

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ СИЛИКАТОВ им. И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

На правах рукописи

УДК 548.185 : 546.65/66 : 541.11.017+54—165

МЕЗЕНЦЕВА
Лариса Петровна

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ
ДВОЙНЫХ СИСТЕМ $Ln_2O_3 - P_2O_5$
И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ФОСФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ЛЕНИНГРАД — 1983

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР.

Научный руководитель —
доктор химических наук **Бондарь Иранда Адамовна**

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор **Литвин Б. Н.**
доктор химических наук, профессор **Федоров Н. Ф.**

Ведущая организация —
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР

Защита диссертации состоится «22» июня 1983 г.
в 14 часов на заседании специализированного совета Д 003.16.01
при Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР
по адресу: 199164 г. Ленинград, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «20» мая 1983 г.

Ученый секретарь специализированного совета —
кандидат химических наук **А. К. Ширвинская.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Целый ряд материалов, созданных на основе кислородных соединений, обладают специфическими свойствами, в которых нуждается современная техника. К ним относятся фосфаты редкоземельных элементов (рзэ), которые интересны также с научной точки зрения для ряда разделов химии, кристаллохимии, геохимии, минералогии, физики и т.д.

Разработка научно обоснованных принципов получения и применения новых материалов базируется на фундаментальных исследованиях. Такой фундаментальной основой являются, в первую очередь, фазовые диаграммы двойных и многокомпонентных систем и связанное с ними рассмотрение условий синтеза гомогенных фаз и всестороннее исследование их свойств и кристаллохимических особенностей.

Цель работы. Исследование в области высокотемпературной химии фосфатов рзэ и рассмотрение возможных путей практического использования полученных материалов.

Основные задачи:

- Изучение фазообразования в двойных фосфатных системах типа $A_2O_3 - P_2O_5$, где $A_2 = Nd, Sm, Er$, выявление оптимальных условий синтеза различных фаз и построение диаграмм состояния соответствующих систем;

- синтез поли- и монокристаллов различных типов фосфатов рзэ; определение и систематизация их физико-химических характеристик; изучение кинетики процесса роста зерен поликристаллических ортофосфатов;

- синтез смешанных пентафосфатов рзэ, установление пределов изоморфного замещения в катионной подрешетке ионов лантана на неодим, европий, диспрозий и иттербий, а также ионов тербия на ионы иттрия; изучение температурно-концентрационной области стабильности твердых растворов в системах $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$ и $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$, выбранных в качестве модельных;

Научная новизна:

- впервые изучены и построены фазовые диаграммы двойных систем типа $A_2O_3 - P_2O_5$ ($A_2 = Nd, Sm, Er$) в области

концентраций до 10% мол. Ln_2O_3 ; определены условия образования гомогенных фаз в этих системах и их основные физико-химические свойства;

- синтезированы гомологические группы орто-, мета- и пентафосфатов рзэ ($LnPO_4$, $Ln(PO_3)_3$ и LnP_5O_{14}), определены и систематизированы их свойства в зависимости от структурных особенностей соединений;

- установлено существование высокотемпературной полиморфной формы (выше $1700^\circ C$) $BdPO_3$ и определен обратимый характер фазового превращения;

- изучена кинетика роста зерен на примере поликристаллического $ErPO_4$ в интервале температур $500-1200^\circ C$; выявлена зависимость размера зерен от температуры обжига; рассчитана энергия активации процесса роста;

- исследованы изоморфные замещения в системах $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$; $LaP_5O_{14} - EuP_5O_{14}$; $La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$ ($x \leq 0,7$); $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$; $TbP_5O_{14} - YP_5O_{14}$; изучено термическое поведение твердых растворов в системах $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$ и $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$ и установлены области их существования; определены физико-химические характеристики ряда твердых растворов.

Практические результаты работы:

- твердые растворы $La - Nd$ ($La_{1-x}Nd_xP_5O_{14}$) предложены в качестве эффективного лазерного материала, излучающего в ИК-области спектра с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, характерной для иона неодима; время жизни люминесценции (310 мксек) превышает τ_{lum} (230 мксек) известного иттриево-алюминиевого граната (ИАГ), активированного неодимом; высокая концентрация активных ионов, в десятки раз превышающая концентрацию активатора ИАГ, дает возможность использовать их в миниатюрных приборах;

- получен новый люминофор (EuP_5O_{14}), предназначенный для исправления цветности ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ. Фотолюминофор позволяет преобразовывать коротковолновое излучение ртутной горелки лампы в синей части спектра в излучение в оранжево-красной области. Пентафосфат европия

обладает более высокой эффективностью люминесценции по сравнению с промышленным люминофором Л-43 ($YVO_4 \cdot Eu$). Новый фотолюминофор прошел полупромышленные испытания.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на II Всесоюзном совещании "Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами" (Москва, 1974); на Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск-Первоуральск, 1975); на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Алма-Ата, 1975); на I Советско-Чехословацком семинаре "Термодинамика и свойства силикатных и окисных систем" (ЧССР, Смоленице, 1976); на VIII и IX Всесоюзных совещаниях "Получение, структура, физические свойства и применение монокристаллов тугоплавких и редких металлов" (Москва, 1976; Москва, 1978); на X Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (Киев, 1978); на Всесоюзном совещании "Химия и технология редких и рассеянных элементов" (Ереван, 1978); на I Всесоюзном совещании "Состояние и перспективы развития методов получения искусственных монокристаллов" (Харьков, 1979); на 5-ой Международной конференции по росту кристаллов (Москва, 1980); на V Всесоюзной конференции по физико-химическим исследованиям фосфатов (Ленинград, 1981); на II Советско-Чехословацком симпозиуме по строению и свойствам силикатных и окисных систем (Ленинград, 1981).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 16 статьях и 8 тезисах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, включающих экспериментальную часть, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 82 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы, 60 рисунков (всего 192 страницы).

Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Фосфаты рзэ представлены большим многообразием типов соединений: оксифосфаты (с отношением Ln_2O_3 к P_2O_5 - 6:1; 4:1; 3:1; 7:3); ортофосфаты (1:1) - LnPO_4 ; ряд фосфатов с общей формулой аниона $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{n-}$; пирофосфаты (2:3) - $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ при $n=2$; три(поли)фосфаты (5:9) - $\text{Ln}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$ при $n=3$; тетра(поли)фосфаты при $n=4$ и т.д.; метафосфаты (1:3) - $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Ln}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (последние называются тетраметафосфатами); пентафосфаты (или ультрафосфаты) - (1:5) - $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$. В литературе существует несколько вариантов номенклатурной и структурной классификации фосфатов, однако единого мнения по этому вопросу не существует.

Многие из перечисленных фосфатов могут быть получены только в присутствии воды и в процессе дегидратации разрушаются. Наиболее стабильными и важными с практической точки зрения являются орто-, мета- и пентафосфаты рзэ, которым посвящен литературный обзор.

Анализ приведенных литературных данных показал, что несмотря на большое количество исследований, достаточно полно представлены только методы синтеза и структурные характеристики фосфатов рзэ; изучены условия кристаллизации фаз в водных системах: $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Lu}$ и Y) в области температур 150-500°C.

Однако до сих пор отсутствуют сведения об условиях кристаллизации и синтеза фосфатов при высоких температурах, в том числе кинетические зависимости роста кристаллов соединений; не выявлены закономерности фазовых превращений и изменения свойств в зависимости от температуры и вида лантаноида в однотипных соединениях. Не рассмотрены вопросы изоморфизма ряда соединений при переходе от La к Y и пределы образования твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 2. Синтез образцов и методы исследования

Методы синтеза поликристаллических фосфатов, использованные в работе, можно разделить на три группы:

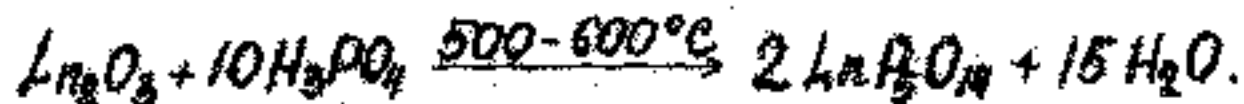
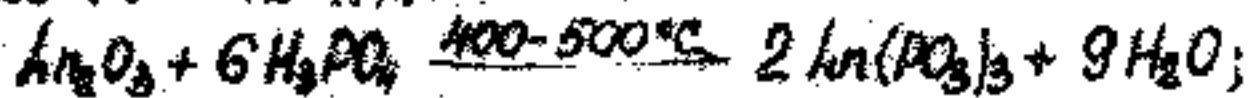
1. Реакции между Ln_2O_3 и однозамещенным фосфатом аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Смесь подвергалась ступенчатым обжигам от низких температур до образования конечного продукта.

2. Метод осаждения.

а). Из разбавленных водных растворов нитратов рзэ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ для получения ортофосфатов рзэ (LnPO_4);

б). Из концентрированных водных растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ для получения образцов с любым соотношением Ln_2O_3 и P_2O_5 . Смесь упаривалась на водяной бане, а затем подвергалась ступенчатой термообработке.

3. Растворение Ln_2O_3 в фосфорной кислоте (H_3PO_4) при нагревании. Синтез проводился в тиглях из стеклоуглерода. Этот метод использован для синтеза мета- и пентафосфатов рзэ ($\tau = 72$ ч.):



Для получения монокристаллов пентафосфатов рзэ к оксиду добавлялся трехкратный избыток кислоты по сравнению со стехиометрическим.

Монокристаллы ортофосфатов выращены методом кристаллизации из раствора-расплава в платиновых тиглях. Исходная смесь состояла из Ln_2O_3 и P_2O_5 в весовом отношении 1:20 или 1:25. Максимальная температура нагрева - 1400°C ; время выдержки - 12 час; скорость нагрева - $60^\circ/\text{час}$; скорость охлаждения - $0,5 \dots 5,0$ град/час.

Микроскопические исследования образцов проводились:

а) в проходящем свете иммерсионным методом под микроскопом МИН-3. Для определения показателей преломления служили

стандартные наборы жидкостей.

б) в отраженном свете на микроскопе МБИ-6. Образец готовился в виде андифа.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных продуктов проводился на установке ДРОН-1 в $\text{CuK}\alpha$ излучении с Ni -фильтром. В отдельных случаях использовался микрорентгеноспектральный анализ образцов на приборе САМЕВАХ типа МВ-1.

Дифференциальный термический анализ осуществлялся на приборе системы "Паулик-Паулик-Эрдей" с рабочей температурой 20-1400°C. Скорость подъема температуры - 10°/мин.

Температуры плавления и ликвидуса определялись на воздухе с помощью высокотемпературного микроскопа с иридиевым нагревателем, а в нейтральной атмосфере (аргон или гелий) - на микропечи системы Галахова с вольфрамовым нагревателем. Точность определения $\pm 10^\circ\text{C}$.

Пикнометрическая плотность продуктов синтеза определялась в этиловом спирте при 25°C. Точность измерения $\pm 0,02 \text{ г/см}^3$.

Термомассометрический анализ процесса дегидратации водных ортофосфатов проводился в ИХС АН СССР на прецизионных микро-термовесах с платиновым нагревателем в окислительной атмосфере при постоянном давлении 20 кПа. Скорость нагрева 1...3°/мин; скорость охлаждения - 3...10°/мин.

Химический анализ, электронно-микроскопические и спектроскопические исследования проводились в лабораториях ИХС АН СССР.

