

АКАДЕМИИ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

---

на правах рукописи

КОРЯГИНА  
Татьяна Ивановна

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ  $Bi_2O_3-CdO-GeO_2$   
(специальность 02.00.04 -- физическая химия)

Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Москва - 1978 г.

Работа выполнена в ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР и Красноярском ордена Трудового Красного Знамени институте цветных металлов имени М.И.Калинина.

Научный руководитель: кандидат химических наук В.М.Скориков.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор И.Н.Лепешков; кандидат химических наук Л.Н.Демьянец.

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я.Карпова, г.Москва.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " 1978 г.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " 1978г.

на заседании специализированного Совета К.002.87.01. по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П17071, Москва В-71, Ленинский пр.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР, Москва, Ленинский пр. 31

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

/К.А.Авдеевская/

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Сложные оксидные соединения висмута с кристаллической структурой силленита (КСС) и эвлитина (КСЭ) являются перспективными пьезо- и сегнетозлектриками. Эти качества в сочетании с негигроскопичностью, механической прочностью и необычайно большими возможностями изоморфных замещений позволяют использовать КСС и КСЭ в качестве материалов для многофункционального применения.

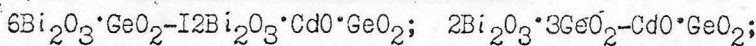
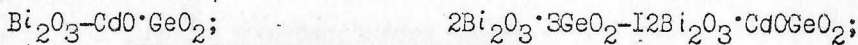
Поиск и изучение новых соединений КСС и КСЭ с наиболее удачным сочетанием необходимых для практики свойств и воспроизводимыми физико-химическими характеристиками возможен на основе систематического исследования фазовых равновесий в соответствующих системах. Широкий по составу изоморфизм в соединениях КСС и КСЭ предполагает существование этих структур в тройных системах с оксидом висмута (Ш) .

Соединения с КСС и КСЭ обнаружены в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ , в связи с этим является актуальным исследование фазовых взаимоотношений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  с точки зрения поиска новых оксидных соединений со структурами силленита и эвлитина, а также твердых растворов на их основе.

Цель работы.

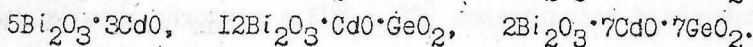
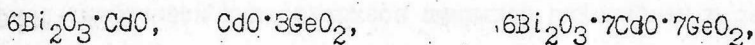
1. Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ .
2. Поиск новых соединений со структурами силленита и эвлитина.
3. Получение кристаллов соединений, изучение некоторых их структурных характеристик и физических свойств.

Научная новизна. Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ . Построены диаграммы состояния бинарных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ ;  $\text{CdO-GeO}_2$ , квазибинарных разрезов:



а также построен политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  и дана проекция поверхности ликвидуса тройной подсистемы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CdO}\cdot\text{GeO}_2$  на треугольник состава.

Впервые обнаружены и синтезированы соединения:



Низкотемпературная форма  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$  и тройное оксидное соединение  $\text{I}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  обладают структурой силленита ( $f\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) с пространственной группой  $T23$ .

Показана неограниченная взаимная растворимость изоструктурных соединений  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$  и  $\text{I}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ . Установлено образование ограниченных твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$  в соединении  $\text{I}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  со структурой силленита и  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ ,  $\text{I}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  в соединении  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$  со структурой эвлитина.

Исследованием низкотемпературной формы  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$  и соединения  $\text{I}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  показана возможность более широкого по составу изоморфизма в КСС по сравнению с ранее известным. Полученный результат имеет теоретическое значение для кристаллохимической характеристики семейства оксидов с КСС и свидетельствует о том, что они являются индивидуальными фазами, а не стабилизированной примесью  $f$ -формой  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Практическая ценность работы. Полученные данные по фазовым равновесиям в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  являются физико-химической основой синтеза соединений со структурами силленита и эвлитина, а также твердых растворов на их основе. Соединения

