

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЖАЛАЛАДИНОВ ФИЦИЛЬ ФАТУЛЛАХ ОГЛЫ

УДК 541.661.681.887-31

ФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

$\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-ZnO-ЭO}_2$ И $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ЭO}_2$.

ГДЕ Э - Si, Ge

специальность 02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 1984 г.

Сороголю
Владимир
с соавт. конструктор
потенциально
15 марта 1984 г.

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

Научные руководители:

- профессор, доктор химических наук П. Ф. Рзаев
- кандидат химических наук В. М. Скориков.

Официальные оппоненты:

- заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор химических наук, профессор И. Н. Лепешков
- кандидат химических наук В. Н. Батог.

Ведущая организация:

- Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

Автореферат резослан " _____ " _____ 1984 г.

Защита состоится "28" марта 1984 г. в 10⁰⁰ на заседании Специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: П17071, Москва, Ленинский проспект, 31.

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

Ученый секретарь Специализированного совета, кандидат химических наук

И. Ф. Аленикова И. Ф. Аленикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Важное место среди материалов современной электроники занимают соединения, образующиеся в системах $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-}\text{ЭO}_2$ ($\text{Э} - \text{Si}, \text{Ge}$). Силикат и германат висмута ($\text{Vi}_{12}\text{ЭO}_{20}$) с кристаллической структурой силленита (КСС) – фотопроводники со значительными пьезо- и электрооптическим эффектами – используются в пьезотехнике, акусто- и оптоэлектронике. Ортосиликат и ортогерманат висмута ($\text{Vi}_4\text{Э}_3\text{O}_{12}$) с кристаллической структурой эвлитина (КСЭ) перспективны как рабочие элементы лазеров и широко используются в качестве сцинтилляционных материалов в системах регистрации излучений высоких энергий. Германат висмута $\text{Vi}_2\text{Ga}_3\text{O}_9$ с кристаллической структурой бенитоита (КСБ) обладает люминесцентными свойствами и может найти применение как матрица рабочих элементов твердотельных лазеров. Каждая из вышечисленных областей применения этих соединений предъявляет определенные требования к оптическим и электрическим свойствам их монокристаллов. Направленное изменение этих свойств можно реализовать в твердых растворах силиката и германата висмута с другими оксидами элементов II-VII групп, и, в частности, оксидами цинка и галлия. Так как вопрос изоморфных замещений в соединениях типа силленита мало изучен, то очевидно, что для обоснованного выбора условий выращивания легированных монокристаллов с КСС, КСЭ и КСБ необходимо иметь сведения о характере фазовых равновесий в тройных системах, образованных Vi_2O_3 , ЭO_2 и оксидами легирующих элементов ZnO и Ga_2O_3 .

Наряду с этим научный и практический интерес представляют стекла, образующиеся в этих системах. Они имеют высокие значения показателя преломления, твердости, диэлектрической проницаемости и используются в дозиметрических и специальных оптических устройствах.

Цель работы. Установить характер изоморфных замещений и пределы взаимной растворимости фаз со структурой силленита на основании экспериментального изучения фазовых взаимодействий в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Fe}_2(\text{Ga}_2)\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$; выращивание монокристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов со структурой силленита, получение стекол в этих системах и исследование их основных физико-химических свойств.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- уточнить составы и характер плавления стабильных фаз типа силленита и изучить особенности метастабильного фазообразования в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$;
- выявить условия образования фаз со структурой бенитоита в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ЭO}_2$ (Э - Si, Ge);
- определить пределы взаимной растворимости фаз со структурой силленита в тройных системах, исследовать возможность легирования этих фаз оксидами галлия и цинка;
- подобрать оптимальные условия выращивания монокристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов со структурой силленита в этих системах;
- установить границы областей стеклообразования в тройных оксидных системах, получить стекла и исследовать их основные физико-химические свойства.

Научная новизна. Впервые изучены фазовые равновесия в тройных оксидных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-ЭO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ЭO}_2$ (Э - Si, Ge), а также взаимодействие фаз типа силленита в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, определены поля кристаллизации индивидуальных фаз. Установлены области гомогенности соединений со структурой силленита в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Построены диаграммы метастабильного состояния этих систем и проведен анализ влияния образования метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений со структурой силленита в этих системах. Определены условия образования неограниченных и ограниченных твердых растворов в тройных системах между соединениями типа силленита при кристаллизации из расплава. Показано, что полная взаимная растворимость наблюдается между $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ *, а $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$ с $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ *, $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ и $\text{Bi}_{25}\text{Ga}(\text{Fe})\text{O}_{40}$ с $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ - образуют ограниченные твердые растворы с асимметрией предела растворимости в сторону соединений с меньшим параметром элементарной ячейки. Предложен механизм образования твердых растворов при легировании силиката и германата висмута оксидами цинка и галлия, согласно которому Ga^{3+} замещает как Bi^{3+} в октаэдрах, так и Si^{4+} (Ge^{4+}) в тетраэдрах, проявляя при этом акцепторные свойства; Zn^{2+} преимущественно замещает Bi^{3+} в октаэдрических узлах. Впервые в указанных системах определены границы областей стеклообразования, получены стекла, исследованы условия их кристаллизации и некоторые физико-химические свойства.

