

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

МЕРЕБ Владимир Павлович

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ
РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ V_2O_5 - SO_2 , ГДЕ Э - Si, Ge, Ti.

специальность 02.00.04 - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980г.

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: академик И.В.Тананаев
кандидат химических наук
В.М.Скориков

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор
В.Б.Лазарев
доктор химических наук
профессор
В.М.Глазов

Ведущее предприятие: ордена Трудового Красного
Знамени Институт
кристаллографии им. А.В.Шубникова
АН СССР

Автореферат разослан " 8 " мая 1980г.

Защита диссертации состоится " 11 " июля 1980г.
на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 по при-
суждению ученой степени кандидата химических наук при ордена
Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Кур-
накова АН СССР по адресу: 117071, 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

Аленчинова

/И.Ф.Аленчинова/

Актуальность темы. Широкое использование в электронике монокристаллов кислородных соединений многовалентных элементов в настоящем и блестящие перспективы их применения в будущем (например, ЭВМ с оптической обработкой информации) выдвигают на передний план проблему получения оптически совершенных монокристаллов этих соединений. Разработка научно обоснованных методов и технологических режимов выращивания таких монокристаллов невозможна без тщательного экспериментального изучения всей совокупности процессов, связанных с фазовым переходом кристаллообразующая среда - кристалл.

В диссертационной работе рассматриваются температурные изменения структуры кристаллообразующей среды - расплава. Изучается влияние этих изменений на характер кристаллизации расплава и качество выращиваемых из него монокристаллов соединений в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\vartheta\text{O}_2$, где ϑ - Si, Ge, Ti.

Цель работы.

1. Исследование условий кристаллизации метастабильных фаз в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Изучение роли структуры расплава и влияния легирующих добавок As_2O_3 и AsPO_4 на устойчивость метастабильных фаз.

2. Исследование фазовых диаграмм метастабильных равновесий указанных систем.

3. Изучение термической устойчивости и некоторых физических свойств метастабильных фаз.

4. Исследование роли метастабильных фаз в процессе выращивания из расплава монокристаллов соединений со структурами типа силленита и эвлитина.

5. Разработка чувствительного вискозиметра для измерения вязкости агрессивных расплавов.

Научная новизна. Впервые на политермах вязкости, плотности и поверхностного натяжения расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\vartheta\text{O}_2$ обнаружены ано-

мали, связанные с изменениями структуры расплавов. В области полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии фазовых диаграмм исследованных систем определены температурные зоны существования расплавов с различной структурой. Однозначно установлена их связь с условиями образования метастабильных фаз. Впервые для исследованных систем построены диаграммы метастабильного состояния. Исследовано влияние Al_2O_3 и $AlPO_4$ (до 10 мол.%) на образование и термическую устойчивость метастабильных фаз при кристаллизации расплава состава $6Bi_2O_3 \cdot CeO_2$.

Впервые получены крупноблочные кристаллы метастабильного твердого раствора со структурой $\delta-Bi_2O_3$ (22 мол.% CeO_2) и измерены его некоторые физические свойства. Предложена модель строения расплава в исследованных системах, объясняющая кристаллизацию метастабильных фаз и явление ротационной неустойчивости роста монокристаллов.

На примере получения монокристаллов соединений $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_4Si_3O_{12}$ из расплава доказана возможность включения метастабильных фаз в матрицу монокристалла метастабильного соединения. Предложены условия устранения этого явления.

Практическая ценность. Изученные в работе условия образования метастабильных фаз при кристаллизации расплавов в системах $Bi_2O_3 - 9O_2$, где $9 - Si, Ce, Ti$ и фазовые диаграммы метастабильного равновесия этих систем являются основой синтеза кристаллических фаз с повышенной химической (и, вероятно, каталитической) активностью. Данные по термической устойчивости необходимы для выбора условий их практического использования.

Полученные результаты являются основой для выбора научно обоснованных режимов выращивания и послеростовой термической обработки монокристаллов, свободных от включений метастабильных фаз.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на У Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва, 1976г.), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР 1977 и 1978 гг и опубликованы в четырех печатных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов, содержит страниц машинописного текста, рисунков, таблиц. Список литературы состоит из 186 наименований.

Основное содержание работы.

В первой главе диссертации дается обзор литературных данных о фазовых равновесиях, кристаллических структурах соединений и особенностях их кристаллизации в системах $Bi_2O_3 - PbO_2$, где $Pb - Bi, Ce, Ti$. Рассматриваются общие вопросы метастабильного фазообразования и сведения о кристаллизации метастабильных фаз в указанных системах. Значительный вклад в исследование этих систем внесли работы советских и зарубежных ученых: Е.И.Сперанской, В.М.Скорикова, Г.М.Сафронова, В.Н.Батога, А.А.Майера, Левина и Роса, Гаттова и Риттнера, Братона и Брайса и многих других. Основное внимание уделялось стабильному равновесию. Сведений же о метастабильных фазах немного и они противоречивы. Это не позволяет определить влияние метастабильного фазообразования на качество монокристаллов стабильных соединений.

