

Л. Г. ЩЕРБАКОВА, А. Н. ЛОБАЧЕВ, В. А. КУЗНЕЦОВ,
В. Б. ГЛУШКОВА, Г. Е. СУХАНОВА

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 (TiO_2)
И ОКИСЛОВ Р.З.Э., ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ
МЕТОДОМ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 VII 1975)

В связи с увеличивающимся интересом к керамическим материалам на основе двуокисей подгруппы титана (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) легированных окислами р.з.э., возрос интерес к получению монокристаллов этих соединений и изучению их физико-химических свойств.

Нами был использован гидротермальный метод, ранее разработанный для выращивания монокристаллов двуокисей титана и циркония ⁽¹⁾. Проведено исследование по выяснению условий синтеза гидротермальным методом монокристаллов кубических твердых растворов на основе двуокиси циркония, легированных окислами редкоземельных элементов (Nd, Sm, Dy, Yb), а также титанатов и цирконатов р.з.э. Представляло интерес также изучить физико-химические свойства полученных монокристаллов и пределы их существования.

Монокристаллы соединения на основе двуокиси титана и двуокиси циркония с окислами р.з.э. ранее указанным методом не получались ⁽²⁻⁴⁾.

В качестве исходных были выбраны смеси следующего состава: а) $ZrO_2 : xNd_2O_3$ ($x=5, 10, 20, 33, 50, 60, 70$ мол. % Nd_2O_3); б) $ZrO_2 : xDy_2O_3$ ($x=5, 10, 20, 33, 50, 60, 70$ мол. % Dy_2O_3); в) $TiO_2 : Ln_2O_3=1:1$ ($Ln-Nd, Sm, Dy, Yb$).

При исследовании систем $ZrO_2-Ln_2O_3$ в качестве исходной шихты использовались соосажденные смеси окислов циркония с соответствующим окислом р.з.э. и для систем $TiO_2-Ln_2O_3$ — их механические смеси.

Приготовленные смеси, помещенные в ампулу (медную для цирконатов и серебряную * для титанатов), загружались в экзоклавы конструкции Штериберга ⁽¹⁾.

Синтез осуществлялся в течение 50–100 час при температуре 700°С и давлении 1000–2000 атм. В качестве растворителя применялся водный раствор 8 вес. % NH_4F . Размеры кристаллов, полученные при гидротермальном синтезе, в указанных системах колебались от 1–0,05 мм для циркониевых систем и 0,1–0,05 мм — для титановых. В связи с этим продукты гидротермального синтеза исследовались в основном оптическими методами: микроскопическим, микрорентгеноспектральными (JXA — 5а) ** и рентгеновским (ДРОН-4, CuK_α -излучении).

В системе $ZrO_2-Nd_2O_3$ при исходной шихте, содержащей 10–33 и 60–70 мол. % Nd_2O_3 , обнаружены одного вида прозрачные неправильной формы кристаллы. Микрорентгеноспектральный анализ установил в них присутствие только катионов Nd и Zr без каких-либо примесей.

Отношение интенсивностей рентгеновского излучения Nd к Zr оставалось постоянным по всей поверхности каждого данного кристалла, что сви-

* Кристаллы титанатов, выращенные в медных ампулах, содержали примесь Cu.

