором будет и высокий градиент температур, который также будет приводить к образованию более грубой и неоднородной микроструктуры.

Также следует отметить, что в образцах, содержащих близкое друг к другу количество Ge и Si (образец № 2 и № 3), возникают области с грубой дендритной структурой (рис. 9). Примечательно, что такие области будут образовываться и при медленном нагреве с печью (рис. 9а, 9б), и при помещении образцов в уже разогретую печь (рис. 9в, 9г). Этот факт говорит о том, что появление таких областей, возможно, связано не со скоростью нагрева, а с неоднородностью, возникающей в исходном материале еще во время синтеза из расплава и являющейся следствием микрогетерогенности и макроскопического расслаивания, обнаруженного в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ .

Данные области могут быть как незаметны на макросъемке (рис. 10а) – после медленного нагрева с печью, так и наоборот – хорошо визуальными различимы даже невооруженным глазом (рис. 10б) – после отжига с помещением образцов в уже заранее разогретую печь. Неоднородность также может возникать и по сечению образца. На рис. 11 (образец № 1, нагрев с печью) хорошо за-

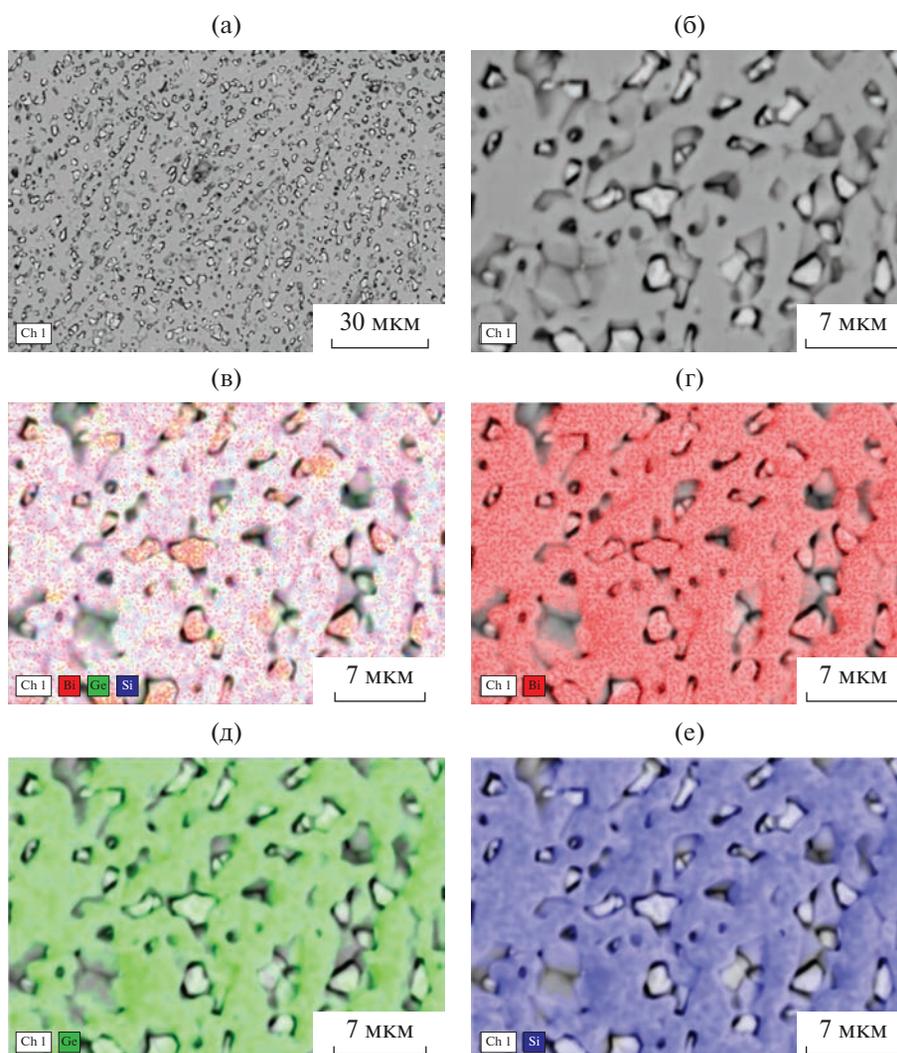


**Рис. 6.** Микроструктура материалов различных составов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—SiO}_2$  после отжига  $830^\circ\text{C}$ , в течение часа (нагрев с печью со скоростью  $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ); а — образец № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4 (см. табл. 1).

