

УДК 546.656/641:548.33

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. А. ТИХОНОВ, К. Ю. МЕРЕЖИНСКИЙ, А. К. КУЗНЕЦОВ
**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3 - Pr_2O_3$
И ИХ МОРФОТРОПИЯ**

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 3 III 1975)

Диаграмма состояния системы $Y_2O_3 - Pr_2O_3$ не изучена. Имеются только некоторые данные о наличии в ней твердых растворов (¹).

Целью настоящего исследования было изучение субсолидусной части диаграммы состояния системы $Y_2O_3 - Pr_2O_3$ в области температур 1250—1800°С. Смеси окислов * в заданных соотношениях перемешивали, прессовали в виде таблеток и обжигали при температуре 1750° в вакууме (10^{-1} мм рт.ст.) с выдержкой 3 часа. Затем полученные образцы выдерживали при температурах 1250, 1500 и 1800° в вакууме (10^{-3} мм рт.ст.) в течение 10,5 и 2 час. соответственно и закачивали.

С помощью рентгенофазового анализа образцов, проведенного по методу порошков на дифрактометре ДРОН-1 с использованием медного излучения $Cu K_\alpha$ и никелевого фильтра, определены образовавшиеся фазы, вычислены параметры кристаллических решеток, объемы единиц состава M_2O_3 ($V_{e.c.}$), а также рентгенографическая плотность (табл. 1).

На основании полученных данных, нами построена диаграмма фазовых соотношений системы $Y_2O_3 - Pr_2O_3$ в области температур 1250—1800°. Из рис. 1 видно, что в системе существует широкая область С-твердых растворов на основе окиси иттрия, обладающих кубической объемноцентрированной структурой типа Tl_2O_3 или Mn_2O_3 (^{2, 4}). Далее, с увеличением содержания Pr_2O_3 , наблюдается широкое поле твердых растворов с кристаллической решеткой моноклинной сингонии типа В-структуры окислов р.з.э. (⁵). Это поле отделено от С-поля довольно широкой двухфазной областью. С помощью электронного микроанализатора было показано, что фазы С и В в любой точке двухфазной области отличаются не только структурой, но и концентрацией компонентов.

При высоких содержаниях Pr_2O_3 наблюдается узкая область твердых растворов гексагональной структуры А-типа окислов р.з.э. (⁶), примыкающая к полтораокиси празеодима и отделенная от В-поля двухфазной областью.

Наблюдаемое изменение структурных типов твердых растворов с составом находится в очень хорошей корреляции с представлениями о полиморфизме и морфотропии полуторных окислов редкоземельных элементов, где определяющей характеристикой устойчивости той или иной структуры является величина кристаллохимического ионного радиуса р.з.э. (^{2, 7}). Полученные нами данные еще раз подтверждают справедливость этих представлений не только в случае индивидуальных окислов р.з.э., но и для их твердых растворов.

С другой стороны, полученные результаты подчеркивают кристаллохимическую близость окиси иттрия и окислов р.з.э.

Важнейшей кристаллохимической характеристикой для сравнения структур разной симметрии является объем единицы состава, связанной с

* Исходные реактивы: окись иттрия марки Y-I, содержащая Y_2O_3 99,9%, окись празеодима марки PrI, содержащая Pr_6O_{11} 99,87%.

Таблица 1

Рентгеноструктурная характеристика фаз, наблюдаемых в системе $Y_2O_3-Pr_2O_3$
(образцы закалены от $1500^\circ C$ в вакууме)

Состав Pr_2O_3 , мол. %	Тип структуры	Параметры эл. ячейки, Å	Объем эл. ячейки, Å ³	Число единиц состава в эл. ячейке	Объем единичного состава $V_{e.c.}$, Å ³	Плотность рентгеногр. * ρ , г/см ³	Средний ионный радиус R_{ep} , Å**
0	C	$a=10,605\pm 0,001$	1192,70	16	74,54	5,02	0,854
5	C	$a=10,631\pm 0,001$	1201,50	16	75,09	5,11	0,900
10	C	$a=10,655\pm 0,001$	1209,65	16	75,60	5,19	0,906
15	C	$a=10,685\pm 0,001$	1219,90	16	76,24	5,26	0,912
25	C	$a=10,699\pm 0,001$	1224,70	16	76,54	5,46	0,924
30	C	$a=10,742\pm 0,002$	1239,70	16	77,48	5,51	0,930
	C	$a=10,776\pm 0,003$	1251,33	16	78,21	5,68*	
40	B	$a=14,23\pm 0,02$ $b=3,59\pm 0,01$ $c=8,83\pm 0,02$ $\beta=100,6\pm 0,2^\circ$	442,85	6	73,81	6,02*	0,942
50	B	$a=14,23\pm 0,02$ $b=3,60\pm 0,01$ $c=8,83\pm 0,02$ $\beta=100,7\pm 0,02^\circ$	443,90	6	73,98	6,23	0,954
60	B	$a=14,25\pm 0,02$ $b=3,61\pm 0,01$ $c=8,85\pm 0,02$ $\beta=100,8\pm 0,02^\circ$	446,92	6	74,49	6,42	0,965
75	B	$a=14,33\pm 0,02$ $b=3,66\pm 0,01$ $c=8,93\pm 0,02$ $\beta=100,6\pm 0,02^\circ$	460,25	6	76,71	6,58	0,983
80	B	$a=14,34\pm 0,02$ $b=3,67\pm 0,01$ $c=8,94\pm 0,02$ $\beta=100,4\pm 0,02^\circ$	462,15	6	77,02	6,66	0,989
	B	$a=14,36\pm 0,02$ $b=3,68\pm 0,01$ $c=8,99\pm 0,02$ $\beta=100,5\pm 0,02^\circ$	466,75	6	78,79	6,82*	
90	A	$a=3,85\pm 0,01$ $c=5,93\pm 0,01$ $C=1,55$	76,41	1	76,41	6,94*	1,001
100	A	$a=3,86\pm 0,01$ $c=6,02\pm 0,01$ $C=1,56$	77,48	1	77,48	7,07	1,013

* Рентгенографическая плотность рассчитывалась по исходному составу образца.