Практическая ценность. Результаты экспериментального исследования диаграмм состояния являются физико-химической основой выращивания легированных монокристаллов, а также могут быть использованы для получения кристаллов оксидов цинка и галлия из раствора в расплаве оксида висмута. Отработана лабораторная методика выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$, легированных ZnO и Ga_2O_3 , даны рекомендации, на основании которых получены в промышленных условиях монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, легированные оксидом галлия, высокого оптического качества. Изучены

* Формулы записаны с учетом вхождения Bi^{5+} в тетраэдрические позиции КСС.

изменения плотности, параметра элементарной ячейки, оптического поглощения, спектров кругового дихроизма легированных кристаллов от концентрации вводимых оксидов. Методом ЛРСА определены состав и распределение дефектов в монокристаллах. Получены монокристаллы $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ и $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ из расплава; показано, что висмутит цинка со структурой типа силленита обладает прозрачностью в более широкой области спектра и меньшими коэффициентами поглощения в ближней ИК-области, по сравнению с $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Получены стекла в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Si(Ge)O}_2\text{-ZnO(Ga}_2\text{O}_3)$ с высокими значениями плотности, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, прозрачные от 0,5 до 5,0 мкм, которые могут быть использованы в волоконной оптике.

На защиту выносятся:

- новые результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в двойных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в стабильном и метастабильном состояниях, а также равновесных фазовых соотношений в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\Theta\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-}\Theta\text{O}_2$ (Θ - Si, Ge);
- характер взаимодействия и пределы взаимной растворимости фаз со структурой силленита в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\Theta\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-}\Theta\text{O}_2$, а также в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\Theta_2\text{O}_3$ (Θ - Ga, Fe) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- условия выращивания монокристаллов индивидуальных фаз и твердых растворов со структурой силленита в указанных системах;
- результаты экспериментального определения границ областей стеклообразования в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\Theta\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-}\Theta\text{O}_2$ (Θ - Si, Ge), а также некоторые оптические, электрофизические и другие свойства стекол в этих системах.

Апробация раб. гл. Основные результаты работы были представлены на I Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Звенигород,

1980), на УШ Всесоюзной конференции по термическому анализу (Куйбышев, 1982), на Всесоюзном совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Ленинград, 1982), на секции симпозиума "Материалы электронной техники", проходившего в рамках Ш Всесоюзной конференции "Тройные полупроводники и их применение" (Кишинев, 1983), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (Москва, 1980, 1983).

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ — статей в журналах и тезисов в материалах конференций.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 148 наименований работ советских и зарубежных авторов. Работа изложена на 194 страницах машинописного текста, включая 83 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы содержит сведения о полиморфизме оксида висмута и фазовых равновесиях с его участием в двойных и тройных системах. Рассмотрены некоторые вопросы кристаллохимии и изоморфизма соединений с КСС. Приведены имеющиеся в литературе сведения о стеклообразовании в системах, содержащих оксид висмута и оксиды цинка, галлия, германия и кремния.

Исходные вещества и условия синтеза. Для приготовления образцов и получения монокристаллов и стекол использовали реактивы особой чистоты. Перед приготовлением образцов исходные оксиды прокаливали до постоянной массы. Смеси соответствующего состава подвергали высокотемпературному отжигу. Первоначальная температура отжига смесей, как правило, не превышала 790°C. Твердофазный синтез осуществляли в течение нескольких суток, ступенчато повышая температуру. Полноту синтеза контролировали дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) анализами. Высокотемпературную обра-

ботку порошков и расплавов выполняли на воздухе в платиновых тиглях.

Методы исследования. ДТА проводили на дериватографе со скоростью нагревания 1-5 град/мин, для РФА использовали дифрактометр "Гейгерблекс". Параметр элементарной ячейки рассчитывали по положению дифракционных максимумов, полученных в больших углах с использованием кремния в качестве внутреннего эталона. Точность измерения составляла $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Количественно содержание висмута, цинка и галлия в выращенных монокристаллах определяли комплексометрически (комплексом III) и оксихинолиновым методом. Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) выполняли на микроанализаторе МЗ-46. Плотность монокристаллов и стекол определяли пикнометрическим методом в четыреххлористом углероде. Электрофизические свойства стекол измеряли на плоскопараллельных образцах правильной формы двухэлектродным методом с использованием тераомметра Е6-13.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. В стабильном равновесии подтверждено образование одного инконгруэнтно плавящегося при 755°C соединения с КСС состава $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ (γ), имеющего область гомогенности от 4 до 6,2 мол.% ZnO. Метастабильные фазы в этой системе кристаллизуются при охлаждении расплава, перегретого на $100\text{-}150^\circ\text{C}$ относительно температуры ликвидуса, со скоростями, не превышающими 2 град/мин. В метастабильном равновесии в этой системе наблюдается взаимодействие эвтектического типа (рис. 1а). Оно характеризуется более низкими температурами ликвидуса, образованием широкой области ограниченных твердых растворов на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также отсутствием фазы с КСС.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в состоянии стабильного равновесия установлена область гомогенности от 3,8 до 4,5 мол.% Ga_2O_3 у инконгру-