Во второй главе описывается методика измерения вязкости, плотности и поверхностного натяжения расплавов исследованных систем. Приводятся сведения о приборах, использованных для дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и химического анализа метастабильных фаз. Вязкость расплавов измерялась в непрерывном режиме на автоматическом ротационном вискозиметре типа "цилиндр - цилиндр" с вращением внешнего цилиндра.

Среднеквадратичная погрешность измерения — 0,5%.

Плотность расплавов измеряли методом жидкостатического взвешивания эталонного платинового шарика. Среднеквадратичная погрешность измерений — 0,35%.

Поверхностное натяжение и плотность высоковязких расплавов измеряли методом лежащей капли. Обмер контура капли производился на микроскопе УИМ-23 с точностью до $\pm 0,5$ мкм. Среднеквадратичная погрешность определения поверхностного натяжения — 1,5%.

Для ДТА использовали дериватограф марки MOM, для РФА — дифрактометр "Гейгерфлекс". Микрорентгеноспектральный анализ проводили на микроанализаторе MS-46.

Третья глава посвящена результатам исследования расплавов и фазовых диаграмм метастабильных равновесий систем Bi_2O_3 - SiO_2 , Bi_2O_3 - GeO_2 , Bi_2O_3 - TiO_2 и разрезов Bi_2GeO_2 - Al_2O_3 и Bi_2GeO_2 - AlPO_4 .

1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Bi_2O_3 - SnO_2 .

Вязкость расплавленного оксида висмута измеряли в интервале от температуры, на 50° превышающей температуру плавления, до 1573 К — при нагреве и до температуры кристаллизации — при охлаждении. Скорость изменения температуры варьировалась в пределах от 2 К/мин до 10 К/мин. Политермы вязкости расплава Bi_2O_3 в координатах $\ln \eta - \frac{1}{T}$ состоят из трех линейных участков с различными энергией (E_η) и энтропией (S_η) активации вязкого течения (рис. I, табл. I). Эти участки условно обозначены A^H, B^H, C и $A^{\text{охл.}}, B^{\text{охл.}}$ для нагреваемого и охлаждаемого расплавов соответственно. Изменения активационных характеристик вязкого течения наблюдаются при температурах (1198 \pm 5) К и 1233 К.

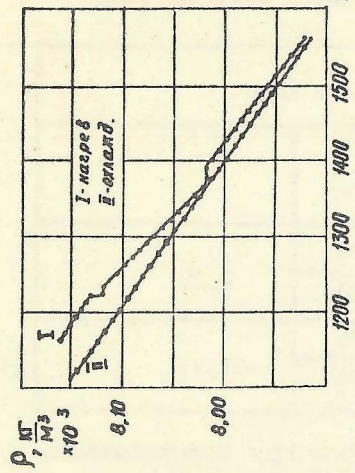


Рис. 2 Полимера плотности расплава Bi_2O_3

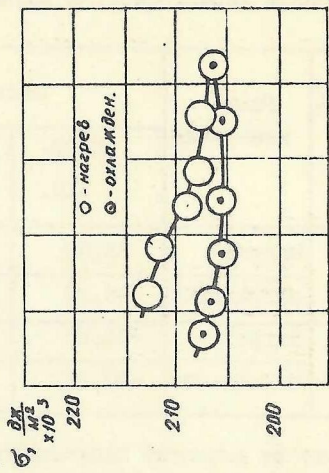


Рис. 3 Полимера поверхностного натяжения расплава Bi_2O_3

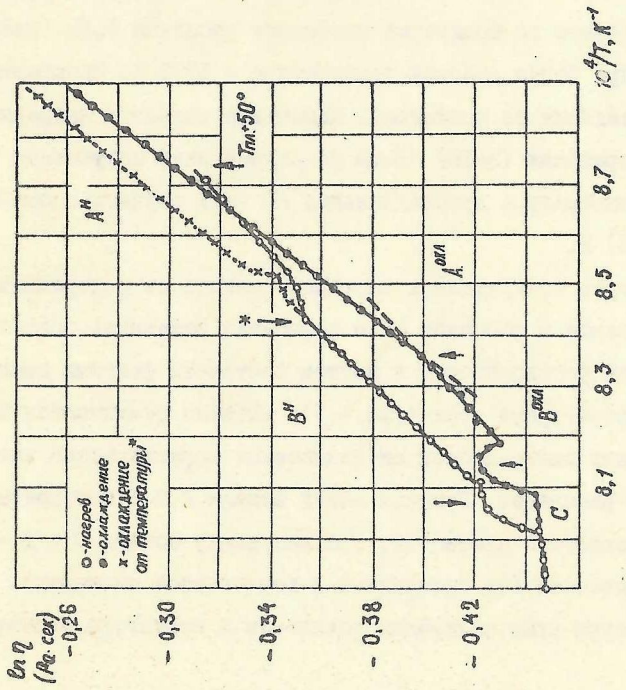


Рис. 1. Полимера вязкости расплава Bi_2O_3

Таблица I.

Активационные характеристики вязкого течения расплава V_2O_5 .