$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ ,  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ , легированное  $\text{CdO}$ , выращены в виде монокристаллов методом Чохральского, остальные получены спонтанной кристаллизацией из расплава. Определены сингония кристаллов, параметры решетки, измерены основные физические свойства. Кристаллы соединения  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  широко применяются в современной технике, кристаллы остальных соединений при соответствующей инженерной разработке могут использоваться в качестве материалов для опто- и ультраакустики, в логических устройствах ЭВМ, в качестве флюоресцентных материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на I Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию термостойких соединений на основе оксидов металлов (г. Киев, 1972г.), на Всесоюзном семинаре "Физико-химия сегнето-пьезоэлектриков и родственных материалов (г. Москва, 1973г.), на I Уральской конференции по высокотемпературной физической химии (г. Свердловск, 1975г.), на Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск-Первоуральск, 1975г.), на XI Всесоюзном совещании по рентгеновской спектроскопии (г. Ростов-на-Дону, 1975г.), на V Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г. Москва, 1976г.), на Ежегодной научной конференции ИСНХ АН СССР (г. Москва, 1975г.).

Публикация работы. По материалам диссертации опубликовано девять печатных работ - статей в журналах и тезисов докладов на конференциях.

Объем работы. Работа изложена на 147 листах машинописного текста, иллюстрирована 36 рисунками и 25 таблицами. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов. Список литературы содержит 154 наименований стечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы.

В работе приводятся литературные данные о структуре, полиморфизме и физико-химических свойствах оксидов висмута, кадмия, германия. Особое внимание уделено кристаллохимии и свойствам соединений на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  со структурой силленита, эвлитина, перовскита, областям их использования, критериям поиска новых фаз с подобной структурой. Приводятся также сведения о двойных и тройных системах, содержащих оксиды висмута и элементов II-VI, VII групп периодической системы. Сведения по этим системам в большинстве случаев немногочисленны и ориентировочны. Во многих из них обнаружены соединения со структурой силленита, эвлитина, перовскита. Из бинарных систем, составляющих тройную  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ , наиболее подробно во всем интервале концентраций изучена система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ . Система  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  изучена до 15 мол %  $\text{CdO}$ . В системе  $\text{CdO-GeO}_2$  разные авторы приводили различные число и состав существующих в ней фаз. Ввиду неполных и противоречивых данных, исследование тройной системы было начато с изучения диаграмм состояния двух последних бинарных систем.

Исходные вещества: оксиды висмута и кадмия марки "ос.ч", оксид германия "полупроводниковой чистоты". Смеси предварительно прокаленных оксидов тщательно перетирали в агатовой ступке. Образцы отжигали в платиновых тиглях при различных температурах в зависимости от состава смеси. Время отжига составляло 12-72 часа. Достижение равновесия контролировалось рентгенофазовым анализом и воспроизводимостью кривых нагревания отожженных образцов. Смеси оксидов взвешивали с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. до и после отжига. Потеря массы для образцов, содержащих  $\text{CdO}$  менее 80 мол %, практически не наблюдалась.

Методы исследования. Изучение фазовых превращений в указанной системе осуществляли методом физико-химического анализа: визуальным политермическим, дифференциальным термическим (на пирометре НТР-70), рентгенофазовым (на ДРОН-0,5). Кристаллооптические наблюдения образцов проводили иммерсионным методом. В отдельных случаях состав фаз уточняли с помощью химического и микрорентгеноспектрального (на установке ЛХА-ЗА) анализов. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3, плотность определяли методом гидростатического взвешивания, электропроводность и диэлектрическую проницаемость измеряли при помощи моста переменного тока В8-2 на частоте 1 кГц, магнитную восприимчивость определяли по методу Фарадея на электромагните СП-58.

Экспериментальные данные.

Диаграмма состояния системы  $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ , рис. I. В интервале концентраций 0-80 мол %  $\text{CdO}$  образуются соединения с отношением компонентов  $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{:CdO}$ , равным 6:1 и 5:3. Оба соединения претерпевают полиморфные превращения при 635 и 640°C, плавятся incongruently при температурах 745 и 715°C, соответственно. Низкотемпературная форма первого соединения относится к тетрагональной сингонии, второго - к кубической с объемноцентрированной ячейкой типа силленита. Закалка образцов каждого из соединений от 680°C приводит к появлению модификаций с иной кубической структурой и объемноцентрированной ячейкой.