энтно плавящегося при 810°C соединения $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ (γ) со структурой силленита (рис.1б). Метастабильное равновесие в этой системе реализуется в условиях, аналогичных для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. В метастабильном состоянии данной системы, кроме широкой области твердых растворов на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, образуется промежуточная фаза предполагаемого состава $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ (η) с неустановленной кристаллической структурой. Фаза с КСС в метастабильном равновесии участия не принимает.

При выращивании монокристаллов висмутитов цинка и галлия с КСС необходимо учитывать влияние метастабильного фазообразования. В общем случае метастабильный расплав (L_M) при охлаждении может претерпевать два типа превращений в соответствии со схемами:



По схеме (1) перестройка структуры метастабильного расплава (L_M) в стабильное состояние ($L_{\text{ст.}}$) происходит в жидкой фазе и не оказывает существенного влияния на процесс выращивания монокристалла стабильного соединения ($S_{\text{ст.}}$). По схеме (2) значительный экзотермический эффект при переходе метастабильной кристаллической фазы (S_M) в стабильную ($S_{\text{ст.}}$) изменит тепловые условия на фронте кристаллизации. Кроме того, в выращиваемом монокристалле ($S_{\text{стаб.}}$) будут наблюдаться включения Bi_2O_3 , поскольку составы кристаллизующихся стабильной и метастабильной фаз, как видно из рис.1а, не совпадают. Из расплава, кристаллизующегося по схеме 1, образуются кристаллы, обогащенные оксидом цинка из-за наличия области гомогенности фазы с КСС. Так как в полученных нами монокристаллах силленита обнаружены включения ZnO (табл.1), можно предположить, что подобранный режим выращивания обеспечивает условия кристаллизации метастабильного расплава по первой схеме. Подобный анализ путей

Таблица I.

Условия выращивания и свойства монокристаллов соединений со структурой силленита

№ п/п	Состав монокристалла	Концентрация в исход. расплаве, мол. %		Включения	Плотность, г/см ³	Метод ячейки, Å	Ориентация заправки	Скорость вращения, град/мин	Скорость вытяжки, мм/час	Размер, мм	
		ZnO	Ga ₂ O ₃							φ	l
1	Bi ₃₈ ZnO ₆₀	II-I4, 3		ZnO, Pt	10,238	10,203	[110]	30-50	0,5-3	10	25
2	Bi ₂₅ GaO ₄₀	8-10		Pt, Bi ₇₀ Ga ₃₂ Pt ₂ O ₁₅₅	10,273	10,178	[110]	35-55	0,3-2,5	10	20
3	Bi ₁₂ SiO ₂₀	I, 0		-	9,125	10,104	[110]	10-20	I-2	15	25
		2, 0		ZnO, Pt	9,120	10,106	[100]	10-20	I-2	12	30
4	Pi ₁₂ GeO ₂₀	I, 0		-	9,21	10,150	[110]	10-15	I-2	10	25
		2, 0		ZnO, Pt	9,20	10,152	[100]	10-15	I-2	10	30
5	Bi ₁₂ SiO ₂₀	I, 0		-	9,13	10,108	[110]	10-12	I-2,5	10	35
		I, 4		Pt, Ga ₂ O ₃	9,125	10,110	[100]	10-12	I-1,5	10	30
6	Bi ₁₂ GeO ₂₀	I, 0		-	9,16	10,154	[110]	10-12	I-2	10	25
		I, 5		Pt, Ga ₂ O ₃	9,13	10,156	[100]	10-12	I-1,5	10	3

кристаллизации метастабильного расплава был выполнен также для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис.16).

Синтез соединений со структурой бенитоита. Германат висмута с КСБ был получен твердофазным синтезом, кристаллизацией расплава стехиометрического состава, а также кристаллизацией стекла. В случае твердофазного синтеза фаза с КСБ образуется при температуре выше 900°C и отжиге в течение 5 сут. Получение соединения $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ спонтанной кристаллизацией расплава стехиометрического состава возможно при низких скоростях охлаждения кристаллизацией метастабильных фаз, а при высоких скоростях охлаждения - образованием стекла, которое при повторном нагревании в интервале $600\text{-}650^\circ\text{C}$ в течение 6 сут. кристаллизуется с образованием бенитоита.

Фаза с КСБ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ твердофазным синтезом при $950\text{-}1050^\circ\text{C}$ в течении 10 сут., а также кристаллизацией расплава не получена.