Активационные характеристики	Режим измерения	Температурные зоны		
		нагр. А охл.	нагр. В охл.	С
E_p $\frac{\text{кдж}}{\text{моль}}$	нагрев	33,43	40,99	2,32
	охлаждение	49,25	31,50	
S_p $\frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	нагрев	-44,58	-38,34	-69,29
	охлаждение	-30,78	-25,66	

Такие же аномалии наблюдаются на политерме поверхностного натяжения (рис.2). Изменение коэффициента термического расширения (КТР), определенное по политерме плотности расплава V_2O_5 (рис.3), происходит и при более высокой температуре - 1373 К. Политермы нагрева и охлаждения не совпадают. Изменение скорости нагрева и охлаждения в пределах (2+10) К/мин не меняет вида полученных зависимостей. Температура кристаллизации во всех случаях постоянна - (1098 \pm 5) К.

Температуры обнаруженных аномалий зависят от содержания второго компонента в расплаве. Это позволяет разделить область полной взаимной растворимости в жидком состоянии (фазовых диаграмм систем на температурные зоны (рис.4,5), которые различаются видом концентрационных зависимостей активационных характеристик вязкого течения и КТР расплавов. Границы между зонами А,В,С построены по политермам вязкости и плотности, граница между зонами С и Д - по политермам плотности (в силикатной и германатной системах).

Температуры кристаллизации расплавов и структуры образу-

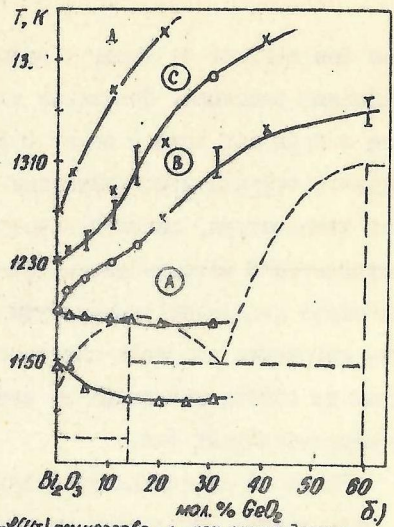
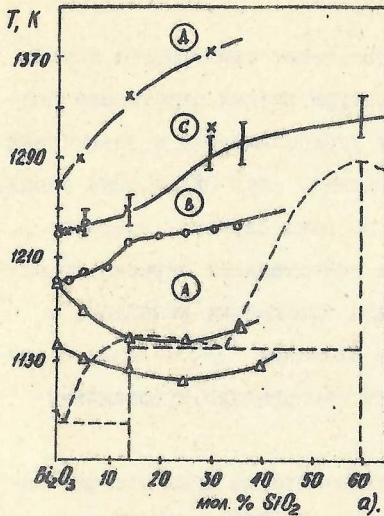


Рис. 4 Разделение области полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии фазовых диаграмм систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (а) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_2$ (б) на температурные зоны.
x - отитомии на $p=f(T)$; *o* - отитомии на $\text{Bi}p=f(T)$ при нагреве, Δ - при охлаждении

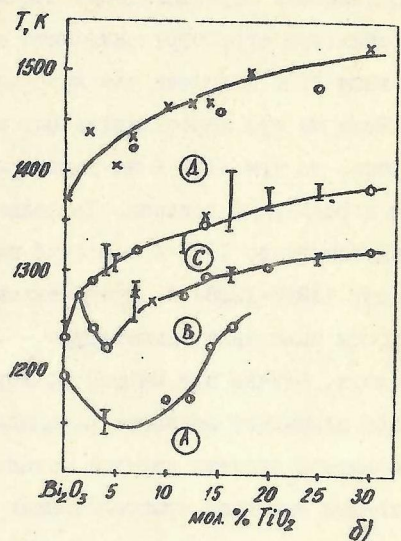
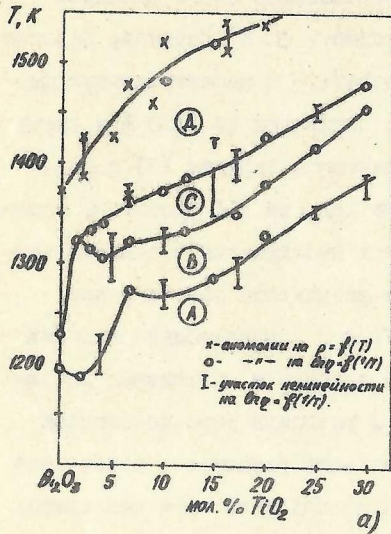


Рис. 5 Разделение области полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ на температурные зоны по политермам нагрева (а) и охлаждения (б).
x - отитомии на $p=f(T)$; *o* - на $\text{Bi}p=f(T)$
 I - участок неопределенности на $\text{Bi}p=f(T)$.