Глава 3. Двойные системы

С помощью метода отжига и закалки и последующей комплексной идентификации фаз, изучены фазовые диаграммы двойных систем $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ в области концентраций Ln_2O_3 от 100 до 10% мол. Выбор указанных двойных систем обусловлен принадлежностью оксида неодима к представителям цериевой, а оксида эрбия - иттриевой подгрупп; оксид гадолиния является пограничным между этими подгруппами.

На рис. 1-3 представлены фазовые диаграммы двойных систем. В этих системах установлено существование четырех стабильных соединений: оксифосфаты ($3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ln}_3\text{PO}_7$); ортофосфаты ($\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = \text{LnPO}_4$); метафосфаты

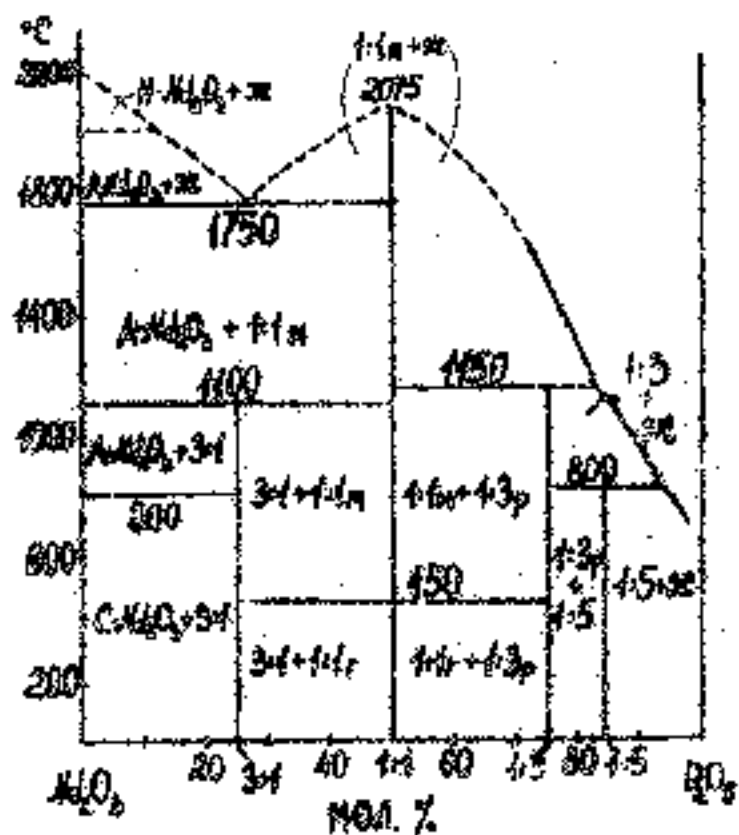


Рис. 1.
Фазовая диаграмма системы
 $Nd_2O_3 - P_2O_5$.

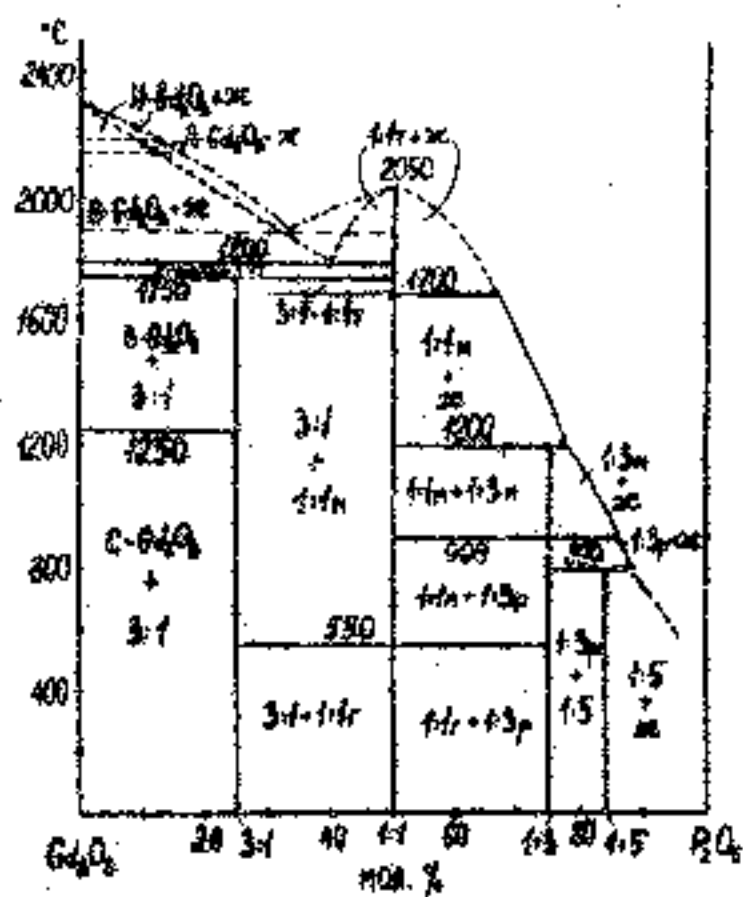


Рис. 2.
Фазовая диаграмма системы
 $Gd_2O_3 - P_2O_5$.