Фазовые равновесия в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\text{ЭO}_2$ (Э - Si, Ge) аналогичны. Методом исключения сечений установлена квазибинарность разрезов: $\text{Bi}_{12}\text{ЭO}_{20}\text{-ZnO}$, $\text{Bi}_4\text{Э}_3\text{O}_{12}\text{-Zn}_2\text{ЭO}_4$, $\text{Bi}_{12}\text{ЭO}_{20}\text{-Zn}_2\text{ЭO}_4$, которые делят каждую тройную систему на несколько частных систем (рис.2). Все квазибинарные разрезы представлены фазовыми диаграммами эвтектического типа.

По кривым нагревания образцов, фигуративные точки которых лежат внутри треугольников, а также по пересечению проекций конодов эвтектическими и эвтектическими линиями определены параметры четырехфазных инвариантных равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ (табл.2). По данным ДТА силикат и германат висмута при эвтектических температурах (845°C и 885°C соответственно) могут растворить до 8 мол. % ZnO . При комнатной температуре количество растворенного оксида цинка уменьшается до 2 мол. %.



Рис.2. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$.

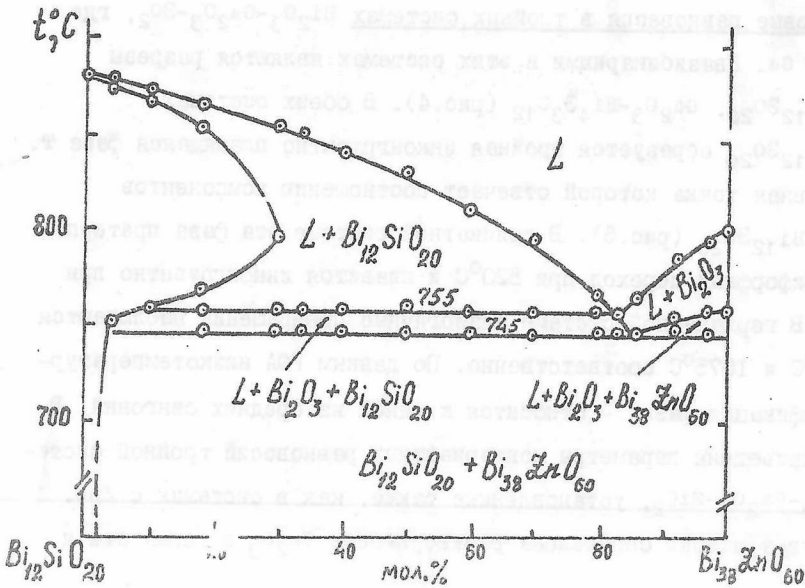
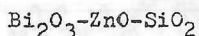


Рис.3. Политермический разрез $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{-Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$.

Таблица 2.

Параметры четырехфазных невариантных равновесий в системе



Невариантные точки	Температура, °C	Состав, мол. %			Равновесие
		ZnO	Bi ₂ O ₃	SiO ₂	
E ₁	737	12	85	3	L = ZnO + Bi ₃₈ ZnO ₆₀ + Bi ₁₂ SiO ₂₀
E ₂	815	23	60	17	L = ZnO + Bi ₁₂ SiO ₂₀ + Zn ₂ SiO ₄
E ₃	820	14	56	30	L = Zn ₂ SiO ₄ + Bi ₁₂ SiO ₂₀ + Bi ₄ Si ₃ O ₁₂
E ₄	923	17	19	64	L = Zn ₂ SiO ₄ + Bi ₄ Si ₃ O ₁₂ + SiO ₂
P	745	8	90	2	L + Bi ₂ O ₃ = Bi ₃₈ ZnO ₆₀ + Bi ₁₂ SiO ₂₀

Изучение взаимодействия Bi₁₂SiO₂₀-Bi₃₈ZnO₆₀ позволило выявить их ограниченную растворимость друг в друге. Причем при высокой температуре наблюдается ретроградная растворимость висмутита цинка в германате и силикате висмута (рис.3), при комнатной температуре растворимость висмутита цинка не превышает 3 мол. %.

Газовые равновесия в тройных системах Bi₂O₃-Ga₂O₃-ЭО₂, где Э - Si и Ge. Квазибинарными в этих системах являются разрезы Ga₂O₃-Bi₁₂ЭО₂₀, Ga₂O₃-Bi₄Э₃O₁₂ (рис.4). В обеих системах Ga₂O₃-Bi₁₂ЭО₂₀ образуется тройная инконгруэнтно плавящаяся фаза T, фигуративная точка которой отвечает соотношению компонентов 12Ga₂O₃·Bi₁₂ЭО₂₀ (рис.5). В силикатной системе эта фаза претерпевает полиморфный переход при 820°C и плавится инконгруэнтно при 1065°C. В германатной системе аналогичные превращения наблюдаются при 825°C и 1075°C соответственно. По данным РФА низкотемпературная модификация фазы T относится к одной из средних сингоний. В табл.3 приведены параметры невариантных равновесий тройной системы Bi₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂, установленные также, как в системах с ZnO. Рентгенографически определена растворимость Ga₂O₃ в германате и