щихся фаз зависят от того, в какой зоне лежит температура начала охлаждения расплава. Повышение температуры начала охлаждения расплава в пределах зоны А ведет к росту переохлаждения и увеличению теплового эффекта кристаллизации стабильных фаз. Охлаждение расплава от температуры, лежащей в зоне В, во всех случаях, вызывает кристаллизацию метастабильных фаз при значительных переохлаждениях. Дальнейшее повышение температуры начала охлаждения расплава, а также изменение скорости охлаждения в пределах (2-10) К/мин с точностью до ошибки измерения не изменяет температуры кристаллизации метастабильных фаз.

На рис.6 представлены результаты измерения вязкости расплава, полученного плавлением монокристалла $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$. Кривая I - политерма охлаждения расплава, перегретого на 35 К выше температуры плавления. Переохлаждение при кристаллизации этого расплава в стабильную структуру силленита невелико - 12 К. Расплав, перегретый выше 1233 К должен уже кристаллизоваться в метастабильную фазу. Если же его переохлаждать без кристаллизации до 1118 К и вновь нагреть, то при 1173 К на политерме вязкости (кривая II) появляется характерный всплеск. На политерме нагрева III расплава, переохлажденного до 1073 К подобный всплеск наблюдается в области температур (1218-1228) К. Представленные результаты получены при скорости изменения температуры - 4 К/мин и в максимально близких условиях. Однако при каждом повторном нагреве и охлаждении наблюдается понижение вязкости расплава. У расплава того же состава германатной системы переход метастабильного расплава в стабильное состояние вызывает кристаллизацию стабильной фазы типа силленита, потому что температура перехода при указанных режимах изменения температуры ниже температуры плавления стабильного соединения $\text{Bi}_2\text{GeO}_{20}$.

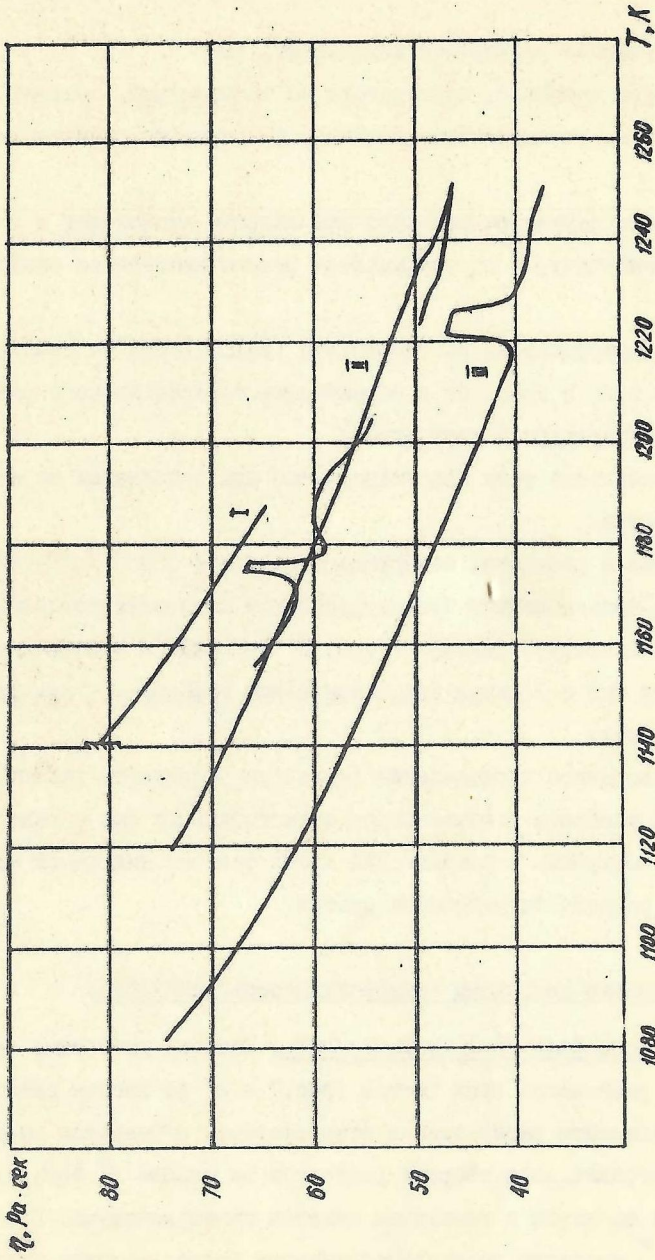


Рис. 6 Полигерма вязкости расплава состава $6V_2O_5 \cdot SiO_2$
(объяснения в тексте)

Полученные результаты показывают, что

- а) структура расплава, перегретого до температуры, лежащей в зоне В, отличается от структуры расплава, полученного плавлением стабильной фазы;
- б) изменение структуры расплава при нагреве происходит в узком интервале температур и сопровождается резким изменением свойств расплава;
- в) охлаждение расплава со скоростями $(2+10)$ К/мин от температуры, лежащей в зоне В приводит к образованию метастабильного расплава с высокотемпературной структурой;
- г) метастабильные фазы кристаллизуются при охлаждении не астабильного расплава.

Закалка расплава, содержащего не более 50 мол. % SiO_2 (GeO_2) и во всем исследованном концентрационном интервале титанатной системы от температур, лежащих в зоне В, приводит к кристаллизации стабильных фаз с большим экзотермическим эффектом — "самораскалыванием" образца.