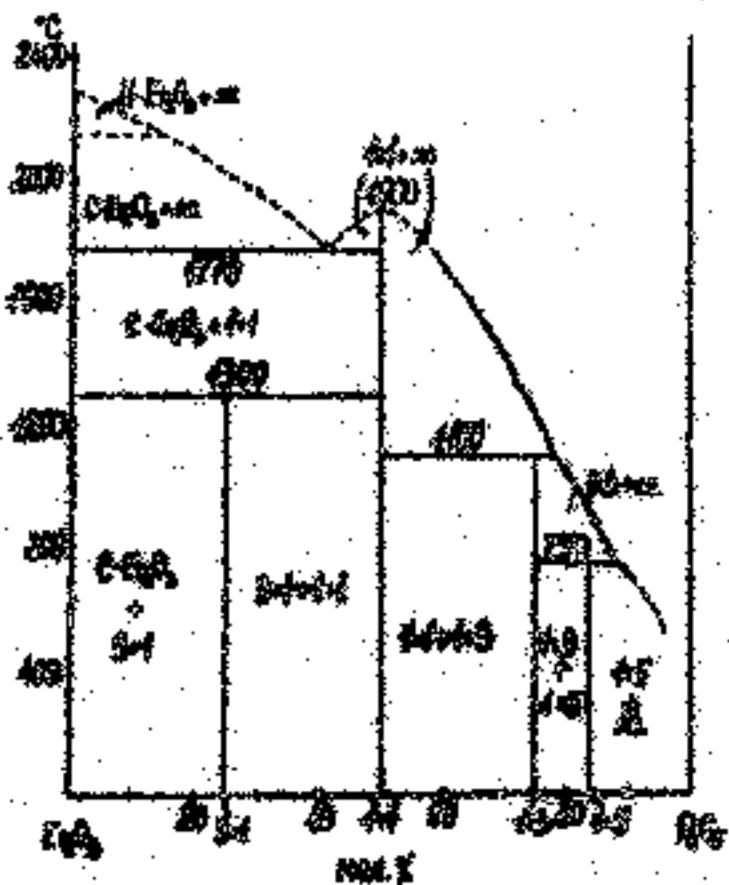


Рис. 3.
Фазовая диаграмма системы
 $Er_2O_3 - P_2O_5$.

($Ln_2O_3 \cdot 3P_2O_5 = Ln(PO_3)_3$) и пентафосфаты ($Ln_2O_3 \cdot 5P_2O_5 = LnP_5O_{14}$). Оксифосфаты разлагаются в твердой фазе, ортофосфаты плавятся конгруэнтно, а мета- и пентафосфаты - incongruently.

Оксифосфаты *Nd*, *Gd* и *Er* стабильны при низких температурах и распадаются в твердой фазе на Ln_2O_3 и $LnPO_4$. Температуры разложения соответствуют 1100, 1750 и 1300°C. Рентгенограммы этих соединений идентичны и по данным французских исследователей (Серра, Кутюра и др.) относятся к моноклинной сингонии. ИК-спектр поглощения $3Gd_2O_3 \cdot P_2O_5$ показал наличие в кристаллической решетке изолированных тетраэдров $[PO_4]$, что дало нам основание назвать соединения состава 3:1 оксиортофосфатами и предположить структурную формулу для них $(LnO)_3[PO_4]$. Такое строение оксиортофосфатов было подтверждено затем французскими учеными методом электронной дифракции.

Таблица I

Некоторые характеристики оксиортофосфатов *Nd*, *Gd* и *Er*.

Соединение	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Показатели преломления			Молярная рефракция, см ³
		<i>n_D</i>	<i>n_F</i>	<i>n_D</i> - <i>n_F</i>	
$(NdO)_3[PO_4]$	5,62	1,880	1,805	0,075	45,72
$(GdO)_3[PO_4]$	6,05	1,890	1,810	0,080	44,23
$(ErO)_3[PO_4]$	7,02	1,825	1,799	0,026	39,69

Оксиортофосфаты химически нестойки и легко разлагаются разбавленными кислотами HCl , HNO_3 , H_2SO_4 .

Ортофосфаты *Nd*, *Gd* и *Er* выпадают из водных растворов в виде мелкокристаллических осадков ($MdPO_4$ рентгеноаморфен), по данным ДТА и химического анализа содержащих до двух молекул воды на формульную единицу.

Осажденные $MdPO_4 \cdot xH_2O$ и $GdPO_4 \cdot xH_2O$ характеризуются гексагональной сингонией (табл.2). При температурах соответственно 450 и 550°C ($\tau = 24$ ч.) наблюдается необратимое превращение водных ортофосфатов гексагональной сингонии в безводную моноклинную форму. Ортофосфат неодима при дальнейшем нагревании (до температуры плавления) не претерпевает никаких фазовых превращений, а ортофосфат гадолиния при 1700°C ($\tau = 30$ мин) переходит из моноклинной формы в тетрагональную.

Рассчитанные по рентгенограмме параметры тетрагональной элементарной ячейки равны: $a = 6,914 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $c = 6,050 \pm 0,003 \text{ \AA}$; ($d_{\text{расч.}} = 5,79 \text{ г/см}^3$). Этот переход является энантиотропным, при этом тетрагональная модификация EuPO_4 стабилизируется резкой закалкой.

Ортофосфат эрбия при осаждении образует кристаллы тетрагональной сингонии (табл.2). На примере ErPO_4 проведено изучение процесса роста зерен осажденного продукта в зависимости от температуры обжига в интервале $500 - 1200^\circ\text{C}$; показано, что рост кристаллов описывается классическим уравнением спекания, с учетом уравнения Аррениуса, имеющего вид:

$$D - D_0 = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t^{1/3}, \quad \text{где}$$

D_0 - средний размер зерна в начальный момент времени (при 500°C); D - средний размер зерна в текущий момент времени; k_0 - константа; Q - энергия активации процесса роста (кДж/моль); T - температура, К; R - газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль.град); t - время обжига ($t = \text{const} = 24 \text{ ч.}$)

Зависимость размера зерен от температуры и микроструктура образцов свидетельствуют о том, что на начальной стадии роста ($500 - 1000^\circ\text{C}$) происходит перестройка внешней формы кристаллов (формирование углов и граней округлых зерен), увеличение же их размеров протекает крайне медленно; интенсивный рост зерен за счет их коалесценции наблюдается в пределах температур $1000 - 1200^\circ\text{C}$, при этом округлая форма постепенно сменяется полиэдрической. Энергия активации (Q) процесса роста зерен равна $159,0$ кДж/моль.