метно отличие края от основного тела образца. Подобная неоднородность может возникать вследствие неравномерной кристаллизации метастабильных фаз при их охлаждении из расплава, когда расплав, контактирующий с дном и стенками тигля, будет охлаждаться более быстро, чем расплав в центральных участках. Подобная неод-

нородность может сохраняться и после отжига метастабильных соединений с их полным распадом.

Однако на большом увеличении заметно, что после распада и основной объем материала (рис. 6), и области с различными неоднородностями в центральных и краевых областях (рис. 8, 9, 11) имеют схожую микроструктуру, состоящую



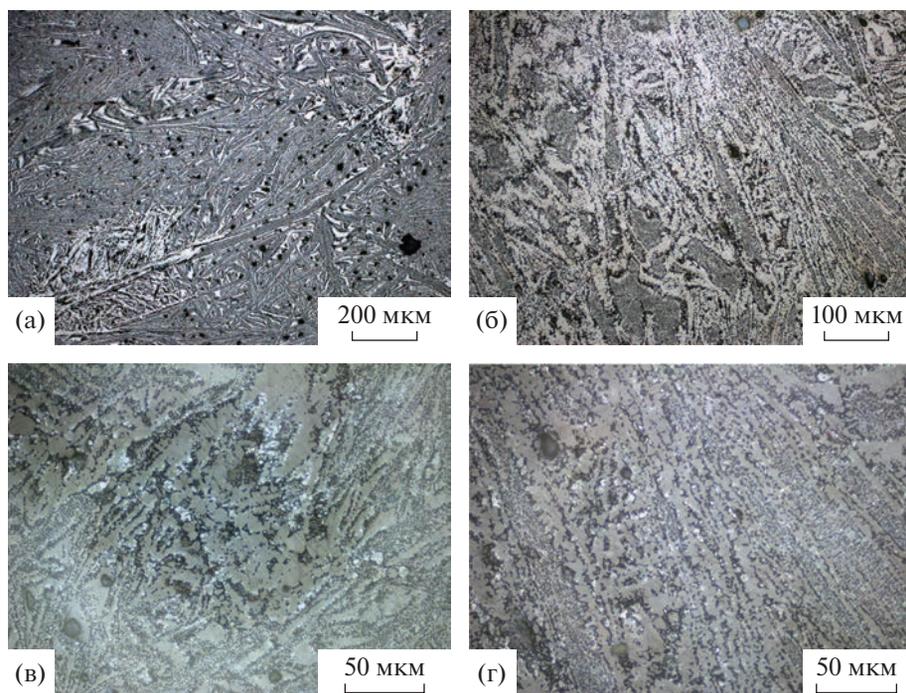
**Рис. 7.** РЭМ образца № 1, общий вид при разном увеличении (а), (б), а также цветное картирование по элементам: одновременно по Bi, Ge, Si (в); отдельно по Bi (г), Ge (д) и Si (е).

из дендритов и эвтектики. Это подтверждается как результатами рентгенофазового анализа, который во всех случаях показывает, что в образцах (при быстром и при медленном нагреве) нет никаких