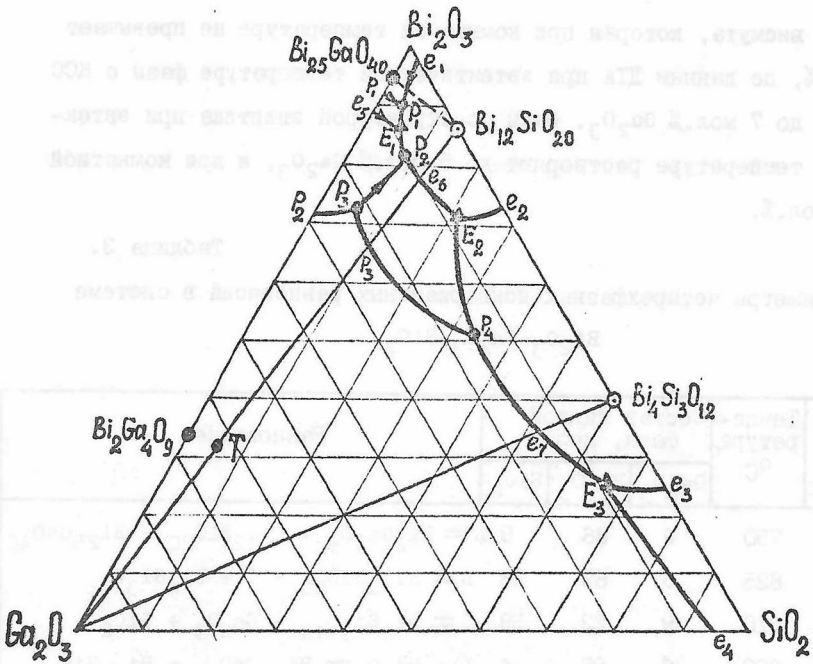


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

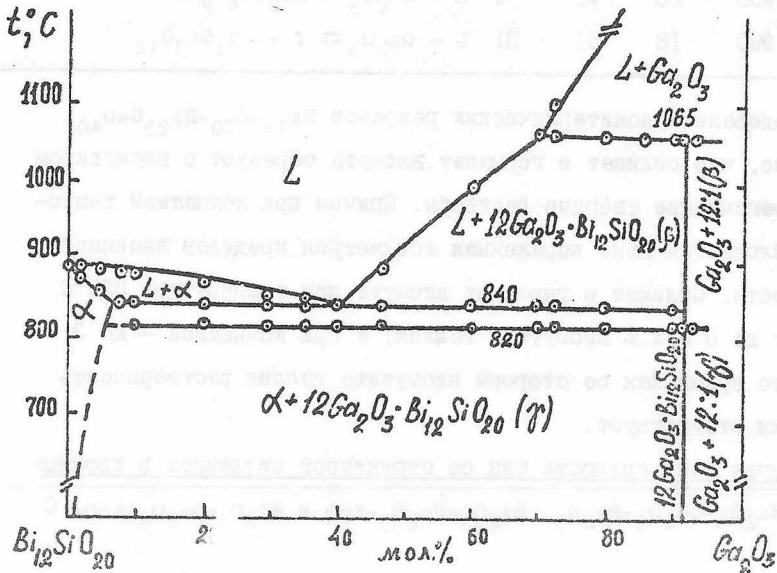
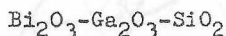


Рис. 5. Диаграмма состояний квазибинарной системы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

силикате висмута, которая при комнатной температуре не превышает 1,5 мол.%, по данным ДТА при эвтектической температуре фазы с КСС содержат до 7 мол.% Ga_2O_3 . Фазы со структурой эвлитина при эвтектической температуре растворяют до 5 мол.% Ga_2O_3 , а при комнатной — до 1 мол.%.

Таблица 3.

Параметры четырехфазных инвариантных равновесий в системе



Инвариантные точки.	Температура, °C	Состав жидкой фазы, мол.%			Равновесие
		Ga_2O_3	Bi_2O_3	SiO_2	
E_1	750	9	86	5	$L \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$
E_2	825	8	69	23	$L \rightleftharpoons \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + T + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$
E_3	910	9	22	69	$L \rightleftharpoons \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
P_1	800	6	90	4	$L + \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40} + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
P_2	865	10	82	8	$L + T \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
P_3	930	23	71	6	$L + \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9 + T$
P_4	990	18	51	31	$L + \text{Ga}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons T + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Исследованием политермических разрезов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{-Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ установлено, что силикат и германат висмута образуют с висмутитом галлия ограниченные твердые растворы. Причем при комнатной температуре наблюдается явно выраженная асимметрия пределов взаимной растворимости. Силикат и германат висмута при температуре 820°C растворяют до 8 мол.% висмутита галлия, а при комнатной — до 3 мол.%, в то время как со стороны висмутита галлия растворимость практически отсутствует.