При содержании  $\text{CdO}$  до 14 мол % отмечается эвтектидное превращение при 705°C. В системе предполагается существование еще одной фазы неуставленного состава (x) с полиморфным превращением при 655°C, которая взаимодействует с соединением

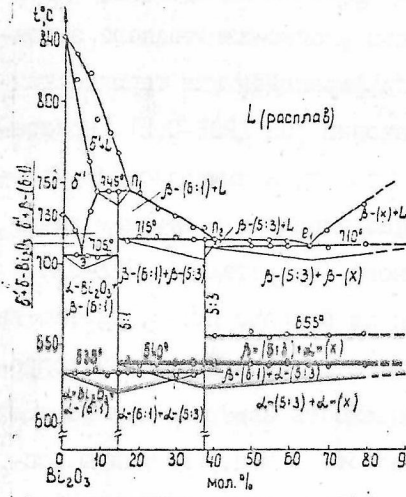


Рис.1 Фазовая диаграмма системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$

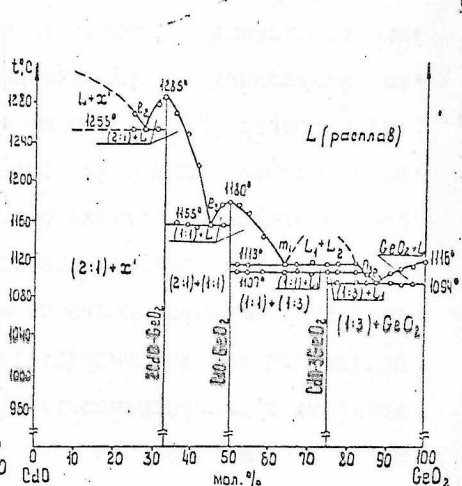


Рис.2 Фазовая диаграмма системы  $\text{CdO-GeO}_2$

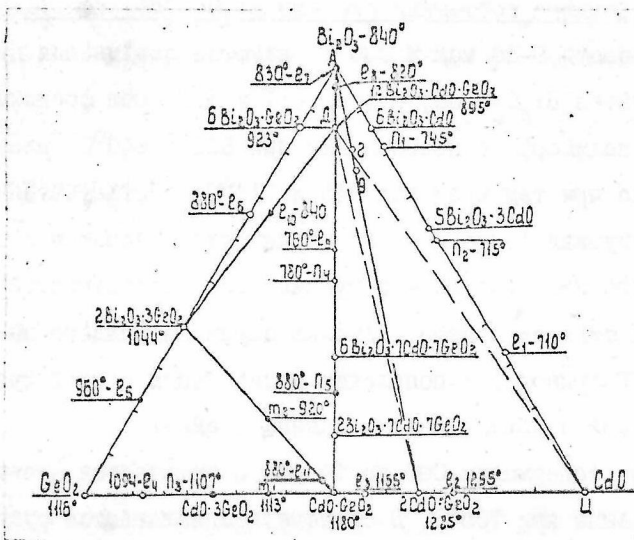


Рис. 3 Концентрационный треугольник системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$