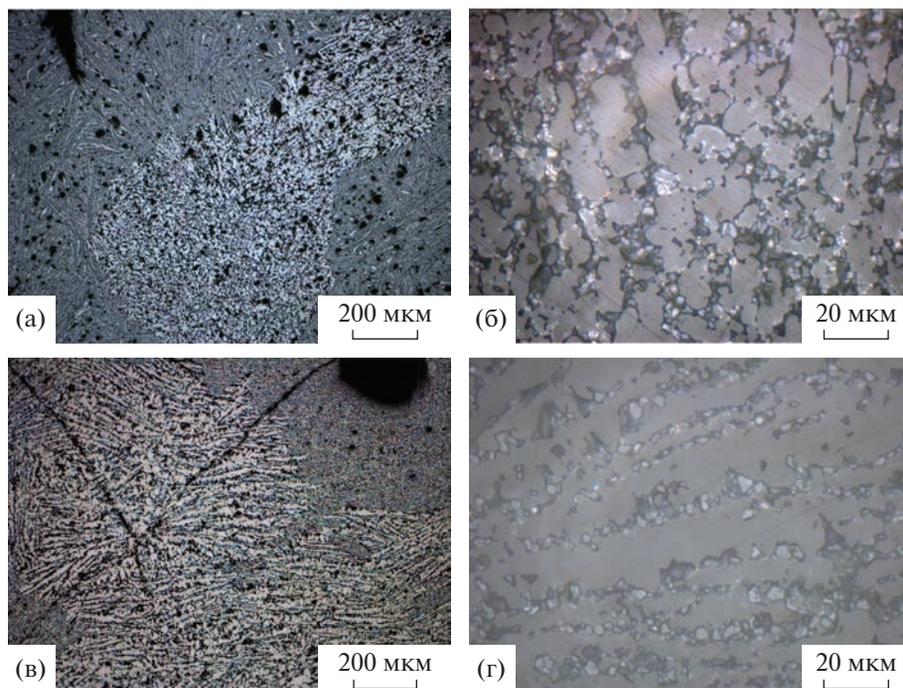
посторонних примесных фаз, только  $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$  и  $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ , так и результатами РЭМ (табл. 2). Из результатов РЭМ видно, что хоть в вышеописанных областях с неоднородной микрострукту-

**Таблица 2.** Результаты РЭМ исследования, полученные из различных участков образцов № 1, № 2 и № 3 (см. табл. 1), после отжига с медленным нагревом с печью и после отжига с помещением в уже заранее разогретую печь

№ образца	Режим нагрева	Область	Среднее содержание элемента, ат. %		
			Bi	Si	Ge
1	Нагрев с печью	Край	59.02	32.53	8.44
1	Нагрев с печью	Центр	61.88	30.81	7.31
2	Нагрев с печью	Край (рис. 11а)	58.26	25.43	16.31
2	Нагрев с печью	Центр (рис. 6б)	61.38	21.17	14.45
2	Нагрев с печью	Грубые дендриты (рис. 9в, 9г)	60.14	24.23	15.63
3	В разогретую печь	Грубые дендриты (рис. 9 а, 9б)	62.32	23.11	14.57



**Рис. 8.** Микроструктура материала в образцах № 3 (а, в) и № 4 (б, г), отожженных при 835°C, в течение 1 ч (помещались в уже разогретую печь).



**Рис. 9.** Микроструктура материала, отожженного при 835°C, в течение 1 ч; отжиг в разогретой печи (образец № 3, а, б) и нагрев с печью (образец № 2, в, г).

рой и наблюдаются некоторые колебания по химическому составу, но все они количественно близки друг к другу.

Для проведения полнопрофильного уточнения информация об атомной структуре соединений, которые были определены в результате ко-

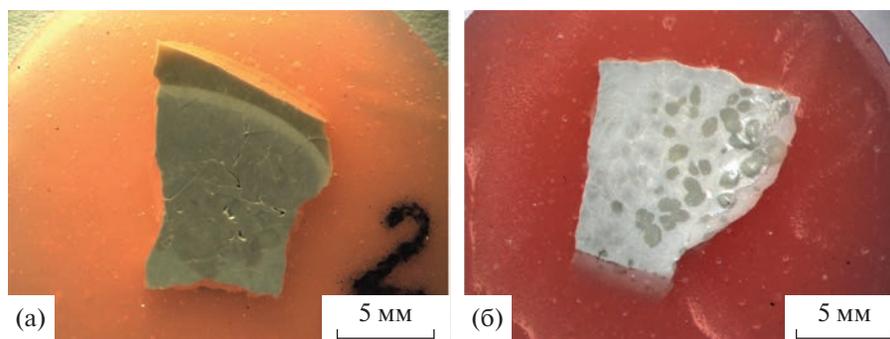


Рис. 10. Макроструктура образцов состава № 2 после отжига: медленный нагрев с печью (а), в разогретой печи (б).