Проведенное исследование позволило установить решающую роль перегрева расплава в образовании метастабильных фаз и дало возможность построить с помощью ДТА и РФА фазовые диаграммы метастабильного равновесия указанных систем.

Фазовые диаграммы метастабильного равновесия.

Системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{GeO}_2$. Фазовые диаграммы метастабильного равновесия этих систем (рис. 7 и 8) во многом аналогичны. В метастабильном равновесии в этих системах образуются широкие области ограниченных твердых растворов на основе $\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ (δ^*). На кривых солидуса и ликвидуса имеется точка минимума. При охлаждении δ^* - твердого раствора наблюдается монотектоидное превраще-

ние $\delta^* - \delta_1 + \delta_2$. Более богатые SiO_2 δ^* -твердые растворы претерпевают при охлаждении фазовый переход. В германатной системе такой переход отсутствует. Это создает благоприятные условия для получения монокристаллов твердого раствора, содержащего 22 мол.% GeO_2 (точка минимума на кривых солидуса и ликвидуса) методом Чохральского из метастабильного расплава. Метастабильные расплавы этих систем расслаиваются. В обеих системах по перитектической реакции $L + \text{GeO}_2 = \eta$ образуются метастабильные соединения Bi_2GeO_5 (η -фазы). Соединения имеют структуру, определенную ранее Б.Ауривильиусом, и относятся к ромбической сингонии (пространственная группа $C_m C 2_1$) с параметрами:

$$\begin{aligned} & \text{Bi}_2\text{SiO}_5 \\ a &= 15,195 \text{ \AA} \\ b &= 5,468 \text{ \AA} \\ c &= 5,314 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Bi}_2\text{GeO}_5 \\ a &= 15,69 \text{ \AA} \\ b &= 5,492 \text{ \AA} \\ c &= 5,184 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Фазовая диаграмма метастабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

представлена на рис.9. В системе имеется более узкая область метастабильных δ^* -твердых растворов, которые не сохраняются до комнатной температуры. Начиная с состава 10 мол.% TiO_2 при температуре 923 К на термограммах охлаждения появляется тепловой эффект, соответствующий фазовому переходу соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (слоистый титанат висмута - СТВ) β СТВ \rightarrow α СТВ. В системе отсутствует стабильное соединение со структурой типа силленита $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, но СТВ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ образуется как в стабильном, так и в метастабильном состоянии.

Устойчивость метастабильных фаз при комнатной температуре велика - через 1,5 года в метастабильных образцах отсутствуют стабильные фазы. При повышении температуры скорость перехода метастабильных фаз в стабильное состояние резко возрастает.

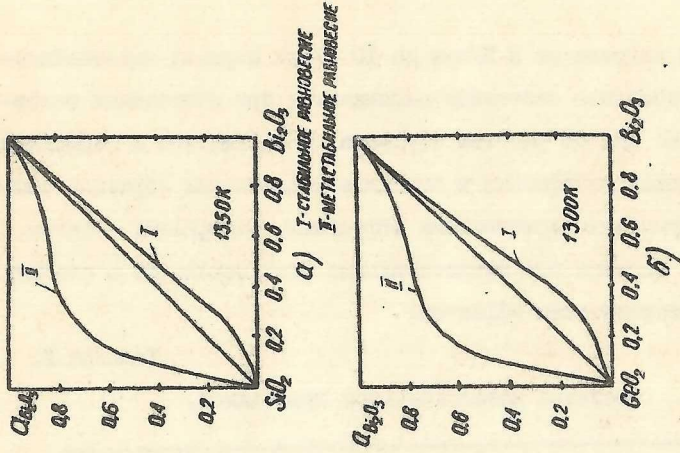


Рис. 8
 Концентрационная зависимость активности Bi_2O_3 в расплаве для систем Bi_2O_3 - SiO_2 (а) и Bi_2O_3 - GeO_2 (б).

