

УДК 548.33

ХИМИЯ

А. Н. СОКОЛОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Т. В. ОСТАПЕНКО

# ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 25 VII 1973)

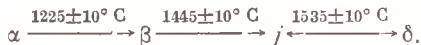
Изученные в работах школы Н. А. Торопова диортосиликаты иттрия и скандия применяются для получения катодолюминофоров, активированных окислами редкоземельных элементов (<sup>1, 2</sup>). Наряду с этим, изучение фазовых равновесий в системе  $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$  интересно для выяснения структурной связи природных минералов таленита и тортвейтита (<sup>3, 4</sup>).

До настоящего времени в литературе нет единого мнения о полиморфизме диортосиликата иттрия. Варшау и Рой (<sup>5</sup>) указывают две модификации диортосиликата иттрия — низкотемпературную, существующую до температуры 1240° С, и высокотемпературную, изоструктурную диортосиликату скандия.

Лазарев (<sup>6</sup>) при изучении температурной устойчивости пяти структурных типов диортосиликатов редкоземельных элементов отмечает диморфность диортосиликата иттрия  $Y_2Si_2O_7$ , однако, в отличие от Варшау, указывает, что при этом высокотемпературная модификация не изоструктурна диортосиликату скандия  $Sc_2Si_2O_7$ , а подобна диортосиликатам редкоземельных элементов большего ионного радиуса. Полиморфное превращение низкотемпературной тортвейтитоподобной модификации в высокотемпературную происходит в области более высоких температур (1500—1600°), чем это указывалось Варшау и Роем. В дополнение упомянутым модификациям Соколов, Торопов и Гребенщиков стабилизировали закалкой образцов, расплавленных в микропечи, высокотемпературную модификацию  $\alpha'$ - $Y_2Si_2O_7$ , изоструктурную диортосиликату скандия — тортвейтиту. Полиморфизм и плавление диортосиликата происходит по схеме (<sup>7</sup>):



По Ито (<sup>8</sup>) полиморфизм диортосиликата иттрия более сложен:



Диортосиликат скандия  $Sc_2Si_2O_7$  полиморфных превращений не имеет (<sup>9</sup>).

Для синтеза диортосиликата и промежуточных составов системы  $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$  использовали окись иттрия с содержанием 99,99% основного вещества, окись скандия с содержанием 99,5% основного вещества и кремнезем люминофорной очистки.

При проведении синтезов порошки тщательно перетирали в коллоидном растворе кремневой кислоты, полученном по методике, рекомендованной Борисенко и Николаевой (<sup>10</sup>), в результате чего, шихта, наряду с аморфным кремнеземом, содержала 5% кремнезема в виде золя, что повысило полноту синтеза конечных соединений. Из смесей, приготовленных таким образом, прессовали таблетки ( $p=1500 \text{ кг/см}^2$ ), которые обжигались в электропечи с силитовыми нагревателями при температуре 1350—1450°.

Однородные продукты были получены в результате трех последовательных обжигов, промежуточных перетираний и приготовления таблеток. Общее время изотермической выдержки при синтезе составило не менее 20 час.

Для всех составов выполнялись закалочные опыты и отжиги в микропечи конструкции Галахова в аргоне, в платиновой электропечи на воздухе, а также проводили высокотемпературный рентгенографический и дифференциально-термический анализы (д.т.а.), сняли и.к. спектры и выполнили кристаллооптический анализ.

Анализ продуктов синтеза, полученных при температуре  $1350^\circ$ , охлажденных вместе с печью и закаленных от указанной температуры, свидетельствует, что в исследованном ряду образуются непрерывные твердые растворы со структурой  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  — тортвейтита, что подтверждается монотонным изменением показателей светопреломления (табл. 1), смещением дифракционных максимумов рентгенограмм составов системы и суперпозиций полос поглощения и.к. спектров изоморфных смесей при их смещении относительно полос крайних членов ряда.

Непрерывный ряд твердых растворов аналогичной кристаллической структуры получен при температуре  $1600^\circ$ .

При температуре выше  $1370^\circ$  область твердых растворов со структурой тортвейтита уменьшается за счет появления двух дополнительных областей, примыкающих к диортосиликату иттрия:  $\alpha$ -твердого раствора и смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов. Это можно проследить при рассмотрении рентгенограмм системы (рис. 1, 2–10).

При температуре  $1530 \pm 30^\circ$   $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  переходит в новую модификацию, изоструктурную тортвейтиту, что многократно фиксировалось высокотемпературной рентгенографией (рис. 1, 1).