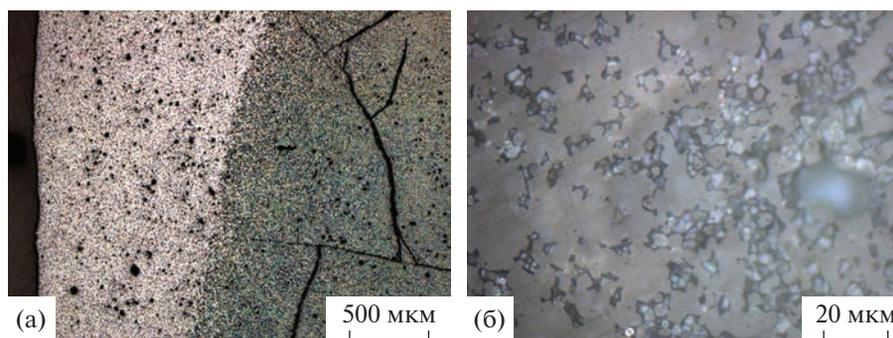


Рис. 11. Микроструктура образца № 2, отожженного при 835°C, в течение 1 ч, нагрев с печью; а – граница; б – тело образца.

личественного фазового анализа, была взята из база данных ICSD. Эти данные были загружены в программу Topas, и проведено полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge. Результаты этого уточнения приведены в табл. 3–5. Во всех структурах в независимой части ячейки содержится один атом кремния. В использованной модели заполняемость этой позиции кремния моделировалась так, что частично он может быть замещён на атом германия, причем суммарная заполняемость должна оставаться равной 1.

Таблица 3. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{SiO}_3)$  (пространственная группа  $Cmc21$ ), исходное состояние

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{Å}$	15.323	15.412	15.508	15.605
$b, \text{Å}$	5.475	5.484	5.488	5.492
$c, \text{Å}$	5.373	5.371	5.376	5.382
Объем ячейки, $\text{Å}^3$	450.8	454	457.5	461.2
Заполняемость позиции Si	0.22	0.15	0	0
Заполняемость позиции Ge	0.78	0.85	1	1

В целом, моделирование показало хорошую корреляцию между изменением объема ячейки и содержанием Ge в позиции Si. Исключение составляет структура  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{SiO}_3)$ , в которой в по-

Таблица 4. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  (пространственная группа  $I-43d$ ), после отжига

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{Å}$	10.331	10.379	10.428	10.474
Объем ячейки, $\text{Å}^3$	1102.6	1118.1	1134.1	1148.9
Заполняемость позиции Si	0.84	0.7	0.5	0.32

Таблица 5. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}\text{Si}_1$  (пространственная группа  $I23$ ), после отжига

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{Å}$	10.128	10.134	10.14	10.143
Объем ячейки, $\text{Å}^3$	1038.8	1040.7	1042.7	1043.6
Заполняемость позиции Si	0.46	0.28	0.15	0.08

следних двух образцах, согласно результатам моделирования, содержание Ge не изменяется, но объем ячейки увеличивается. Возможно это вызвано тем, что у данного вещества понижается группа симметрии, однако этот эффект мы не моделировали.

## ВЫВОДЫ

Показана возможность частичного замещения Ge на Si в структуре  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  при синтезе его из расплава. Показано, что метастабильные силикат и германат висмута со структурой типа Ауривиллиуса образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Показано, что после распада соединений квазибинарной системы  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ – $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , вне зависимости от процента замещения Ge на Si, получается смешанная структура, состоящая из крупных кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$  и точечной эвтектики ( $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ ). При медленном нагреве до температур отжига ( $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) будет формироваться более мелкодисперсная и однородная структура распада, чем при быстром нагреве (загрузка в уже заранее разогретую печь), при котором структура будет более крупнозернистой и неоднородной. При этом, когда процент содержания оксидов кремния и германия в сплаве будет близок друг к другу (20/30–30/20 мол. %), в материале могут возникать области с крупной, схожей с дендритной, структурой. Такие области мало отличаются по химическому составу от окружающего их материала и проявляются как при медленном, так и при быстром нагреве материала до температур отжига.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСРЗ-2020-0013).