** Ионные кристаллические радиусы Y^{3+} и Pr^{3+} даны по (2,3).

плотностью упаковки ионов в кристаллической решетке. На рис. 2 приведена зависимость $V_{e.c.}$ твердых растворов в системе $Y_2O_3-Pr_2O_3$ от состава. В гомогенных областях диаграммы эта зависимость близка к линейной, что свидетельствует об изоморфной замещимости ионов Y^{3+} и Pr^{3+} . С другой стороны, при переходе от одного типа структуры к другому наблюдаются скачки $V_{e.c.}$. Например, при переходе от структуры С-типа к структуре В-типа происходит скачкообразное уменьшение $V_{e.c.}$ от 78 до 73 Å³, т. е. почти на 7 %.

Приведенная в табл. 1 зависимость рентгенографической плотности твердых растворов от их состава и среднего ионного радиуса катионов в сравнении с данными по плотности индивидуальных оксидов р.з.э., обладающих апалогичной величиной ионного радиуса катионов, показывает, что значения плотностей расходятся тем больше, чем выше содержание окиси иттрия. Это объясняется малой величиной атомного веса иттрия по сравнению с редкоземельными элементами.

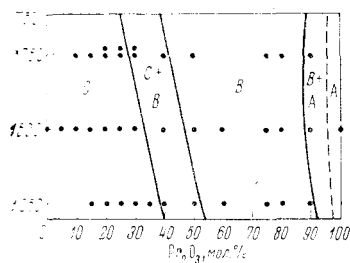


Рис. 1

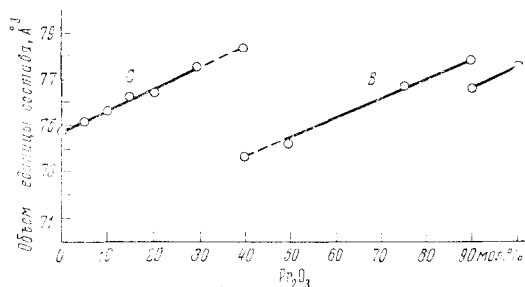


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма фазовых соотношений системы $Y_2O_3-Pr_2O_3$. С — кубическая объемноцентрированная структура типа Tl_2O_3 , В — моноклинная структура окислов редкоземельных элементов, А — гексагональная структура окислов р.з.э

Рис. 2. Зависимость единицы состава M_2O_3 ($V_{c.c}$) на формулу $Y_{2-y}Pr_{3-y}O_3$ в системе $Y_2O_3-Pr_2O_3$ (образцы закалены от $1500^\circ C$)

С другой стороны, этот факт представляет практический интерес, так как можно получать на основе твердых растворов кристаллохимические аналоги окислов р.з.э., обладающие значительно меньшей плотностью, чем сами окислы. Например, аналоги В-форм окиси европия и окиси гадолиния легче, чем Eu_2O_3 и Gd_2O_3 в 1,25 и 1,5 раза соответственно. Для более тяжелых р.з.э. эта разница еще более возрастает.

Проведенная нами экстраполяция параметра кубических твердых растворов С-структуры в системе $Y_2O_3-Pr_2O_3$ на чистую окись празеодима дает значение параметра кубической формы Pr_2O_3 $a=11,40$ Å. Согласно работе (8), кубическая объемноцентрированная форма Pr_2O_3 имеет параметр, равный 11,14 Å.

В работах (9, 10) были получены В-формы всех редкоземельных окислов от самария до лютеция при температуре $1000^\circ C$ и давлении 25–40 кбар. В-модификация чистой окиси иттрия, по-видимому, еще не получена. Линейная экстраполяция параметров элементарной ячейки исследованных нами твердых растворов В-структуры в системе $Y_2O_3-Pr_2O_3$ на чистую окись иттрия дает для В-формы Y_2O_3 следующие значения: $a=14,08$, $b=3,47$ и $c=8,67$ Å, $\beta=100,6^\circ$. В-модификация Y_2O_3 , так же как и окислов тяжелых р.з.э., может быть получена, вероятно, только при давлении в несколько десятков килобар.

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
3 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. McCullough, J. D. Britton, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 20, 5225 (1952).
- ² D. H. Templeton, C. H. Dauben, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 5237 (1954).
- ³ G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Ions in Crystals, N. Y., 1969.
- ⁴ A. Fert, Bull. Soc. Franc. mineral. et crystallogr., v. 85, 3, 267 (1962).
- ⁵ D. T. Cromer, J. Phys. Chem., v. 61, 6, 753 (1957).
- ⁶ H. Müller-Buschbaum, H. G. Schnetzing, Zs. anorg. u. allgem. Chem., v. 340, 5/6, 232 (1965).
- ⁷ В. Б. Глушкова, Полиморфизм окислов редкоземельных элементов, Л., «Наука», 1967.
- ⁸ L. Eyring, N. C. Baenziger, J. Appl. Phys., v. 33, 1, 428 (1962).
- ⁹ H. R. Hockstra, K. A. Gingerich, Science, v. 146, 1463 (1964).
- ¹⁰ H. R. Hockstra, K. A. Gingerich, Inorg. Chem., v. 5, 754 (1966).