Взаимная растворимость фаз со структурой силленита в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. С

помощью ДТА, РФА, а также по изменению параметров элементарной ячейки установили, что $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ с $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ образуют непрерывный ряд твердых растворов, а в системах $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}\text{-Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}\text{-Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ наблюдается ограниченная взаимная растворимость. Причем, для последних двух систем характерна асимметрия предела растворимости - висмутит цинка лучше растворяется в висмутитах железа и галлия.

Стеклообразование в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-}\Sigma\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-}\Sigma\text{O}_2$ изучали закалкой расплава на воздухе или в воде. Границы областей стеклообразования (рис.6) в системах с Ga_2O_3 шире, чем в системах с ZnO , что связано с большим участием иона галлия в образовании трехмерной сетки стекла, вследствие возможности и тетра-, и октаэдрической координации Ga^{3+} . Были получены силикатные и германатные стекла различного состава и цвета, измерены их некоторые физико-химические свойства. Эти стекла характеризуются высокими значениями плотности (5,2-7,5 г/см³), показателя преломления (2,0-2,4), диэлектрической проницаемости (20-50), микротвердости ($300\text{-}700 \cdot 10^7$ Н/м²), прозрачны в интервале от 0,5 до 5,0 мкм, а величина $\text{tg } \delta$ при 25°C изменяется от 0,0058 до 0,099.

Обсуждение результатов посвящено анализу особенностей взаимной растворимости фаз с КСС в исследованных системах и выявлению условий образования неограниченных твердых растворов. Показано, что в соответствии с принципами построения поверхности ликвидуса тройных систем, отсутствие общего поля кристаллизации фаз с КСС указывает на их ограниченную взаимную растворимость. Главное влияние на вид поверхности ликвидуса фазовой диаграммы тройной системы в области, богатой полуторным оксидом висмута, оказывает характер плавления фаз с КСС, образующихся в двойных системах. По характеру взаимодействия с Bi_2O_3 фазы со структурой силленита разделены на три типа:

I - соединяя, взаимодействующие по эвтектической реакции;

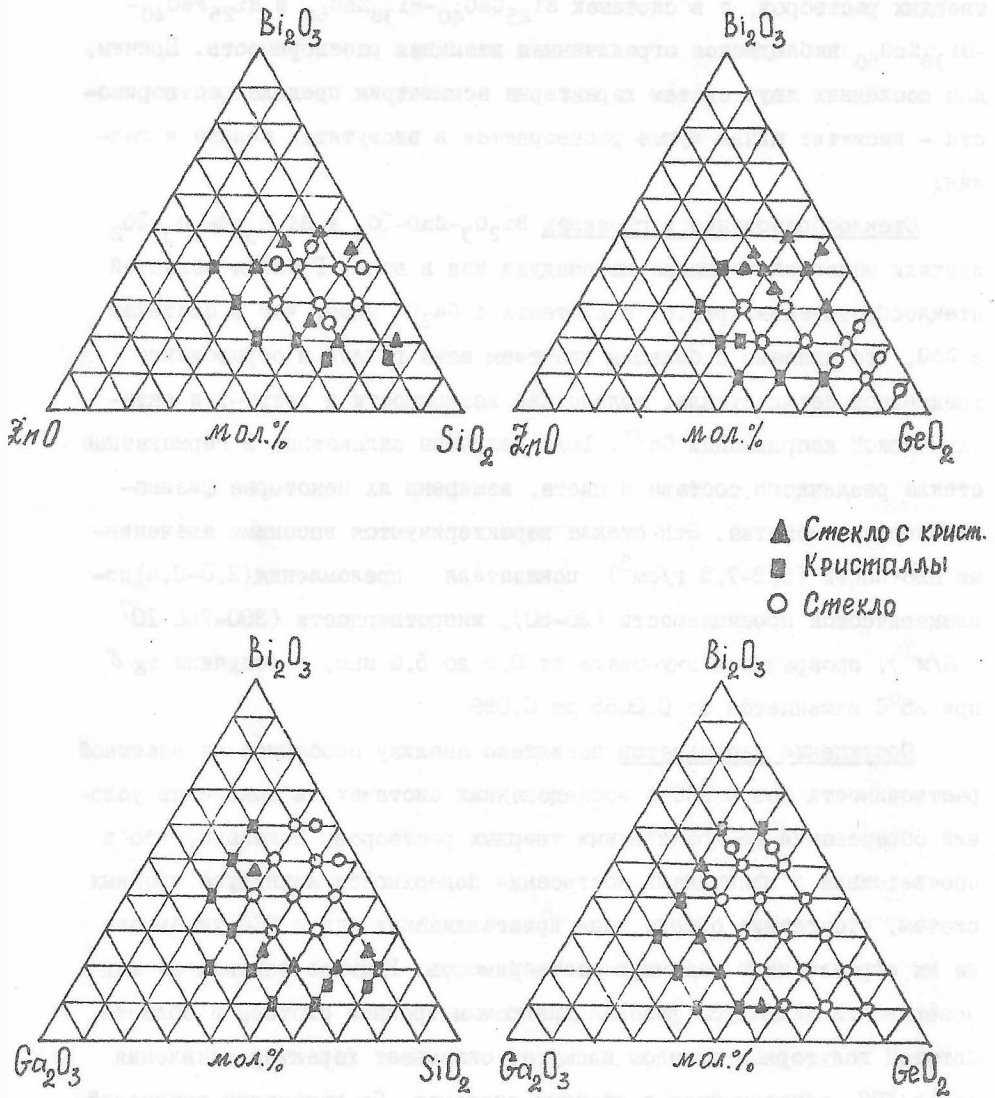


Рис.6. Области стеклообразования в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (Э - Si и Ge).