Поликристаллы метафосфатов Nd , Gd и Er синтезированы в интервале температур $400 - 500^\circ\text{C}$. Метафосфаты Nd и Gd при этом образуют кристаллы ромбической сингонии, а метафосфат Er - моноклинной (табл.3). При нагревании $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$ до 900°C происходит необратимое фазовое превращение ромбической формы в моноклинную, рентгенограмма которой идентична рентгенограмме $\text{Er}(\text{PO}_3)_3$. Этому переходу соответствует эндотермический эффект на кривой ДТА при 1010°C , не сопровождающийся потерей веса образца. Метафосфаты Nd , Gd и Er плавятся с разложением на соответствующий ортофосфат и жидкость при температурах $1100 - 1200^\circ\text{C}$ (рис.1 - 3).

Таблица 2

Основные физико-химические свойства
ортофосфатов $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

Элемент	Симметрия	Температура, °С	Показатели преломления			Плотность, г/см ³	Молярная рефракция, см ³	
			кристаллическая	n_D	$n_D - n_p$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	гексагон.	400		1,669	1,650	0,009	4,12	21,07
	монокл.	2100		1,636	1,780	0,056	5,09	19,80
Nd	гексагон.	450		1,672	1,655	0,007	4,35	20,47
	монокл.	2075		1,843	1,790	0,053	5,30	19,59
Eu	гексагон.	500		1,678	1,670	0,008	4,76	19,47
	монокл.	1650		1,843	1,795	0,053	5,55	19,38
Gd	гексагон.	550		1,680	1,673	0,007	4,89	19,42
	монокл.	1700		1,850	1,798	0,052	5,70	19,33
	тетрагон.	2050		-	-	-	-	-
Tb	гексагон.	600		1,684	1,678	0,006	5,30	19,12
	монокл.	850		-	-	-	-	-
	тетрагон.	1940		1,810	1,712	0,098	5,73	18,25

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ру	гексагон.	690		1,689	1,682	0,006	5,42	18,05
	монета.			-	-	-	-	-
	тетрагон.		1850	1,815	1,720	0,095	5,87	18,19
Mo	тетрагон.	-	-	1,817	1,723	0,094	-	-
Er	"		1900	1,820	1,725	0,091	6,16	17,74
Tm	"		-	1,822	1,729	0,097	-	-
Yb	"		1920	1,827	0,091	0,091	6,50	17,33
Lu	"		-	-	-	-	-	-
Y	"		1930	1,822	1,730	0,092	4,26	18,04
Sc	"		1910	-	-	-	-	-

Таблица 3

Основные физико-химические свойства метафосфатов раз.

Соединение	Сингония	Темпе- ратура разло- жения, °С	Показатели преломления			ПикнOMET- рическая плотность, г/см ³	Молярная рефракция, см ³
			n_D	n_p	$n_D - n_p$		
$\text{Na}(\text{PO}_3)_2$	ромбическая	1200	1,623	1,582	0,041		
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	"	1150	1,639	1,598	0,041	3,56	37,57
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	"		1,645	1,604	0,041	3,73	37,36
	моноклинная	1200	1,563	1,550	0,013	3,36	37,76
$\text{Tb}(\text{PO}_3)_2$	"		1,565	1,552	0,013		
$\text{Er}(\text{PO}_3)_2$	"	1100	1,572	1,560	0,012		
$\text{Yb}(\text{PO}_3)_2$	"	1000	1,577	1,565	0,012		
$\text{Y}(\text{PO}_3)_2$	"		1,552	1,540	0,012		
$\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$	кубическая	1200	1,551			2,48	36,26

Пентафосфаты Md , Bd и Er образуют крупные зерна поликристаллического продукта в интервале температур $400-500^{\circ}C$; монокристаллы получены растворением Md_2O_3 в H_3PO_4 . Кристаллы этих соединений относятся к моноклинной сингонии с разными пространственными группами (табл. 4). Соединения неогруэнтно плавятся около $800^{\circ}C$, образуя метафосфаты и жидкость (рис. 1-3).

Глава 4. Систематизация основных физико-химических свойств орто-, мета- и пентафосфатов рзэ и некоторые вопросы кристаллохимии.

Ортофосфаты (MPO_4). Из литературных данных известно, что ряд ортофосфатов рзэ делится на две структурные подгруппы. В первую входят соединения элементов от La до Bd (Tb , Dy). Она характеризуется необратимым фазовым превращением водной формы гексагональной сингонии, подобной природному минералу рабдофаниту ($CaPO_4 \cdot H_2O$), в моноклинную форму, изоструктурную минералу монациту ($CaPO_4$). Вторая подгруппа содержит соединения элементов от Ho до Md (Y , Sc), имеющие структуру тинаксенотима (YPO_4) или циркона ($ZrSiO_4$) тетрагональной сингонии. По данным разных авторов $TbPO_4$ или $DyPO_4$ относят к пограничным соединениям, имеющим все три структурные формы - гексагональную, моноклинную и при высоких температурах - тетрагональную. Мы относим к пограничным соединениям еще и $BdPO_4$ (табл. 2). Превращение моноклинной формы в тетрагональную у $BdPO_4$ является обратимым (гл. 2), у $TbPO_4$ и $DyPO_4$ - необратимо.

Методами термомассометрии, ДТА и ИК-спектроскопии изучен процесс дегидратации водных ортофосфатов рзэ гексагональной сингонии на примере $LaPO_4 \cdot 15H_2O$ и $BdPO_4 \cdot H_2O$. Исследования показали, что удаление воды из образцов происходит ступенчато, в две стадии, в интервале температур $100-300^{\circ}C$, причем второй этап этого процесса носит обратимый характер (соответствует $\sim 0,4$ моля H_2O , которая является цеолитоподобной).

