

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 661.887.27:536.717

ИССЛЕДОВАНИЕ БОГАТОЙ TeO_2 ОБЛАСТИ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Bi_2O_3 – TeO_2

Исследование бинарной системы Bi_2O_3 – TeO_2 представляет практический интерес для создания новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов, сочетающих легкоплавкость и широкий интервал изменения ТКЛР. Однако сведения о диаграмме состояния системы Bi_2O_3 – TeO_2 весьма ограничены, а данные противоречивы. Так, авторами [1] и [2] построены диаграммы состояния данной системы, в которых выявлены пять бинарных соединений: $\text{Bi}_{10}\text{Te}_2\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_{16}\text{Te}_5\text{O}_{34}$, Bi_2TeO_5 – $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. В богатой TeO_2 области составов 78–92 мол.% TeO_2 не совсем понятен, на наш взгляд, характер плавления соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и, исходя из этого, построенные данные участки диаграмм. В одном случае, по данным [1], оно имеет конгруэнтное плавление при 662°C и находится между двумя эвтектиками, в другом случае — оно имеет инконгруэнтный характер плавления с т. пл. 645°C [2]. В связи с этим нами была предпринята попытка ревизии как всей диаграммы, так и, в частности, области, содержащей 75–100 мол.% TeO_2 . Для исследований были использованы «ос.ч.» TeO_2 и Bi_2O_3 .

Благодаря использованию метода сверхбыстрого охлаждения расплава нами впервые удалось выявить область стеклообразования в богатой TeO_2 области составов бинарной системы Bi_2O_3 – TeO_2 . Расплавы данной области составов обладают повышенной кристаллизационной способностью, поэтому не образуют стекол при традиционных методах стеклообразования. Для увеличения скорости охлаждения расплавов, кристаллизующихся при медленном охлаждении, расплавы стекол закалялись между двумя быстро вращающимися металлическими вальцами с получением прозрачных стекловидных плёнок [3,4]. Согласно [4], сверхбыстрое охлаждение расплава происходит исключительно за счет теплопроводности и резкой, мгновенной закалки расплавов от темпера-

туры варки до комнатной. Таким образом, регулируя в каждом конкретном случае температуру варки, скорость вращения валцов и зазор между ними, нашей группе удалось впервые синтезировать стекла во многих "экзотических" титанатных, висмутатных др. системах [5-7]. На сконструированной нами установке достигается скорость охлаждения расплавов от 10^2 до 10^4 К/с и формируются стеклообразные плёнки толщиной от 30 мкм. Масса валцов рассчитана таким образом, чтобы исключить их нагрев при формировании плёнки стекла из 50 г расплава с температурой 1600°C. Варки стекол проводились в тиглях из кварцевого стекла при 800-1000°C в электрических печах, в атмосфере воздуха. Образцы для исследований были получены также твердофазным синтезом из исходных оксидов. Идентификацию продуктов, образующихся при кристаллизации и в результате твердофазного синтеза стекол, проводили дифференциально-термическим (дериватограф "Q-1500", скорость нагрева 10°C/мин) и рентгенофазовым ("ДРОН-4", Си -анод) анализами. На основе данных ДТА и РФА была построена новая версия участка диаграммы состояния бинарной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, содержащей 75-100 мол.% TeO_2 (рис.1).

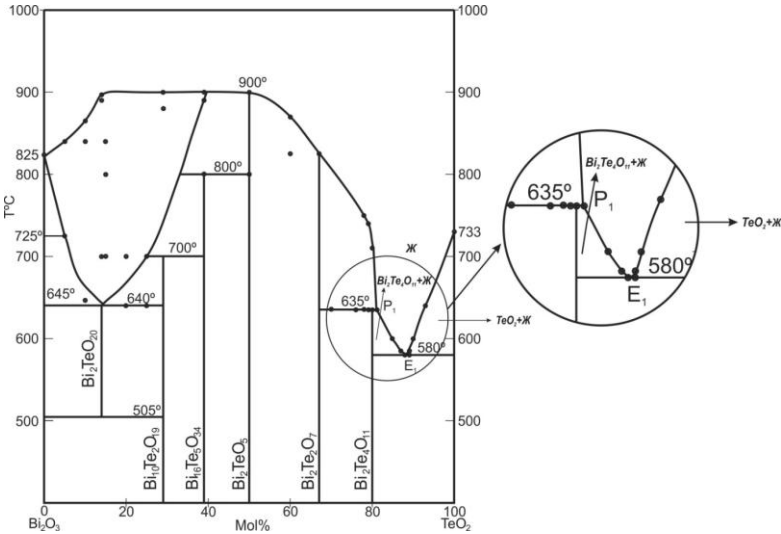


Рис. 1. Корректированная версия участка диаграммы состояния бинарной системы TeO_2 и Bi_2O_3 , содержащей 75-100 мол. % TeO_2 .