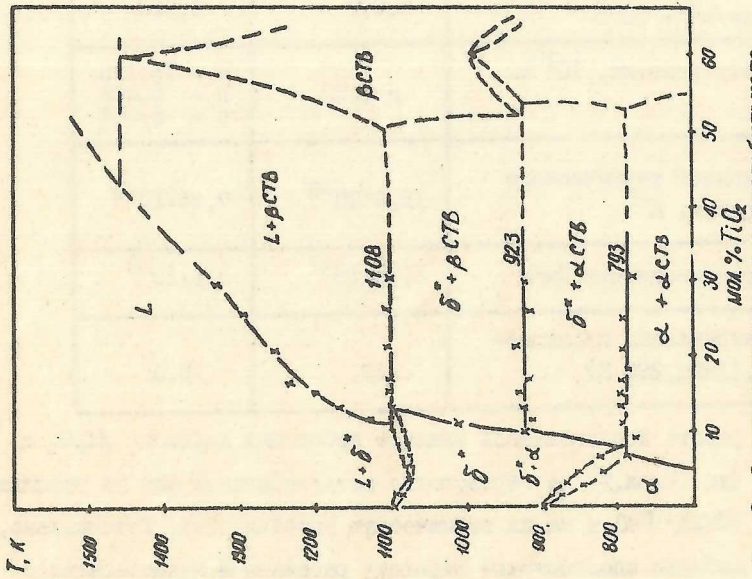


Рис. 9 Фазовая диаграмма метастабильного равновесия системы Bi_2O_3 - TiO_2

При скорости нагрева от 2 К/мин до 10 К/мин переход метастабильных фаз в стабильное состояние наблюдается при постоянных температурах, зависящих от состава образцов. В силикатной и германатной системах переход двухфазных в стабильном состоянии образцов сопровождается двумя экзотермическими эффектами, однофазных - одним. В титанатной системе все метастабильные фазы переходят в стабильные с одним экзотермическим эффектом.

Таблица 2.

Свойства метастабильных кристаллов.

Свойство	Фаза	
	δ^* - твердый раствор (22мол.% GeO_2)	Bi_2SiO_5
Плотность пикнометрическая, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-2}$	8,697	6,902
Параметр решетки, 10^{10}м	$a=5,50$	$a = 15,195$ $b = 5,468$ $c = 5,314$
Коэффициент термического расширения, K^{-1}	$15,6 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-6}$
Электропроводность, См/м	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$
Диэлектрическая проницаемость, (1кГц, 298 К)	122	5,5

В работе исследовалось влияние небольших добавок As_2O_3 и AsPO_4 (до 10мол.%) на образование метастабильных фаз из расплава состава $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ и на их термическую устойчивость. Установлено, что эти добавки способствуют переходу расплава в метастабильное состояние и понижают температуры кристаллизации метастабильных

фаз, не изменяя при этом последовательности их превращений.

Полученные результаты позволили провести выращивание метастабильных фаз из соответствующих метастабильных расплавов. Вытягиванием на платиновую проволочку со скоростью 1-6 мм/час из переохлажденного расплава методом Чохральского были получены крупноблочные кристаллы метастабильного δ^* - твердого раствора, содержащего 22 мол.% V_2O_5 .

Спонтанной кристаллизацией метастабильного расплава в платиновых тиглях были получены кристаллы метастабильного соединения Bi_2SiO_5 - поликристаллические слитки светлосерого цвета с зеленоватым оттенком и хорошо заметной слоистой текстурой. Результаты измерения некоторых физических свойств полученных фаз приведены в таблице 2.

Обсуждение результатов.

Структурные изменения в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

В настоящее время отсутствуют строгие микроскопические теории жидкого состояния и таких его свойств, как вязкость и плотность. Поэтому, рассматривая возможные варианты физической природы структурных изменений в расплаве (под структурой расплава понимается характер взаимного расположения его частиц), мы вынуждены использовать различного рода модельные теории, претендующие на полноту и строгость описания явления.

Наиболее чувствительным к структурным изменениям свойством расплава является его вязкость. Известно, (Мазурин О.В.) что все релаксационные процессы изменения структуры определяются взаимным перемещением тех же частиц расплава, связь между которыми определяет и вязкое течение.

Используя а) уравнение для энергии активации вязкого течения

в форме
$$E_r = 4\sigma r^2 N \quad (1)$$

где r - радиус единицы течения, σ - поверхностное натяжение расплава, N - число Авогадро;

б) уравнение для энергии образования дырки

$$E_A = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{v_{\text{Bi}}/v_{\text{Bi}^{3+}}} \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ - теплота испарения висмута, $v_{\text{Bi}}/v_{\text{Bi}^{3+}}$ - отношение атомного объема висмута к его ионному объему;

в) уравнение для степени ассоциации молекул в жидкости (образцов В.И., Хрусталева А.А.)

$$q = \frac{2Nh}{z} \cdot \frac{\rho}{M} \cdot \exp\left(1 - \frac{T}{z} \cdot \frac{dq}{dT}\right) \quad (3)$$

где N - число Авогадро, h - постоянная Планка, q , ρ , M - вязкость, плотность и молекулярная масса расплава при температуре T ; получили, что наиболее вероятной единицей вязкого течения расплава Bi_2O_3 является ион кислорода - O^{2-} . Изменение положения иона кислорода в структуре расплава приводит, по-видимому, к резкому изменению его свойств при 1198 К и 1233 К. Это может быть связано с уменьшением координационного числа висмута по кислороду при нагревании расплава.

Анализ полученных результатов и данных по кристаллохимии висмут-кислородных соединений позволяет предположить, что после плавления (зона А) структура расплава Bi_2O_3 близка к структуре своей δ -формы (к.ч. висмута по кислороду = 6), переход расплава в зону В сопровождается понижением координационного числа с образованием в расплаве полимерных слоев и цепей из $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и $[\text{BiO}_2]$ элементов соответственно (к.ч.=4). В зоне С расплав имеет газоподобную структуру и содержит, в основном, ионы Bi^{3+} , O^{2-} и нейтральные кластеры Bi_4O_6 .