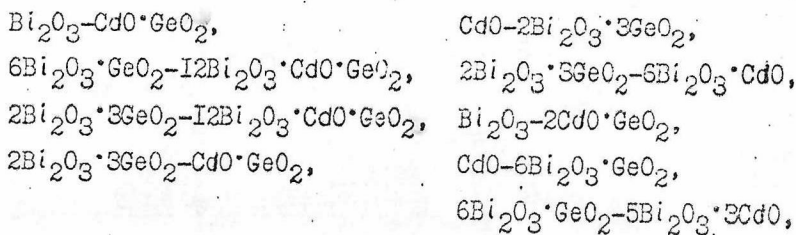


$5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$  по эвтектическому типу при  $710^\circ\text{C}$ . Эвтектика содержит 65 мол %  $\text{CdO}$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{CdO}-\text{GeO}_2$ , рис. 2. В системе образуются соединения с отношением компонентов  $\text{CdO}:\text{GeO}_2$ , равным 2:1, 1:1, 1:3. Первые два соединения плавятся конгруэнтно при температурах 1285 и  $1180^\circ\text{C}$ , соответственно. Температура инконгруэнтного плавления третьего соединения составляет  $1107^\circ\text{C}$ . Переход в жидкую фазу для образцов в интервале концентраций 64–82 мол %  $\text{GeO}_2$  происходит с расслаиванием по монотектической реакции при  $1113^\circ\text{C}$ . Между ортогерманатом кадмия и оксидом кадмия обнаружена еще одна фаза ( $x'$ ), которая образует эвтектику с  $2\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ . Эвтектические точки содержат 28, 46, 87 мол %  $\text{GeO}_2$ . Ортогерманат кадмия кристаллизуется в структурном типе оливина, метагерманат кадмия – в структурном типе волластонита. Структура соединения  $\text{CdO} \cdot 3\text{GeO}_2$  характеризуется кубической объемноцентрированной ячейкой.

Фазовые равновесия в тройной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{GeO}_2$ .

Согласно правилам триангуляции Н.С. Курнакова систему разбили на несколько простых подсистем, рис.3. Исследованы политермические разрезы:



изучен ряд изоконцентрат в интервале 93–84 мол %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также образцы, составы которых отвечали различным фигуративным точкам концентрационного треугольника. Квазибинарными оказа-



лись первые четыре изученных разреза, построены их фазовые диаграммы, построен политермический разрез  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ , дана проекция поверхности ликвидуса подсистемы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CdO}\cdot\text{GeO}_2$  на треугольник состава.

В системе установлено существование трех тройных оксидных соединений, которые принадлежат квазибинарному разрезу  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}\cdot\text{GeO}_2$ , рис.4. Множитель 2 перед оксидом висмута на оси состава введен для приведения к одному масштабу указанного разреза и тройной системы. Два соединения с отношением оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:CdO:GeO}_2$ , равным 6:7:7 и 2:7:7, плавятся incongruently при температурах 780 и 880°C, соответственно, структуры относятся к одной из средних сингоний. Температура конгруэнтного плавления третьего соединения  $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  составляет 895°C. При нормальных условиях оно обладает областью гомогенности в пределах II-18 мол %  $\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ , с повышением температуры растворимость исходных компонентов в нем увеличивается. Соединение  $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  имеет структуру силленита, с  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 7\text{CdO}\cdot 7\text{GeO}_2$  образует эвтектики состава 3 и 44 мол %  $\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ , которые плавятся при 820 и 760°C, соответственно. На кривой ликвидуса этому соединению отвечает пологий максимум, что связано, по-видимому, с некоторой диссоциацией его в жидком состоянии.

Изучение квазибинарных разрезов  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2\text{-}12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2\text{-}12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  показало, что  $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  образует непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций с соединением того же структурного типа  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$  и эвтектику с соединением  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$ , обладающего структурой эвлитина, рис.3. Эвтектика содержит 44 мол % по-

следнего. При температуре плавления эвтектики, равной  $840^{\circ}\text{C}$ , максимальная взаимная растворимость соединения со структурой эвлитина и тройного оксидного соединения составляет  $\sim 8$  и  $\sim 11$  мол %, соответственно.

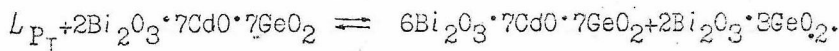
В квазибинарном разрезе  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 - \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  исходные соединения взаимодействуют по эвтектическому типу, эвтектическая смесь плавится при  $880^{\circ}\text{C}$  и содержит 8 мол %  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ . В интервале концентраций 12–48 мол %  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$  обнаружено расслаивание в жидкой фазе при температуре  $920^{\circ}\text{C}$ . На основе соединения со структурой эвлитина образуется твердый раствор, максимальная растворимость в нем метагерманата кадмия при  $880^{\circ}\text{C}$  составляет 4 мол %.

Особое внимание было уделено вопросу растворимости оксида кадмия в  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ . Уточнение границы растворимости проводилось рентгенографическим методом. Исследование зависимости параметра решетки исходной структуры от содержания растворяемого оксида позволило установить предел растворимости  $\text{CdO}$ , который при нормальных условиях оказался равным 0,6 мол %.