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

Отмечено использование оборудования Центра коллективного пользования “Научное оборудование для исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aurivillius B., Lindblom C.J., Stenson P.* The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // *Acta Chem. Scand.* 1964. V. 8. № 6. P. 1555–1557.
2. *Фирсов А.В., Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., Стефанович С.Ю., Венецьев Ю.Н.* Выращивание и некоторые свойства монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  // *Кристаллография.* 1984. Т. 29. № 3. С. 509–517.
3. *Venevtsev Yu.N., Bush A.A., Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Firsov A.V., Danilenko I.N., Kosse L.I., Astafiev A.V., Skorohodov N.E., Schashkov A.Yu., Medvedev B.S., Mirkin A.E., Reiman S.I., Rannev N.V., Efremov V.A., Trunov V.K.* *New Ferroelectric Oxides: Synthesis, Crystal Structures, Phase Transitions and Properties* // *Ferroelectrics.* 1985. V. 63. P. 217–226.
4. *Bush A.A., Koshelayeva V.G., Venevtsev Y.N.* Crystals of the  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  System // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. № 24-2. P. 625–627.
5. *Харитонова Е.П., Воронкова В.И.* Синтез и электрические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{V}_1$ – $x\text{GexO}_5 + y$  // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 1. С. 60–65.
6. *Жедеб В.П.* *Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах.* М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
7. *Panyata S., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Munpakdee A., Pengpat K.* Electrical properties of bismuth germanate ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) ferroelectric glass-ceramics prepared by two different methods // *J. Integrated Ferroelectrics.* 2019. V. 195. P. 187–195.
8. *Liu W., Jin R., Hu L., Zhong H., Ren L., Hu I S.* Facile fabrication of  $\text{Ag}$ – $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  microflowers and the high photodegradable performance on RhB // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* 2019. V. 30. P. 10912–10922.
9. *Li X., Zhang W., Cui W., Li J., Sun Y., Jiang G., Huang H., Zhang Y., Dong F.* Reactant activation and photocatalysis mechanisms on Bi-metal@ $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  with oxygen vacancies: A combined experimental and theoretical investigation // *Chemic. Eng. J.* 2019. V. 370. P. 1366–1375.
10. *Dou L., Xiang Y., Zhong J., Li J., Huang S.* Ionic liquid-assisted preparation of thin  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  nanosheets for effective photocatalytic degradation of RhB // *Mater. Letters.* 2020. V. 261. P. 127117.
11. *Feng X., Qi X., Li J., Yang L., Qiu M., Yin J., Lu F., Zhong J.* Preparation, structure and photo-catalytic performances of hybrid  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  modified Si nanowire arrays // *Appl. Surface Sci.* 2011. V. 257. P. 5571–5575.
12. *Dou L., Jin X., Chen J., Zhong J., Li J., Zeng Y., Duan R.* One-pot solvothermal fabrication of S-scheme  $\text{OVs-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants // *Applied Surface Science.* 2020. V. 527. P. 146775.
13. *Zou C., Liang M., Yang Z., Zhou X., Yang Y., Yang S.* Flower-like  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. P. 345604.
14. *Guan X., Zhang X., Zhang C., Li R., Wang Y., Fan C.* One-step synthesis of novel  $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  flower-like composites with highly-efficient  $\text{CO}_2$  photoreduction performance // *Comp. Comm.* 2020. V. 20. P. 100366.
15. *Tanimu G., Aitani A.M., Asaoka S., Alasiri H.* Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene catalyzed by new mesoporous mixed oxides  $\text{NiO}-(\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3)$ – $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{SBA-15}$  system // *Molecular Catalysis.* 2020. V. 488. P. 110893.
16. *Hala R. Mahmoud.*  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  as a novel solid acid catalyst for methyl oleate production: Ultrasonic hydrothermal synthesis, characterization, cata-