Нами подтверждены данные авторов [1,2] о существовании эвтектики E_1 (87 мол.% TeO_2) между $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и TeO_2 с температурой плавления $580 \pm 5^\circ\text{C}$ (рис. 1). Для дальнейшего построения диаграммы нами был исследован характер плавления соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. На кривой ДТА стекла состава 80 мол. % TeO_2 — 20 мол.% Bi_2O_3 , соответствующего соединению $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, наблюдаются четко выраженный экзоэффект с максимумом при 420°C и два эндоэффекта с минимумами при 635 и 720°C

(рис.2А). Продуктом кристаллизации при 420°С стеклопорошка состава $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ является соединение $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ с параметрами: $d(\text{\AA})/I$ (3.29/100, 3.17/37, 3.13/47) PDF карта 01-081-1330 [8], плавящееся при $635 \pm 5^\circ\text{C}$, что совпадает с данными [1,2]. Второй эндотермический эффект на кривой ДТА в интервале 680-765°С с температурным минимумом при 720°С связан с растворением в расплаве TeO_2 , выделяющегося во время инконгруэнтного плавления $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (рис. 2А). Инконгруэнтный характер плавления способствует образованию перитектики P_1 (81 мол.% TeO_2) с т.пл. $635 \pm 5^\circ\text{C}$ между $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и эвтектикой E_1 (87 мол.% TeO_2) (рис. 1).

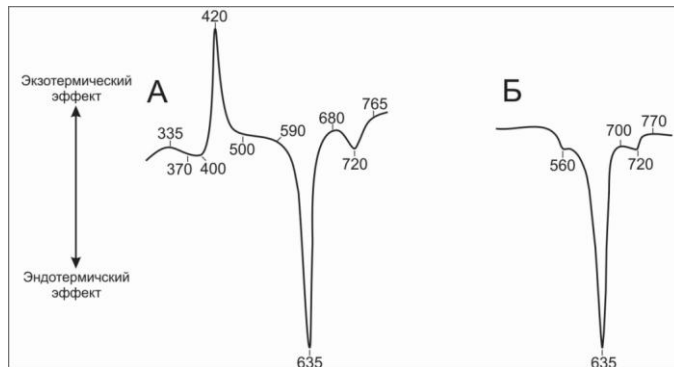


Рис. 2. Кривые ДТА порошков соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, полученных в виде стекла (А) и твердофазовым синтезом (Б).

Известно, что кристаллический $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ существует в двух модификациях: моноклинной и кубической [2]. На кривой ДТА соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, полученного твердофазным синтезом (рис. 2Б), наблюдаются три эндотермических эффекта при 560 , 635 и 720°С. Последние два эффекта совпадают с таковыми на кривой ДТА стеклообразного образца (рис. 2А) и связаны с инконгруэнтным характером плавления $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. А эндотермический эффект при 560°С связан с фазовым переходом моноклинной модификации $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ в кубическую (рис. 2Б).

Bi_2O_3 - TeO_2 ԲԻՆԱՐ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎԻՃԱԿԻ ԴԻԱԳՐԱՄԻ ԹԵԱԼՈՒՐՈՎ ՀԱՐՈՒՄՏ ՀԱՏՎԱԾԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Bi_2O_3 - TeO_2 համակարգը ուսումնասիրվել է հալույթների գերսառեցմամբ ստացված ապակիների և պնդաֆազ ռեակցիաներով սինթեզված միացությունների զեֆերենցիալ ջերմային և ռենտգենաֆազային անալիզներով: Արդյունքում կառուցվել է Bi_2O_3 - TeO_2 համակարգի վիճակի դիագրամի նոր տարբերակ: Հաստատվել է $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -ի և TeO_2 -ի միջակայքում E_1 (87 մոլ.% TeO_2) էվտեկտիկ բաղադրության առկայությունը 580°C հալման ջերմաստիճանով և $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ միացության ինկոնգրուենտ հալմամբ պայմանավորված P_1 (81 մոլ.% TeO_2) պերիտեկտիկ բաղադրության առկայությունը $635 \pm 5^\circ\text{C}$ հալման ջերմաստիճանով:

Ուսումնասիրվել է նաև $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ միացության հալման վարքագիծը:

STUDY OF THE TELLURITE-RICH COMPOSITION RANGE IN THE Bi_2O_3 - TeO_2 SYSTEM

A. A. GHAZARYAN

Institute of Electronic Materials
119, Arshakunyats Str., Yerevan, 0007, Armenia
Tel: (374-10)445417, E-mail: alxas88@mail.com
Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
10, Argutyan Str., District 2, Yerevan, 0051, Armenia

The TeO_2 and Bi_2O_3 based glasses and glass ceramics are widely used for various technical needs. However, information about the phase diagram of the Bi_2O_3 - TeO_2 system is limited, and the existing data are inconsistent. According to Demina L.A. with co-authors the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ compound has a congruent melting at 662°C and forms two eutectics with neighbors. In another case, according to the Schmidt P. with co-authors, it melts incongruently at 645°C without indication of Liquidus temperature. It was the motivation for the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ melting behavior investigation and the binary Bi_2O_3 - TeO_2 system phase diagram correction in the TeO_2 rich area of compositions. As initial materials the glass and solid state sintered samples were used for these purposes. The differential thermal and X-ray analyses were used for glassy and crystallized products identification. The exothermic effect with maximum at 420°C and two endothermal effects with minimum at 635°C and 720°C are clearly observed on the DTA curve of the 80 TeO_2 -20 Bi_2O_3 (mol.%) glass composition corresponding to the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ compound. The product of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ glass powder crystallization at 420°C is the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ compound with melting point of $635 \pm 5^\circ\text{C}$. The second endothermic effect on the DTA curve in the range of temperature 680 - 765°C with minimum at 720°C , is associated with dissolution of TeO_2 in the melt, formed as result of the $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ incongruent melting. The existence of eutectic E_1 (87 mol.% TeO_2) between $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ and TeO_2 with a melting point of $580 \pm 5^\circ\text{C}$ has been confirmed. Incongruent melting promotes the peritectic P_1 (81 mol.% TeO_2) formation between $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ and eutectic E_1 (87 mol.% TeO_2) with a melting point of $635 \pm 5^\circ\text{C}$. Three endothermic effects at 560°C , 635°C and 720°C have been observed on the DTA curve of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ compound, obtained by solid state synthesis. Last two endoeffects are the same as on DTA curve of glass sample, and associated with incongruent melting of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. An endothermic effect at 560°C is connected with phase transition from monoclinic modification of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ to the cubic.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Демина Л.А., Долгих В.А., Поповкин Б.А., Новоселова А.В. // ДАН СССР, 1979, т. 244, №1, с.94.
- [2] Schmidt P., Oppermann H. // Z.anorg.allg.Chem., 1997, v.623, p. 174.
- [3] Гамаюнов К.В., Осико В.В., Татаринцев В.М. // ДАН СССР, 1984, т.277, №6, с.1426.
- [4] Гамаюнов К.В., Осико В.В., Татаринцев В.М. // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.912.
- [5] Hovhannisyan R.M., Alexanyan H.A., Hovhannisyan M.R., Petrosyan B.V., Harutyunyan V.A. / in: Ferroelectrics-Physical Effects, InTech publishing, Croatia, 2011, p.49.

- [6] *Hovhannisyan M.R.* / in: *Advances in Ferroelectrics*, InTech publishing, Croatia, 2013, p.127.
- [7] *Barseghyan A.H., Hovhannisyan R.M., Petrosyan B.V., Alexanyan H.A., Toroyan V.P.* // *Phys. Chem Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2013 , v.54, №5, p. 199.
- [8] International Center for Diffraction Data(ICDD), PDF-2 release 2008, Version 2.0804, Pennsylvania, USA.

Институт электронных материалов

А. А. КАЗАРЯН

Армения, 0007, Ереван, пр. Аршакуняц, 119

Тел: (374-10)445417, E-mail: alxas88@mail.com

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна

НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д. 10

Поступило 28 IX 2015