Физико-химические свойства этой группы соединений приведены в табл. 2.

Таблица 4

Основные физико-химические характеристики
пентафосфатов рзэ (*дополн.*)

Элемент	Сингония	Пр. гр.	Темпе- ратура разло- жения, °С	Показатели преломления			Плотность, г/см ³		Моляр- ная ре- фракция, см ³
				<i>n_D</i>	<i>n_F</i>	<i>n_G</i>	рентг.	лишн.	
As	монокл. I	P2 ₁ /c	850	1,614	1,598	0,016	3,26	3,25	54,94
Mo	"	"	800	1,618	1,603	0,015	3,38	3,37	53,86
Eu	монокл. I	P2 ₁ /c	800	1,620	1,605	0,015	3,48	3,47	53,21
Sc	"	"	800	1,622	1,607	0,015		3,52	53,13
Tb	"	"	800	1,624	1,609	0,015		3,57	52,67
Lu	ромбич.		800	1,624	1,609	0,015		3,57	52,67
Er	монокл. I	P2 ₁ /c	800	1,625	1,610	0,015			
	монокл. II	C2/c	750	1,607	1,597	0,010	3,58	3,58	52,31
	ромбич.						3,68		
Yb	монокл. II	C2/c	700	1,606	1,595	0,011		3,62	52,20
Lu	монокл. II	C2/c	700						
Y	монокл. II	"	750	1,591	1,584	0,007		3,06	51,41
	ромбич.		750	1,617	1,592	0,025			

Метафосфаты ($Ln(PO_3)_3$). Описанными в гл.2 методами получены поликристаллы метафосфатов рзэ, свойства которых представлены в табл.3. Известно, что для соединений с большими ионными радиусами катионов $La - Eu (Gd)$ характерно образование цепочечных фосфатов ромбической сингонии, а для более "мелких" катионов ($Tb - Lu$) - цепочечных фосфатов моноклинной сингонии. Пограничными являются соединения Eu и Gd , низкотемпературная форма которых идентична метафосфатам I подгруппы, а высокотемпературная - метафосфатам II подгруппы.

Методом кристаллизации из фосфорной кислоты ($t = 600^\circ C$; $\tau = 72$ ч.) впервые выращены монокристаллы кольцевого метафосфата скандия кубической сингонии $Sc_4(P_4O_{12})_3$ (табл.3). Такой тип структуры известен и для Y .

Пентафосфаты (LnP_5O_{14}). С использованием метода синтеза из расплавов фосфорных кислот получена серия монокристаллов LnP_5O_{14} (табл.4). Для скандия соединение такого типа не обнаружено.

Из обзора литературы известно, что пентафосфаты рзэ кристаллизуются в трех структурных типах. Для соединений начала ряда ($La - Tb$) характерна моноклинная сингония пр.гр. $P2_1/c$; для $Tb - Lu$ и Y - моноклинная сингония с пр.гр. $C2/c$; кроме того, для соединений Dy , Ho , Er и Y найдена ромбическая форма с пр.гр.

Нами синтезирован DyP_5O_{14} , кристаллы которого относятся к моноклинной сингонии с пр.гр. $P2_1/c$ и TbP_5O_{14} , кристаллизующийся в ромбической системе (табл.4). Сравнение структур показало, что моноклинная решетка I типа и ромбическая очень близки, поэтому величины плотностей и рефрактометрические константы этих форм мало отличаются для одного и того же соединения. Свойства пентафосфатов приведены в табл.4.

Твердые растворы фосфатов рзэ. Особое место в наших исследованиях занимает изучение фазообразования в более сложных фосфатных системах, составленных из пентафосфатов рзэ, т.е. вопросы изоморфного замещения в катионной подрешетке. Эти исследования проводились с целью решения ряда научных и практических вопросов.

Потребности интегральной оптики и систем связи ставят задачу создания оптически активных материалов. Известно, что ме-

та- и пентафосфаты, содержащие ионы неодима, обладают большим временем жизни люминесценции, слабым концентрационным тушением, низким порогом генерации вследствие особенностей их кристаллического строения и способны образовывать тонкие пленки и волокна. Сюда относятся и смешанные пентафосфаты рзз общего вида.

Изучение механизма аномально слабого тушения люминесценции в пентафосфатах рзз проведено сотрудниками Физического института им. Лебедева АН СССР (г. Москва). Перед нами была поставлена задача исследовать пентафосфаты рзз разного состава, определить их основные физико-химические свойства и термическое поведение. Другой важной областью применения фосфатных материалов являются люминофоры различного назначения.

В связи с этим нами были синтезированы и исследованы серии образцов в системах $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$, $LaP_5O_{14} - EuP_5O_{14}$, $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$; $La_{1-x}Nd_xZr_yP_5O_{14}$ ($x = 0,1; 0,5; y \leq 0,7$). Изучено термическое поведение систем $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$ и $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$.

Одинаковый тип кристаллических решеток, близость ионных радиусов катионов и кристаллографических параметров (определены Доманским А.И. на монокристаллах) крайних членов (пентафосфатов La , Nd и Eu , Tb и Y ; мета- и ортофосфатов La и Nd) обуславливают неограниченную взаимную растворимость компонентов в системах $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$ (EuP_5O_{14}), $TbP_5O_{14} - YP_5O_{14}$, $La_{1-x}Nd_xZr_yP_5O_{14}$ ($y \leq 0,7$), $La(PO_3)_3 - Nd(PO_3)_3$, $LaPO_4 - NdPO_4$ (напр., рис. 4а). Идеальный их характер в системе $LaP_5O_{14} - NdP_5O_{14}$ доказан расчетным путем с помощью метода кластерных компонентов: в аналитической форме представлена концентрационная зависимость ряда свойств, выражающаяся в общем виде линейным уравнением $F = f_1(1-x) + f_2x$, где f_1 и f_2 - свойства компонентов системы.