- lytic activity and kinetics // *Fuel*. 2020. V. 280. P. 118596.
17. Cheng G., Xiong J., Yang H., Lu Z., Chen R. Facile solvothermal synthesis of uniform sponge-like  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  hierarchical nanostructure and its application in Cr(VI) removal // *Mater. Letters*. 2012. V. 77. P. 25–28.
  18. Back M., Casagrande E., Brondin C.A., Ambrosi E., Cristofori D., Ueda J., Tanabe S., Trave E., Riello P. Lanthanide-Doped  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$  Core–Shell Up-converting Nanoparticles for Stable Ratiometric Optical Thermometry // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 3. P. 2594–2604.
  19. Yamaguchi M., Hiraki K., Nagatomo T., Masuda Y. Preparation and Properties of  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$  Structures // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39. P. 5512–5516.
  20. Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Effect of direct-current biasing on the adjustable radio-frequency negative permittivity characteristics of  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ /multiwall carbon nanotube metacomposites // *Ceramics International*. 2021. V. 47. P. 1389–1398.
  21. Ke Y., Huang W., Thatikonda S.K., Chen R., Yao C., Qin N., Bao D. Highly frequency-, temperature-, and bias-stable dielectric properties of 500°C processed  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  thin films with low dielectric loss // *Current Appl. Phys.* 2020. V. 20. P. 751–754.
  22. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$  при различных условиях охлаждения // *Неорганич. материалы*. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. (Zhereb V.P., Bermeshev T.V., Kargin Yu.F., Mazurova E.V., Denisov V.M. Phase Composition and Microstructure of Crystallization Products of Molten  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$  under Various Cooling Conditions // *Inorganic Mater.* 2019. V. 55. P. 737–747).
  23. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расслаивание в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // *Изв. РАН. Сер. химическая*. 2021. № 8. С. 1462–1470. (Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Tas-Ool R.N., Mazurova E.V., Metelitsa S.I. Phase separation in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  system. Effect of cooling conditions on the phase composition and microstructure of solidification products // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2021. V. 70. № 8. P. 1462–1470).
  24. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Бундин М.П., Юшкова О.В., Ясинский А.С., Ворошилов Д.С., Беспалов В.М., Залого А.Н., Подшибякина Е.Ю., Якивчук О.В., Мазурова Е.В. Особенности затвердевания расплава  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$  при различных условиях охлаждения // *Неорганич. материалы*. 2022. Т. 58. № 4. С. 451–463. (Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Bundin M.P., Yushkova O.V., Yasinsky A.S., Voroshilov D.S., Bepalov V.M., Zaloga A.N., Podshibyakina E.Yu., Yakivychuk O.V., Mazurova E.V. Features of Solidification of the  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$  Melt under Different Cooling Conditions // *Inorganic Materials*. 2022. V. 58. № 4. P. 433–445).
  25. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Губанов И.Ю., Набиулин А.Б., Ченцов В.П., Рябов В.В., Ясинский А.С., Мердак Н.В., Юшкова О.В., Бундин М.П., Беспалов В.М., Мазурова Е.В., Ворошилов Д.С., Подшибякина Е.Ю. Моделирование условий охлаждения германата висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // *Письма в ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 15. P. 27–30. (Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Gubanov I.Yu., Nabiulin A.B., Chentsov V.P., Ryabov V.V., Yasinskii A.S., Merdak N.V., Yushkova O.V., Bundin M.P., Bepalov V.M., Mazurova E.V., Voroshilov D.S., Podshibyakina E.Yu. Simulating the Conditions for Cooling Bismuth Germanate  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  // *Techn. Phys. Letters*. 2021. V. 47. № 8. P. 765–768).
  26. Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Bazhutov M. Synthesis of metastable bismuth germanates and bismuth silicates and their solid solutions // *EICC-5 5th Euehems Inorganic Chemistry conference*. Moscow. Russia. 24–28 June 2019. Book of Abstracts. Posters – P15. P. 201.
  27. Бермешев Т.В., Тас-оол Р.Н. Метастабильное равновесие в системе  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{—Bi}_2\text{SiO}_5$  // *Перспектив Свободный-2016: материалы науч. конф., посвященной Году образования в Содружестве Независимых Государств (15–25 апреля 2016 г.)* [Электронный ресурс] отв. ред. А.Н. Тамаровская. Красноярск: Сиб. федер. унт., 2016. С. 11–12.