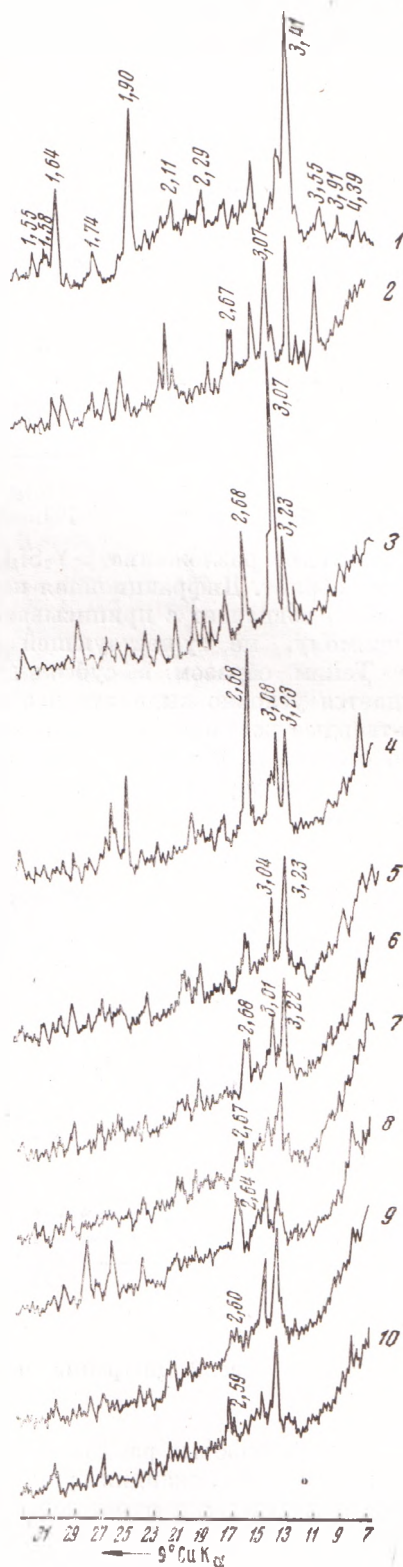
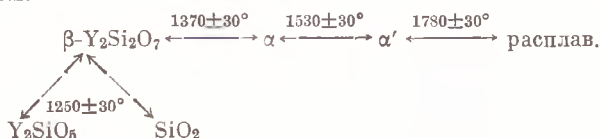


Рис. 1. Рентгенограммы составов системы  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . 1 —  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , съемка при температуре  $\sim 1550^\circ \text{C}$ , образцы 2–10 получены закалкой от температуры  $1550^\circ \text{C}$ : 2 —  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 3 —  $\text{Y}_{1,9}\text{Sc}_{0,1}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 4 —  $\text{Y}_{1,8}\text{Sc}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 5 —  $\text{Y}_{1,7}\text{Sc}_{0,3}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 6 —  $\text{Y}_{1,6}\text{Sc}_{0,4}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 7 —  $\text{Y}_{1,5}\text{Sc}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 8 —  $\text{Y}_{1,4}\text{Sc}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 9 —  $\text{Y}_{1,3}\text{Sc}_{0,7}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 10 —  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Таким образом, термическое поведение  $Y_2Si_2O_7$  можно представить следующей схемой:



С целью уточнения фазового состава низкотемпературной области были проведены обжиги образцов системы при температурах  $1250 \pm 20^\circ$  и  $1190 \pm 20^\circ$  с общей длительностью до 60 час. Анализ показал, что при указанных температурах в области, примыкающей к диортосиликату иттрия,

Таблица 1

Показатели светопреломления твердых растворов системы  $Y_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$

	$\alpha\text{-}Y_2Si_2O_7$	$\beta\text{-}Y_2Si_2O_7$	$Y_{1,6}Sc_{0,4}Si_2O_7$	$Y_{1,2}Sc_{0,8}Si_2O_7$	$Y_{0,8}Sc_{1,2}Si_2O_7$	$Y_{0,4}Sc_{1,6}Si_2O_7$	$Sc_2Si_2O_7$
$n_g$	1,754	1,750	1,767	1,773	1,783	1,794	1,804
$n_p$	1,737	1,721	1,729	1,733	1,742	1,749	1,754

происходит разложение  $\beta\text{-}Y_2Si_2O_7$  на оксиортосиликат иттрия  $Y_2SiO_5$  и кристобалит. Дифракционная картина после длительного обжига образцов  $Y_2Si_2O_7$  совпадает с приписываемой Ито для низкотемпературной, но, по-видимому, не существующей  $\alpha$ -модификацией диортосиликата иттрия.