- II — соединения, взаимодействующие по перитектической реакции;
 III — соединения, взаимодействующие в твердой фазе по перитектоидной реакции.

Сопоставляя поверхности ликвидуса фазовых диаграмм тройных систем с участием фаз с КСС указанных типов, установили следующее:

- I) неограниченные твердые растворы отсутствуют в тройных системах, где Vi_2O_3 участвует в квазибинарном равновесии с промежуточной фазой, не лежащей на прилегающих сторонах;
 2) общее поле кристаллизации может быть образовано только фазами с КСС, имеющими одинаковый характер плавления — либо только конгруэнтный, либо только инконгруэнтный.

Отмечено, что возможность образования общего поля кристаллизации является необходимым, но не достаточным условием неограниченной растворимости фаз с КСС. На примере систем $Vi_2O_3-Ga_2O_3-Fe_2O_3$, $Vi_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$, $Vi_2O_3-Ga_2O_3-ZnO$ показано, что для фаз с одинаковым характером плавления при гетеровалентном замещении катионов характерна ограниченная растворимость, а условием совершенного изоморфизма является близость эффективных зарядов замещающихся катионов.

Экспериментально установлена асимметрия пределов ограниченной взаимной растворимости соединений типа силленита, которая подчиняется известному правилу полярности изоморфизма.

Методом Чохральского получены монокристаллы $Vi_{25}GaO_{40}$, $Vi_{38}ZnO_{60}$ и монокристаллы $Vi_{12}SiO_{20}$, $Vi_{12}GeO_{20}$, легированные оксидами цинка и галлия. Локальным рентгеноспектральным анализом изучены состав и распределение включений, возникающих в кристаллах вследствие нестабильности условий роста и при легировании выше границ предельной растворимости (табл. I). Определены параметры элементарной ячейки, плотность, измерены спектры поглощения и кругового дихроизма твердых растворов. Полученные результаты, с учетом

данных по фотопроводимости, позволяют заключить, что при легировании галлием происходит замещение как Bi^{3+} в октаэдрических позициях, так и $\text{Si}(\text{Ge})$ в тетраэдрических узлах, а при легировании оксидом цинка преимущественно замещается Bi^{3+} . Сняты ИК-спектры поглощения монокристаллов $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$, которые интерпретированы в рамках процессов двухфононных переходов. Установлено, что висмутит цинка с КСС имеет более широкую область прозрачности и меньший коэффициент поглощения, чем силикат и германат висмута в ближней ИК-области.

В В О Д Ы

I. Впервые проведено физико-химическое исследование фазовых равновесий в тройных системах: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, где $\text{Э} - \text{Si, Ge}$. Построены фазовые диаграммы десяти квазибинарных разрезов $\text{ZnO-Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{ZnO-Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{-Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{-Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_4\text{Si}_3(\text{Ge}_3)\text{O}_{12}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$. Изучены и построены четыре политермических разреза: $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}\text{-Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$, $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}\text{-Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$. Уточнены фазовые диаграммы бинарных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в области 100-90 мол.% Bi_2O_3 . $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ имеет при комнатной температуре область гомогенности от 4,0 до 6,2 мол.% ZnO , а $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{40}$ - от 3,8 до 4,5 мол.% Ga_2O_3 . Эти соединения плавятся инконгруэнтно при 755 и 810°C соответственно.

Построены проекции поверхности ликвидуса систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на треугольник состава.

Получены ранее неизвестные соединения $12\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $12\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, плавящиеся инконгруэнтно при 1065 и 1075°C и имеющие обратимый полиморфный переход при 820 и 825°C соответственно.

Установлено, что растворимость ZnO в $Bi_{12}Si(Ge)O_{20}$ составляет около 2 мол.%, а растворимость Ga_2O_3 в этих же соединениях не превышает 1,5 мол.% при комнатных температурах.