#### Анализ фазовых равновесий в подсистеме $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$

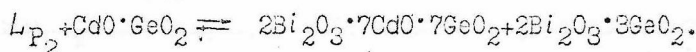
Квазибинарный разрез  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ , рис. 3, делит треугольник состава на две равные части. На рис. 5 дана проекция поверхности ликвидуса подсистем  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  на концентрационный треугольник. С помощью квазибинарных разрезов подсистему разбили на четыре более простые системы, которые на рис. 5 обозначены в виде треугольников АДВ, ВДК, ДЖК, КМО. Наиболее обширным полем первичной кристаллизации обладают твердые растворы со структурой эвлитина (поле Э), на рисунке оно ограничено моновариантной кривой  $e_1 e_2 e_3 e_4 e_5 e_6 e_7 e_8 e_9 e_{10} e_{11} e_{12} e_{13} e_{14} e_{15} e_{16} e_{17} e_{18} e_{19} e_{20} e_{21} e_{22} e_{23}$ . Поверхность перви-

чной кристаллизации оксида висмута незначительна ввиду того, что эвтектика между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  является вырожденной. При небольших добавках к оксиду висмута метагерманата кадмия и оксида германия образуются изоморфные смеси ( $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  и  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ) со структурой силленита, поле С. Это поле ограничено моновариантными кривыми  $e_6 e_{10} E_I$  и  $E_I e_9$ . Пересечение кривых происходит в тройной эвтектической точке  $E_I$ . При температуре точки  $E_I$ , равной  $640^\circ\text{C}$ , происходит процесс кристаллизации тройной эвтектики ( $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 + 6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2$ ). Кривые  $\Pi_4 P_I$  и  $\Pi_5 P_2$  отвечают трехфазным перитектическим реакциям, по которым образуются, соответственно, соединения  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2$  и  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2$ . При температуре перитектической точки  $P_I$ , равной  $775^\circ\text{C}$ , происходит четырехфазное перитектическое превращение:



В твердом состоянии сплавы, отвечающие треугольнику KTH, по данным рентгенофазового анализа, состоят из трех фаз ( $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 + 6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2$ ).

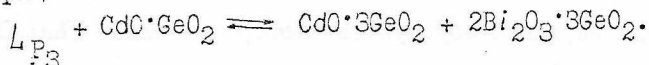
При температуре перитектической точки  $P_2$ , равной  $840^\circ\text{C}$ , протекает второе четырехфазное превращение:



В твердом состоянии сплавы треугольника НКК трехфазны и содержат ( $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2 + \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ).

В треугольнике КМО поле первичной кристаллизации твердого раствора со структурой эвлитина пересекается с полями первичной кристаллизации  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{CdO} \cdot 3\text{GeO}_2$  и  $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  по моновариантным кривым  $e_3 E_2$ ,  $E_2 P_3$ ,  $P_3 e_{11}$ , соответственно. Кривые кристаллизации двойных эвтектик и перитектическая кривая пересекаются

в двух точках  $E_D$  и  $P_3$ . При температуре перитектической точки  $P_3$ , равной  $860^\circ\text{C}$ , происходит неинвариантное перитектическое превращение:



В твердом состоянии сплавы, отвечающие треугольнику КМБ, состоят из трех фаз ( $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 + \text{CdO} \cdot 3\text{GeO}_2$ ). При температуре точки  $E_2$ , равной  $820^\circ\text{C}$ , кристаллизуется тройная эвтектическая смесь ( $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2 + \text{GeO}_2 + \text{CdO} \cdot 3\text{GeO}_2$ ).

Расплавы, богатые оксидом германия и метагерманатом кадмия, обнаружили склонность к расслаиванию в жидкой фазе. На рис. 5 эта область заштрихована.

#### Характер фазовых превращений в подсистеме $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdOGeO}_2$ .

Правая часть тройной диаграммы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  менее изучена нами, рис. 3. В подсистеме  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CdO} \cdot \text{GeO}_2$  новых фаз не обнаружено. Граница поля первичной кристаллизации фазы на основе соединения  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  приближается к стороне  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ , о чем свидетельствует изучение изоконцентрат в интервале концентраций 98-84 мол %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и наличие обширного поля первичной кристаллизации ее на разрезе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ . По предварительным данным, кристаллизация соединений  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$  и  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$  заканчивается в треугольнике АМД, а разрезы  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2\text{-CdO}$  и  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2\text{-}2\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  являются квазибинарными, но это требует дополнительных исследований.