Таким образом, в субсолидусной области системы  $Y_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$  удается условно выделить две области гомогенности, обозначенные  $\alpha'$ - и  $\beta$ -твердые растворы, а в области более низких температур — дополнительно области  $\alpha$ ,  $\alpha' + \alpha$  и  $\alpha + \beta$ -твердых растворов (рис. 2). Следует указать, что  $\alpha'$ - и  $\beta$ -формы твердых растворов имеют общий структурный тип тортвейтита.

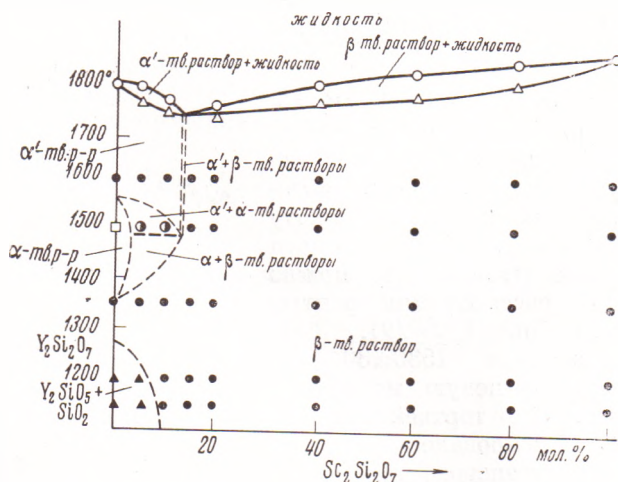


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $Y_2Si_2O_7 - Sc_2Si_2O_7$

Анализ фазовых равновесий в изученной системе показывает, что трехвалентные ионы скандия существенно влияют на тип кристаллизации изоморфных смесей и определяют устойчивость кристаллических фаз даже при незначительных концентрациях в системе. Аналогичное влияние на кристаллизацию  $Y_2Si_2O_7$ , по-видимому, окажут и другие близкие по размерам скандию катионы, например, индия, лютеция и других, что откры-

вает возможность стабилизировать  $\beta$ - и  $\alpha'$ -структуру твердых растворов. Последнее представляет особый интерес для получения твердых растворов люминофоров с заданной кристаллической структурой, активированных редкоземельными элементами более крупных катионов, чем иттрий: церием, тербием, празеодимом, европием и т. д., так как введение последних, как известно <sup>(11)</sup>, стабилизирует  $\alpha$ -модификацию, характерную для силикатов редкоземельных элементов крупных ионных радиусов с более слабой люминесценцией.

В заключение авторы благодарят В. С. Руденко за высокотемпературные исследования.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Всесоюзный институт огнеупоров  
Ленинград

Поступило  
16 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Морозова, Т. Я. Румянцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, т. 1072 (1969).  
<sup>2</sup> И. А. Бондарь, А. А. Колпакова и др., Изв. АН СССР, сер. физ., т. 33, 1057 (1969).  
<sup>3</sup> A. Gomes de Mesquita, A. Bril, Materials. Res. Bull. 4, № 9, 643 (1969). <sup>4</sup> Г. А. Сударенко, И. Т. Александрова, Сборн. Геология месторождений редких элементов, в. 26, Редкоземельные силикаты, М., 1966, стр. 90. I. Warshaw, R. Roy, Progress in the Sci., and Technol of Rare Earths, v. I, 1964, p. 203. <sup>5</sup> А. Н. Лазарев, В кн. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, «Наука», 1971, стр. 199. <sup>7</sup> А. Н. Соколов, Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенчиков, ДАН, т. 185, № 1, 107 (1969). <sup>8</sup> Jun Ito, Harold Gohnson, Am. Mineralogist, v. 53, 11–12, 1940 (1968). <sup>9</sup> Н. А. Торопов, В. А. Васильева, Кристаллография, т. 6, № 16, 968 (1961). <sup>10</sup> А. И. Борисенко, Л. В. Николаева, Тонкослойные стекломалеваые и стеклокерамические покрытия, «Наука», 1970, стр. 9. <sup>11</sup> P. D. Snannon, C. T. Prewitt, J. Solid State Chem., v. 2, 199 (1970).