2. Изучена взаимная растворимость фаз со структурой типа силленита в системах $Bi_2O_3-Ga_2O_3-Fe_2O_3$, $Bi_2O_3-Ga_2O_3-ZnO$, $Bi_2O_3-Fe_2O_3-ZnO$, $Bi_2O_3-ZnO-SiO_2(GeO_2)$ и $Bi_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2(GeO_2)$. Установлена неограниченная взаимная растворимость в политермическом разрезе $Bi_{25}GaO_{40}-Bi_{25}FeO_{40}$. В сечениях $Bi_{12}Si(Ge)O_{20}-Bi_{38}ZnO_{60}$, $Bi_{12}Si(Ge)O_{20}-Bi_{25}GaO_{40}$, $Bi_{38}ZnO_{60}-Bi_{25}GaO_{40}$ и $Bi_{38}ZnO_{60}-Bi_{25}FeO_{40}$ образуются ограниченные твердые растворы.
3. Рассмотрены физико-химические условия образования неограниченных твердых растворов между фазами со структурой силленита в тройных системах, содержащих Bi_2O_3 . Показано, что наличие общего поля кристаллизации является необходимым условием образования непрерывных твердых растворов в указанных системах. Это условие реализуется только между фазами, имеющими одинаковый характер плавления и тип взаимодействия с оксидом висмута. При этом для гетеровалентных замещений катионов характерна ограниченная растворимость между соединениями со структурой силленита, а при изовалентном замещении имеет место их неограниченная взаимная растворимость.
4. Построены метастабильные фазовые диаграммы бинарных систем Bi_2O_3-ZnO и $Bi_2O_3-Ga_2O_3$ в интервале 100-70 мол.% Bi_2O_3 . Эти диаграммы имеют широкие области твердых растворов на основе Bi_2O_3 и характеризуются отсутствием фаз со структурой типа силленита. Методом Чохральского выращены монокристаллы висмутитов цинка и галлия, проанализированы условия их кристаллизации с учетом метастабильного фаз образования.

5. Установлены границы областей стеклообразования в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2(\text{GeO}_2)$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(\text{GeO}_2)$. Для некоторых составов стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ измерены плотность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, оптическая прозрачность и микротвердость. Благодаря высоким значениям коэффициентов преломления и оптической прозрачности эти стекла могут найти применение в волоконной оптике.
6. Подобраны оптимальные условия выращивания и получены монокристаллы твердых растворов силиката и германата висмута с различной концентрацией оксидов цинка и галлия. Измерены изменения параметра элементарной ячейки и плотности указанных твердых растворов в зависимости от состава. Методом локального рентгено-спектрального анализа определены состав и распределение включений в монокристаллах, измерены оптическое поглощение и спектры кругового дихроизма.
- На основании экспериментальных данных предложена схема образования твердых растворов оксидов цинка и галлия в силикате и германате висмута, согласно которой при легировании оксидом галлия происходит замещение как в тетраэдрических (Si^{4+}), так и в октаэдрических (Bi^{3+}) позициях структуры, а при легировании оксидом цинка преимущественно замещаются атомы висмута в октаэдрических узлах.
7. Полученные экспериментальные данные использованы при выращивании монокристаллов твердых растворов силиката и германата висмута с оксидами галлия и цинка в промышленных условиях. Методом Чохральского выращены монокристаллы указанных твердых растворов высокого оптического качества, что позволяет использовать их в пространственно-временных модуляторах света в более широком диапазоне электромагнитных колебаний, чем силикат и германат висмута.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Скориков В.М., Рза-заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалалудинов Ф.Ф.
Исследование взаимодействия $24\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ с $\text{Vb}_{12}\text{O}_{20}$. - Ж.неорг. химии, 1980, т.25, № 10, с.2871-2872.
2. Скориков В.М., Рза-заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалалудинов Ф.Ф.
Фазовые равновесия в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Vb}_2\text{O}_3\text{-Э}_2\text{O}_3$ (где Э - Si и Ge). - Ж.неорг.химии, 1981, т.26, № 4, с.1070-1074.
3. Скориков В.М., Рза-заде П.Ф., Каргин Ю.Ф., Джалалудинов Ф.Ф.
Фазовые равновесия в системах $\text{ZnO-Vb}_2\text{O}_3\text{-Э}_2\text{O}_3$ (где Э - Si и Ge). - Ж.неорг.химии, 1981, т.26, № 7, с.1904-1908.
4. Рза-заде П.Ф., Джалалудинов Ф.Ф. Соединения с пьезоэлектрическими свойствами в тройных системах из оксидов галлия(цинка), висмута(III) и кремния(германия). - В кн.: Тез.докл. I Всес.конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. Звенигород, 1980.
5. Скориков В.М., Заргарова М.И., Каргин Ю.Ф., Джалалудинов Ф.Ф.
Изучение метастабильных равновесий в системах $\text{ZnO-Vb}_2\text{O}_3$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Vb}_2\text{O}_3$. - В кн.: Тез.докл. УШ Всес.конф. по термическому анализу. Куйбышев, 1982.
6. Скориков В.М., Жереб В.П., Джалалудинов Ф.Ф., Жереб Л.А. Изоморфизм фаз с кристаллической структурой силленита. - В кн.: Тез.докл. Всес. совещания "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов". Л.: Наука, 1982.

Скориков

Т-03364 от 10/II-84 г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага финская.
Ротапринт. Объем 1,5 п.л. Тираж 120 экз. Заказ № 15.

Ротапринт НИИХ СО АНН СССР. Лялин пер., Д. За.