Пента-, мета- и ортофосфаты лантана и иттрия имеют разные типы кристаллических решеток; различие в величинах кристаллографических параметров соединений и ионных радиусов катионов приводит к образованию в системах $LaP_5O_{14} - YbP_5O_{14}$, $La(PO_3)_3 - Yb(PO_3)_3$ и $LaPO_4 - YbPO_4$ ограниченных твердых растворов замещения (напр., рис. 4б). Пограничные твердые растворы имеют соответственно составы: $La_{0,92}Yb_{0,02}P_5O_{14}$, $La_{0,95}Yb_{0,05}P_5O_{14}$;

$\text{La}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$, $\text{La}_{0,15}\text{Yb}_{0,85}(\text{PO}_3)_3$; $\text{La}_{0,98}\text{Yb}_{0,02}\text{PO}_4$ и $\text{La}_{0,03}\text{Yb}_{0,97}\text{PO}_4$.

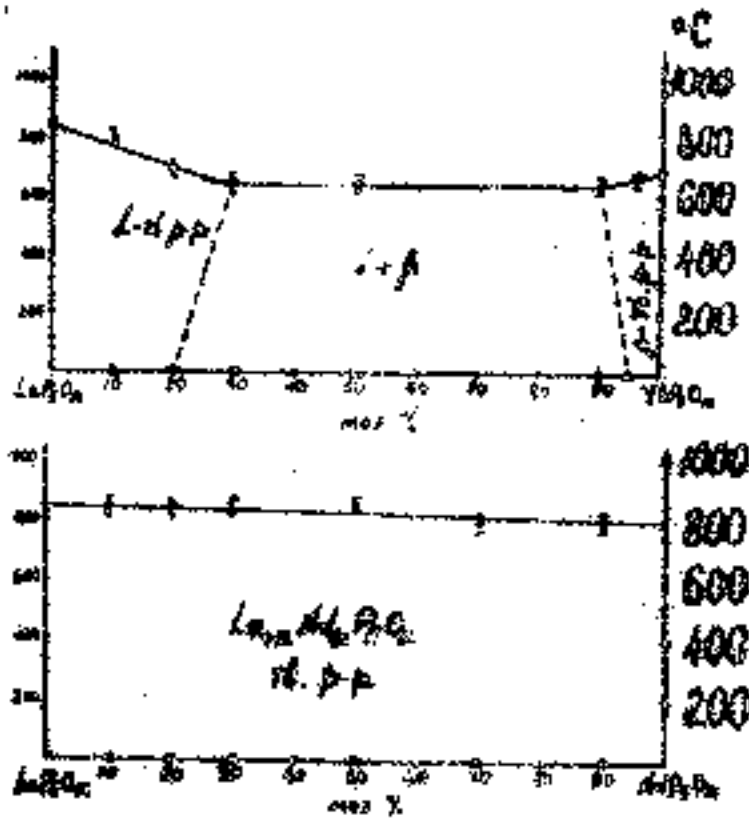


Рис. 4.
Области существования
твердых растворов в систе-
мах $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ - $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ (а)
и $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ - $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ (б).

Глава 5. Спектрально-люминесцентные свойства пентафосфатов рзз.

В Физическом институте им. Лебедева, АН СССР впервые проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств оптически возбужденных кристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ в широкой области концентраций ($x = 0,005; 0,02; 0,2; 0,5; 0,9; 1,0$), которое показало, что материал люминесцирует в ИК-области спектра с длиной волны 1,06 мкм, характерной для иона Nd^{+3} и обладает слабым концентрационным тушением. Время жизни люминесценции в монокристаллах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ составило:

x	0,005	0,02	0,2	0,5	0,9	1,0
мксек	310	305	240	165	115	60

Во ВНИИ люминофоров (г. Ставрополь) изучены люминесцентные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$. Наибольшей яркостью свечения при фотозвозбуждении обладают кристаллы $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$: 70-80% по отношению к промышленному люминофору

Л-43 ($YVO_4 \cdot Eu$), используемому для исправления цветности ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ. Исходя из спектра излучения образца (рис. 5) проведено измерение спектров возбуждения

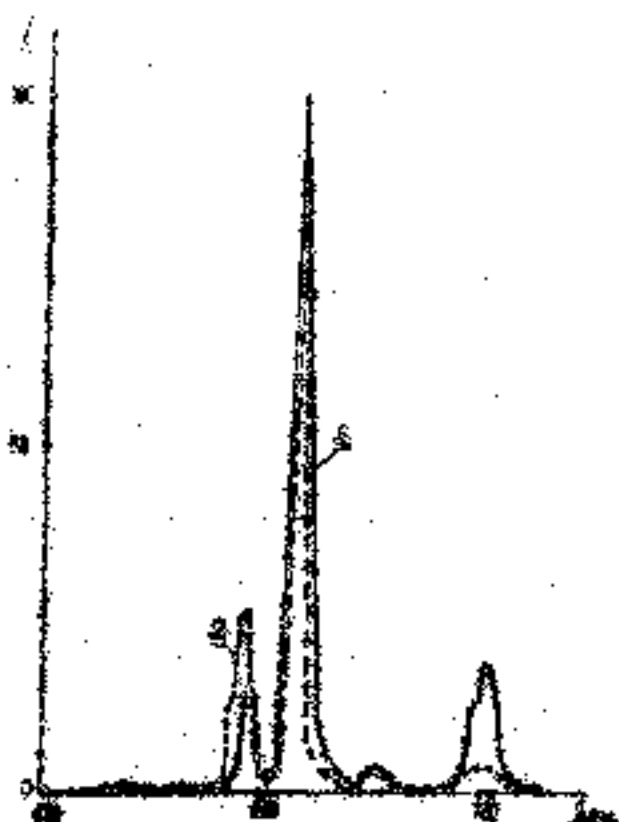


Рис. 5- Спектры люминесценции люминофора Л-43 ($YVO_4 \cdot Eu$) - 1 и EuP_5O_{14} - 2, при возбуждении $\lambda = 365$ нм.