** Чувствительность прибора составляет 0,1%, относительная ошибка при измерении 3–5%.

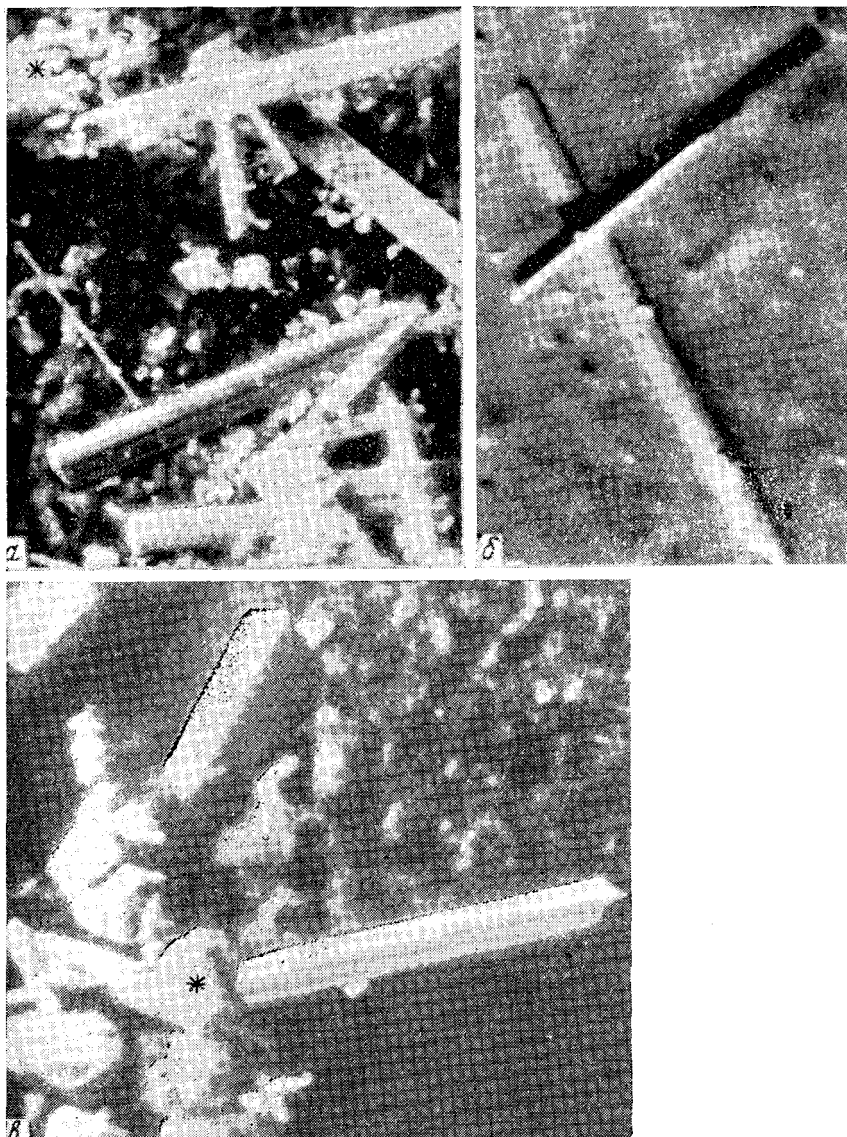


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов Ln_2TiO_5 , полученных гидротермальным методом. 600 $\times$. а — Nd_2TiO_5 , звездочка — Nd_2O_3 ; б — Dy_2TiO_5 ; в — Yb_2TiO_5 , звездочка — TiO_2

детельствует об однородном характере распределения указанных элементов.

Анализ отношений интенсивностей Nd к Zr показал также последовательное увеличение содержания Nd_2O_3 и уменьшение ZrO_2 в кристаллах, полученных при указанных составах шихты, что позволяет говорить об образовании ряда твердых растворов. Рентгенограммы этих кристаллов идентичны для всех составов и отвечают кубической структуре типа пирохлора.

Микрорентгеноспектральное изучение кристаллов, полученных из шихты с содержанием 33 мол. % Nd_2O_3 , позволило установить их состав, отвечающий соединению $\text{Nd}_2\text{Zr}_3\text{O}_7$. Рентгенограммы подтвердили образование кубического соединения цирконата неодима со структурой пирохлора.

Аналогичные результаты были получены для исходного состава шихты $ZrO_2 : Sm_2O_3 = 1 : 1$.

Изучение системы $ZrO_2 - Dy_2O_3$ позволило установить в продуктах гидротермального синтеза наличие одного вида прозрачных неправильной формы кристаллов для исходной шихты, содержащей 10 и 20 мол. % Dy_2O_3 , и для составов от 33 до 60 мол. % Dy_2O_3 — два вида кристаллов — указанных выше и прозрачных хорошо ограниченных призматической формы кристаллов окиси диспрозия. Микрорентгеноспектральное изучение первых кристаллов показало равномерное распределение элементов Dy и Zr,

Таблица 1

Межплоскостные расстояния Nd_2TiO_5
(ромбические кристаллы с параметрами: $a=10,72 \pm 0,03$, $b=3,841 \pm 0,006$,
 $c=11,36 \pm 0,03$)

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>
7,79	10	1,01	2,151	17	313
5,359	3	200	2,103	6	214
5,022	9	102	2,049	10	412
4,842	7	201	1,999	2	502
3,898	4	202	1,948	6	404
3,639	5	103	1,921	26	020
3,446	10	111	1,902	36	413
3,118	100	210	1,891	1	006
3,094	78	203	1,864	24	106
3,048	10	112	1,847	7	215
3,025	20	302	1,779	10	512
2,763	4	104	1,737	1	414
2,694	32	013	1,713	9	315
2,614	15	113	1,677	18	116
2,607	17	401	1,631	25	223
2,546	5	311	1,619	15	322
2,379	7	312	1,604	7	611
2,222	12	304	1,562	10	612

а также последовательное изменение в них соотношения окислов в сторону увеличения двуокиси циркония и уменьшения окиси диспрозия по сравнению с исходным составом шихты. Рентгенограммы этого вида синтезированных кристаллов соответствуют структуре кубических твердых растворов на основе двуокиси циркония.

При исходном составе 70 мол. % Dy_2O_3 получались только прозрачные, призматической формы кристаллы, состав которых отвечал Dy_2O_3 .

Присутствие в раскристаллизованной массе, при исходной шихте, содержащей от 33 до 70 мол. % Dy_2O_3 , кристаллов окиси диспрозия объясняется, по-видимому, легкостью роста кристаллов редкоземельных окислов по сравнению с твердым раствором на основе ZrO_2 .

Таким образом, в системе $ZrO_2 - Dy_2O_3$ получены монокристаллы целого ряда твердых растворов переменного состава (от 10 до 60 мол. % Dy_2O_3) на основе двуокиси циркония.

Кристаллов со структурой типа пироклора не обнаружено.

Аналогичная картина наблюдалась для системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$.

При гидротермальном синтезе системы $TiO_2 - Ln_2O_3$ ($Ln - Nd, Sm, Dy, Yb$) с соотношением $TiO_2 : Ln_2O_3 = 1:1$ в исходной шихте, были получены прозрачные длинно- или короткопризматического габитуса кристаллы, анизотропные в проходящем свете, одноцветные для всего ряда лантаноидов.

Микрорентгеноспектральное изучение кристаллов установило их однородность и процентное содержание окислов $TiO_2 : Ln_2O_3$, отвечающее соединению Ln_2TiO_5 (см. рис. 1).

Рентгенограммы указанных кристаллов подтвердили образование соединения Ln_2TiO_5 с ромбической структурой. Для впервые полученных монокристаллов соединения Nd_2TiO_5 измерены межплоскостные расстояния (табл. 1).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Кузнецов, Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях, М., «Наука», 1970, стр. 43. ² R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 56, 17 (1956). ³ G. Garton, B. M. Wanklyn, J. Materials Sci., v. 3, 4, 394 (1968). ⁴ G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, Inorg. Chem., v. 8, № 6, 1236 (1969).