Известно (Каргин Ю.Ф.), что плавление соединения состава

$\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$ происходит с частичным сохранением структуры ближнего порядка — в расплаве, вероятно, имеются кластеры, состоящие из тетраэдров O_4 , окруженных искаженными октаэдрами BiO_6 (зона А). С повышением температуры висмут-кислородная оболочка такого кластера разрушается, что создает условия для раздельной полимеризации O_4 — тетраэдров и висмут-кислородных элементов (зона В). Переход в зону С сопровождается деполимеризацией и образованием статистической газоподобной структуры. С предлагаемой моделью хорошо согласуются расчеты коэффициента термического расширения (КТР) расплавов по методике О.А.Есина.

Предполагается, что термическое расширение расплавов происходит, в основном, по связи $\text{Bi}-\text{O}$, в значительной степени ионной, и уступающей по прочности связи $\text{O}-\text{O}$. С учетом кулоновского взаимодействия и энергии поляризации иона кислорода несимметричным полем его соседей О.А.Есиным получено выражение

$$\alpha = \frac{0,6 k}{0,32 \cdot \beta \cdot e^2 \cdot n} \cdot \left(\frac{r}{Z} \right)^2 \quad (4)$$

где k — константа Больдмана, r — расстояние $\text{Bi}-\text{O}$, β — поляризуемость иона кислорода, Z — валентность металла, n — число атомов металла в Bi_2O_3 .

Результаты расчетов КТР в сопоставлении с экспериментальными данными приведены в таблице 3. По характеру изменения КТР в разных температурных зонах можно судить о влиянии перестройки структуры на поляризацию связи $\text{Bi}-\text{O}$ в расплаве.

Из таблицы видно, что самые высокие КТР имеют расплавы зоны В. Расчетные значения КТР являются промежуточными между экспериментальными данными для зоны А и В. Предложенная модель связывает увеличение КТР расплавов зоны В при повышении содержания O_2 с ростом полимеризации O_4 и BiO_2 — элементов и их дальнейшей

дифференциацией в расплаве.

Таблица 3.

Расчетные и экспериментальные значения линейного КТР для расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$.

Соединение		$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$	$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$
$\beta_{\text{от}}, \text{м}^3 \cdot 10^{18}$		3,97	4,21	4,23	3,83	5,82
$\alpha_{\text{расч.}}, \text{К}^{-1} \cdot 10^5$		4,046	3,82	3,8	3,83	2,766
$\alpha_{\text{экспер}}, \text{К}^{-1} \cdot 10^5$	зона А	-	-	2,46нагр.	2,5нагр.	2,48нагр.
	зона В	6,94нагр.	6,006нагр.	5,67	5,6нагр.	3,47нагр.
	зона С	2,03	1,58охл.	2,889охл. 3,267охл.	3,02охл.	3,1 охл.
	зона Д	2,34	2,404охл.	-	2,67охл.	2,65охл.

Полимерные структуры, образующиеся в области В весьма устойчивы, поэтому при охлаждении расплава из зоны В сохраняется метастабильное состояние расплава и при кристаллизации образуются метастабильные фазы. В значительной степени этому способствует термическая полимеризация, происходящая при медленном охлаждении расплава. При закалке расплав характеризуется меньшей законченностью процесса полимеризации за счет сохранения структуры высокотемпературной жидкости, что приводит к кристаллизации стабильной фазы.

Степень полимеризации стабильного и метастабильного расплавов можно количественно оценить, зная зависимость активности $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ от мольной доли ZnO в расплаве. Такие данные для исследуемых систем в литературе отсутствуют.

Используя термодинамические уравнения для сильно взаимодействующих систем (Бурьев Б.П.) и экспериментальные данные по фа-

зовым диаграммам стабильных и метастабильных равновесий, при выборе в качестве стандартного состояния чистых жидкостей получили:

- для стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

$$\ln a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \ln x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - \frac{1595,914}{T} \cdot (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^2 - \frac{361,158}{T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^3 \quad (5)$$

- для стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

$$\ln a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \ln x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} - \frac{1471,515}{T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^2 + \frac{1,542}{T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^3 \quad (6)$$

- для метастабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

$$\ln a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \ln x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + \frac{(Q_1 - 2024,6)}{8,314 T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^2 - \frac{487,034}{T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^3 \quad (7)$$

где $Q_1 = 9559 + 12,656 \cdot t(^{\circ}\text{C})$, Дж/моль

- для метастабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

$$\ln a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \ln x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + \frac{(Q_1 - 1347,25)}{8,314 T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^2 + \frac{324,092}{T} (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^3 \quad (8)$$

где $Q_1 = 8684,96 + 11,37 \cdot t(^{\circ}\text{C})$, Дж/моль

Таблица 4.