Угол диаграммы вблизи оксида кадмия не изучался ввиду интенсивного взаимодействия расплавленных образцов с материалом тигля и высокой упругости пара оксида кадмия при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ .

Обсуждение результатов.

Полученные данные для системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  согласуются с литературными по числу соединений, наличию эвтектичного превращения между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и ближайшим к нему по составу соединением. Однако, соединения состава  $15\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}$  нами не обнаружено. Соединение  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}$  в низкотемпературной форме относится к тетрагональной сингонии в отличие от данных других исследователей, рассматривавших его как кубическую фазу со структурой силленита. Структурой силленита ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) обладает низкотемпературная форма соединения со значительно меньшим содержанием оксида висмута -  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$ . Методом Чохральского это соединение получено в виде монокристаллов, состав уточнен комплексометрическим и микрорентгеноспектральным анализом. Отклонение от стехиометрии составляло  $\pm 0,5\%$ . Существование соединения  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$ , содержащего  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  62,5 мол%, показывает возможность значительного расширения ряда изоморфных замещений в КСС по сравнению с ранее известным (считалось, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в соединениях с кристаллической структурой силленита содержится до 80 мол %). Таким образом, соединения с КСС являются индивидуальными фазами, а не стабилизированной примесью  $\gamma$ -формы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Соединение  $\text{CdO}\cdot 3\text{GeO}_2$  в системе  $\text{CdO-GeO}_2$  обнаружено впервые. Данные, полученные нами по составу и структуре мета- и ортогерманатов кадмия согласуются с соответствующими результатами некоторых исследователей, получивших кристаллы указанных соединений гидрогермальным способом. Соединение  $\text{CdO}\cdot 3\text{GeO}_2$  ( $\text{CdGeO}_3$ ) удовлетворяет критериям сегнетоэлектрического состояния, однако установлено, что вместо гипотетической структуры перовскита, кристаллы его принадлежат к иному структурному типу

(воластонита).

Изучение фазовых взаимодействий в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  позволило определить условия синтеза соединений и твердых растворов на их основе. Получены кристаллы соединений спонтанной кристаллизацией из расплава, измерены их некоторые свойства. Четыре из них  $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ ,  $5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  и  $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$ , легированное CdO, выращены в виде монокристаллов методом Чохральского. В табл. I, 2 приведены измеренные характеристики кристаллов соединений, существующих в системе.

Таблица I.

Физические свойства монокристаллов соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  (по данным Ю.Ф.Каргина).

Состав	$5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$	$5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CdO}$ отожжен при $640^\circ\text{C}$	$6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$	$2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$ легирован. CdO	$12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$
Физическая величина					
Энергия активации электропроводности, э.в.	1,90	2,00	1,60	I, II	1,50
Диэлектрическая проницаемость, на частоте 1кГц	48	240	40	16	43
Область пропускания, мк, $\lambda = 0,58\text{мк}$	0,55- 8,10	-	0,45- 7,50	0,40- 6,70	0,52- 8,00
Удельное сопротивление, ом·см	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{14}$	$10^{12}$
Магнитная восприимчивость, см <sup>3</sup> /г	2,44	2,43	2,30	2,50	2,42
Оптическая активность, град/мм, $\lambda = 0,65\text{мк}$ .		-	19,30		17,80

Из таблиц I и 2 видно, что кристаллы соединений отличаются механической прочностью, термической стойкостью, высоким показателем преломления. Кроме того, они не гигроскопичны,



Таблица 2  
Характеристика соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$

№ п/п	Стехиометрический состав	Структурный тип	Сингония	Параметры решетки, Å	Показатель преломления, в ср.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микро-твердость, кг/мм <sup>2</sup>	Характер плавления, t, °C
1.	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}^*$	-	кубическая выше 635°C тетрагональная ниже 635°C	10,80 a = 4,43 c = 5,77	2,50	7,26	310	инконгруэнтный 745
2.	$5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}^*$	-	кубическая выше 640°C	4,24	2,38	9,11	345	инконгруэнтный 715
3.	$\text{CdO} \cdot 3\text{GeO}_2^*$	силленита (J23)	кубическая ниже 640°C	10,22	2,40	8,50	275	-
4.	$\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$	вольфрамитовая	кубическая	11,90	1,79	5,23	405	инконгруэнтный 1107
5.	$2\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$	оливина	ромбическая	a = 7,12 b = c = 7,95 β = γ = 90° α = 102°	1,85	5,63	425	конгруэнтный, 1180
6.	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{GeO}_2$	силленита (J23)	кубическая	a = 6,57 b = 12,12 c = 11,12	1,97	6,11	455	конгруэнтный, 1285
7.	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$	эвлинита (J43d)	кубическая	10,14	2,40	9,23	400	конгруэнтный, 923
8.	$12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2^*$	силленита (J23)	кубическая	10,53	2,07	7,12	415	конгруэнтный, 1044
9.	$8\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2^*$	-	средняя	10,15	2,40	9,17	385	конгруэнтный, 895
10.	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2^*$	-	средняя	-	2,09	6,18	395	инконгруэнтный 780
					2,05	5,33	430	инконгруэнтный 830

\* - соединения, обнаруженные впервые.

устойчивы в некоторых агрессивных средах, а соединения со структурой силленита и эвлитина обладают электрооптическими, магнитными, флуоресцентными свойствами. Использование этих соединений в качестве материалов должно расширить круг применений приборов в оптике и электронике. Практически интересными в системе являются не только кристаллы соединений, но и стекла, получающиеся при быстром охлаждении сплавов из оксидов висмута, кадмия, германия. Эти стекла обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\sim 40$ ), показателей преломления ( $n \sim 2,4$ ), надежно экранируют поток радиоактивного излучения.

#### ВЫВОДЫ.

1. Исследовано взаимодействие в тройной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$ . Построены фазовые диаграммы бинарных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ ,  $\text{CdO-GeO}_2$ , а также построено несколько квазибинарных и политермических разрезов; дана проекция поверхности ликвидуса тройной подсистемы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-CdO-GeO}_2$  на треугольник состава.

2. Впервые обнаружены соединения  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$ ,  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ ,  $\text{CdO}3\text{GeO}_2$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ,  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO} \cdot 7\text{GeO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{CdO}7\text{GeO}_2$ , из них  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  плавится конгруэнтно при  $895^\circ\text{C}$ , остальные имеют инконгруэнтный характер плавления. Соединения  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO}$  и  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$  претерпевают полиморфные превращения при  $635$  и  $640^\circ\text{C}$ , соответственно.

3. Определена принадлежность к сингониям кристаллических структур соединений, измерены параметры решеток.

4. Установлена изоструктурность низкотемпературной формы  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$  к  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  соединению  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ , обладающему решеткой силленита и пространственной группой  $J23$ .

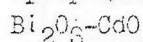
Последние два соединения неограниченно взаимно растворимы.

5. Существованием низкотемпературной формы  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$  и соединения  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  показана возможность более широкого изоморфизма в структуре силленита по сравнению с ранее известным.

6. Обнаружено образование ограниченных твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ,  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$  в соединении  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  со структурой силленита и  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$  в соединении  $28\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$  со структурой эвлитина. Области гомогенности имеют различную протяженность в зависимости от растворимых оксидов.

7. Соединения  $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$ ,  $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ ,  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$  и  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ , легированное  $\text{CdO}$ , выращены в виде монокристаллов, остальные получены спонтанной кристаллизацией из расплава. Измерены их некоторые магнитные, электрические, оптические свойства, а также плотность и микротвердость.