Значения коэффициента полимеризации расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

Система	k_{11}	
	стабильное равновесие	метастабильное равновесие
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	0,82	8,3
$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	0,90	6,2

На рис. 10 представлена зависимость $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = f(x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})$ для германатной и силикатной систем в стабильном и метастабильном равновесиях. Эти кривые удовлетворительно описываются уравнением

для разветвленных цепей полимерной теории силикатоподобных расплавов (Массон), если принять значения коэффициентов полимеризации k_{11} , приведенные в таблице 4. Полученные значения k_{11} позволяют утверждать, что причиной образования метастабильных фаз является высокая полимеризация метастабильного расплава, превышающая на порядок полимеризацию стабильного расплава.

Высокая устойчивость метастабильной структуры расплава оказывает существенное влияние на качество выращиваемых монокристаллов стабильных соединений. В работе было показано, что при скоростях вытягивания, несколько превышающих обычные, из перегретых расплавов были получены монокристаллы соединений $Bi_{12}SiO_{20}$, $Bi_4Si_3O_{12}$ и $Bi_{12}TiO_{20}$, содержащих включения метастабильных фаз. Можно утверждать, что подобное явление имеет место и при получении монокристаллов других соединений в этих системах — $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$.

Особенности перехода метастабильного расплава в стабильное состояние позволяет связать "ротационную нестабильность роста" монокристаллов — явление их неожиданного отрыва от расплава при увеличении скорости вращения или диаметра монокристалла — с подводом к фронту кристаллизации перегретого метастабильного расплава. Переход этого расплава в стабильное состояние сопровождается большим тепловым эффектом, приводящим к нарушению тепловых условий на фронте кристаллизации и отрыву кристалла от расплава. Для устранения этого явления необходимо избегать перегрева расплава в любой части тигля до температуры, лежащей в зоне В (рис.7,9).

В В О Д Н

1. В системах $\text{Vt}_2\text{O}_5\text{-ZnO}_2$, где Z-Si, Ge, Ti измерены вязкость, плотность и поверхностное натяжение расплавов в широком интервале температур и концентраций ZnO_2 . Обнаружено изменение строения расплава, проявляющееся аномалиями на политемах указанных свойств и приводящее к гистерезису свойств при охлаждении и значительным переохлаждениям при кристаллизации расплава.

2. Исследование концентрационной зависимости температур структурных изменений расплава позволило разделить области полной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии фазовых диаграмм исследованных систем на температурные зоны, различающиеся видом изотерм свойств, характером концентрационных зависимостей энергетических характеристик вязкого течения, коэффициентов объемного расширения, структурами и устойчивостью фаз, кристаллизующихся при охлаждении расплавов от температур, лежащих в разных зонах.

3. Определены условия образования метастабильных фаз: при охлаждении стабильного расплава с низкотемпературной структурой кристаллизуются стабильные фазы, охлаждение метастабильного расплава с высокотемпературной структурой приводит к кристаллизации метастабильных фаз.

4. Методами РФА и ДТА построены фазовые диаграммы метастабильного равновесия исследованных систем. Диаграммы характеризуются широкой областью твердых растворов на основе δ -формы Vt_2O_5 и образованием метастабильных ортосиликата и ортогерманата висмута (Vt_2ZnO_5).

Построены фазовые диаграммы стабильного и метастабильного равновесий валных в практическом отношении разрезов $\text{Vt}_{12}\text{GeO}_{20} - \text{As}_2\text{O}_5$ и $\text{Vt}_{12}\text{GeO}_{20} - \text{AsPO}_4$ в области до 10 мол.% аллюмосодержащего компонента.

5. Исследована термическая устойчивость метастабильных фаз, определены температуры и последовательность их переходов в стабильное состояние.

6. Выращиванием из метастабильных расплавов получены кристаллы метастабильного твердого раствора со структурой δ - Bi_2O_3 , содержащие 22 мол.% GeO_2 , и кристаллы метастабильного соединения Bi_2SiO_8 . Исследованы их некоторые физические свойства.
7. Показано, что при выращивании монокристаллов соединений со структурами типа силленита и эвлитина перегрев расплава выше температуры структурной перестройки приводит к включению в матрицу стабильного соединения метастабильной фазы, значительно снижающей оптическое качество монокристаллов.
8. Предложена модель строения исследованных расплавов, в которой кристаллизация метастабильных фаз связывается с образованием в перегретом расплаве полимерных структур, сохраняющихся в процессе охлаждения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. "Исследование свойств расплавов в системах Bi_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - GeO_2 ". Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по фазово-химическому анализу, Москва, 1976 г.
2. Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М., Косов А.В., Кутвицкий В.А., Нурмев Э.И. "Свойства расплавов в системах Bi_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - GeO_2 ". Изв. АН СССР, Неорган. матер., т.13, № I (1977), стр.135-138.
3. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. "Исследование образования метастабильных фаз в системах Bi_2O_3 - SiO_2 (GeO_2)". Изв. АН СССР, Неорган. матер., т.14, № II (1978), стр.2024-2028.
4. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. "Модель строения расплавов в системах Bi_2O_3 - SO_2 (где $\text{S}=\text{Si}, \text{Ge}$)". Изв. АН СССР, Неорган. матер., т.14, № II (1978), стр.2029-2031.

НИИ ПОТСО АНН СССР Т-07953 от 29.04.80. Зах.65 Тпр. 100 экз.