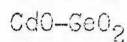
8. Изученные фазовые взаимоотношения характеризуются наличием превращений в системах:



а/ эвтектоидного при  $705^\circ\text{C}$ , связанного с  $\alpha \rightarrow \delta$  переходом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;

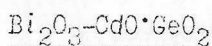
б/ двух перитектических при  $745$  и  $715^\circ\text{C}$ ;

в/ эвтектического при  $710^\circ\text{C}$ , состав эвтектики  $65 \text{ мол}\% \text{ CdO}$ ;



а/ перитектического при  $1107^\circ\text{C}$ ;

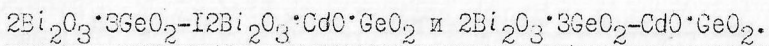
б/ трех эвтектических при  $1094$ ,  $1155$ ,  $1255^\circ\text{C}$ ; эвтектики содержат соответственно  $87$ ,  $46$ ,  $28 \text{ мол}\% \text{ GeO}_2$ ;



а/ двух эвтектических при  $820$  и  $760^\circ\text{C}$ ; эвтектики содержат

$3$  и  $44 \text{ мол}\% \text{ CdO} \cdot \text{GeO}_2$ , соответственно;

б/ двух перитектических при  $780$  и  $880^\circ\text{C}$ ;



а/ эвтектических при 840 и 880°C, соответственно; составы эвтектик 44 и 8 мол %  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ ;

б/ в последнем разрезе - монотектического при 920°C, область распадавания отвечает 12-48 мол %  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ .

9. Определены границы полей первичной кристаллизации исходных оксидов, соединений, существующих в тройной системе и твердых растворов со структурой силленита и эвлитина. Найдено пять неинвариантных точек: две точки тройной эвтектики и три - переходных. В тройных сплавах, богатых  $\text{GeO}_2$  и  $\text{CdO} \cdot \text{GeO}_2$ , обнаружена склонность к раслаиванию в жидкой фазе.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. В.А.Кутвицкий, А.В.Косов, В.М.Скориков, Т.И.Корягина "Исследование фазовых взаимодействий в системе  $\text{GeO}_2 - \text{CdO}$ ". Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 10, 1822 /1975/.
2. В.А.Кутвицкий, А.В.Косов, В.М.Скориков, Т.И.Корягина "Система окись висмута - окись кадмия". Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 12, 2190 /1975/.
3. Т.И.Корягина, В.А.Кутвицкий, В.М.Скориков, А.В.Косов, О.Н.Усталова "Фазовые равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{GeO}_2$ ". Е.неорг. химии, 3, 773, /1977/.
4. Т.И.Корягина, В.А.Кутвицкий, В.М.Скориков, А.В.Косов, О.Н.Усталова "Разрез  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdGeO}_3$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{GeO}_2$ ". Е.неорг. химии, 4, 1052 /1977/.
5. В.А.Кутвицкий, А.В.Косов, Т.И.Корягина, В.М.Скориков, О.Н.Усталова "Физико-химические исследования систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO}$ ,  $\text{GeO}_2 - \text{CdO}$ ". Сб. "Физика и химия твердого тела", вып. 7 НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 98, М. /1975/.

6. В.М.Скориков, А.В.Косов, В.А.Кутвицкий, Т.И.Корягина "Исследование фазовой диаграммы системы  $Bi_2O_3-CdO$ ". I Всесоюзная конференция по синтезу и исследованию термостойких соединений на основе оксидов металлов. Тезисы доклада, г.Киев /1972/.

7. В.М.Скориков, Т.И.Корягина, О.Н.Усталова "Физико-химические исследования кислородосодержащих систем на основе  $Bi_2O_3$ ". I Уральская конференция по высокотемпературной физической химии. Тезисы доклада, г.Свердловск /1975/.

8. В.А.Кутвицкий, А.В.Косов, В.М.Скориков, Т.И.Корягина "К вопросу о существовании силленит-фазы в тройной системе  $Bi_2O_3-CdO-GeO_2$ ". Всесоюзное совещание по химии твердого тела. Тезисы доклада, Свердловск-Первоуральск /1975/.

9. Т.И.Корягина, Ю.Ф.Каргин, А.В.Косов, В.А.Кутвицкий, В.М.Скориков "Исследование соединений со структурой типа силленита методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов". XI Всесоюзное совещание по рентгеновской спектроскопии, г.Ростов-на-Дону /1975/.

10. В.М.Скориков, В.А.Кутвицкий, Т.И.Корягина, О.Н.Усталова, А.В.Косов "Исследование оксидных систем с участием окиси висмута термографическим методом". У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы доклада, Москва /1976/.