EuP_5O_{14} в каждой из основных полос излучения (594, 620 и 700 нм). Наличие во всех этих спектрах широкой и наиболее интенсивной полосы с максимумом 400 - 410 нм свидетельствует о возможности преобразования коротковолнового излучения в синей части спектра (~ 400 нм) в излучение в оранжево-красной области (600 нм), которое необходимо при исправлении цветности ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ.

Люминофор термически стабилен (до $800^\circ C$); кривая термоступления люминесценции EuP_5O_{14} показывает, что при нагревании до $350^\circ C$ (рабочий режим лампы) он теряет только 15-20% яркости, что также выделяет его в число лучших люминофоров. Проведено

полупромышленное испытание образца.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые изучены и построены фазовые диаграммы двойных систем типа $M_2O_3 - P_2O_5$ ($M = Nd, Sm, Eu$). Показано, что во всех системах стабильными соединениями являются: оксиортофосфаты $(M_2O_3)_x(PO_4)_x$, ортофосфаты M_2PO_4 , метафосфаты $M_2(P_2O_7)_x$ и пентафосфаты $M_2P_5O_{14}$. Наиболее термически стабильны - ортофосфаты, они плавятся конгруэнтно; мета- и пентафосфаты - incongruently, а оксиортофосфаты разлагаются в твердой фазе. Различия между этими системами определяется количеством структурных форм соединений, температурами фазовых переходов и плавления.

2. Синтезирована большая серия поли- и монокристаллов фосфатов разного типа и проведена систематизация свойств ряда гомологических групп:

а) для ортофосфатов ($LnPO_4$) характерно наличие трех структурных типов; кристаллы гексагональной сингонии ($La - Dy$) обладают наименьшими значениями плотностей ($4,1 + 5,3$), показателей преломления ($1,66 + 1,68$) и двуупреломления ($\sim 0,007$); кристаллы моноклинной ($La - Dy$) и тетрагональной ($Tb - Lu, Y, Sc$) форм имеют высокие показатели преломления ($\sim 1,8$) и сильное двуупреломление ($\sim 0,050$ и $\sim 0,090$ соответственно).

Наблюдается тенденция к немонокотному снижению температур плавления ($2075 + 1910^\circ C$); показатели преломления и плотности увеличиваются в пределах каждой структурной подгруппы.

Впервые обнаружено обратимое полиморфное превращение Y_2PO_4 из моноклинной формы в тетрагональную при $1700^\circ C$.

Установлено, что водные ортофосфаты гексагональной сингонии способны к обратной дегидратации без разрушения структуры;

б) в ряду метафосфатов ($Ln(PO_3)_2$) обнаружено наличие трех структурных типов; кристаллы ромбической сингонии ($La - Nd$) характеризуются средними значениями показателей преломления ($1,6$) и средним двуупреломлением ($\sim 0,040$); кристаллы моноклинной сингонии ($Eu - Y$) обладают более низкими значениями ($\sim 1,5$ и $\sim 0,012$) соответственно; кубический $Sc_2(PO_3)_4$ имеет $n = 1,551$. Температуры разложения уменьшаются в ряду $La - Yb$ от 1200 до $1000^\circ C$;

в) пентафосфаты (LnP_5O_{14}) кристаллизуются в трех структурных типах; кристаллы двух моноклинных ($La + Dy$ и $Er + Y$) - пр. гр. $P2_1/c$ и $C2/c$ и ромбической сингонии (Tb, Y) обладают средними показателями преломления ($\sim 1,6$) и слабым двуупреломлением (не выше $0,025$); значения этих величин близки для каждой из структурных подгрупп; плотности в ряду немонокотно возрастают; термическая стабильность снижается от 850 до $700^\circ C$.

3. Изучена кинетика процесса роста зерен поликристаллического $ErPO_4$. Определена экспоненциальная зависимость размера кристаллов от температуры обжига (в интервале $500 -$

- 1200°C) рассчитана энергия активации процесса роста (159,0 кДж/моль).

4. В системах $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ - $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ - $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$; $\text{La}_{1-x-y}\text{Nd}_x\text{Y}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ ($y \leq 0,7$) образуются серии непрерывных твердых растворов на основе моноклинной решетки с пр. гр. $P2_1/a$; в системе $\text{ThP}_5\text{O}_{14}$ - UP_5O_{14} - непрерывные твердые растворы на основе ромбической формы; взаимная растворимость в системе $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ - $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ ограничена (пределы растворимости соответственно - 20% и 5% мол.).

Установлено существование непрерывных твердых растворов в системах $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - $\text{Nd}(\text{PO}_3)_3$ и LaPO_4 - NdPO_4 и ограниченных - в системах $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{La}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{La}_{0,15}\text{Yb}_{0,85}(\text{PO}_3)_3$) и LaPO_4 - YbPO_4 (2 + 3% мол. с той и другой стороны).

5. Намечены перспективные практического использования пентафосфатов в новой технике:

а) твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$ представляют интерес как эффективный лазерный материал, излучающий в ИК области спектра ($\lambda = 1,06$ мкм; время жизни люминесценции - 310 мсек), имеющий ряд преимуществ по сравнению с известным твердотельным лазером - иттриво-алюминиевым гранатом;

б) предложен новый люминофор $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$, предназначенный для исправления цветности ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ; он позволяет преобразовывать коротковолновое излучение ртутного разряда горелки лампы в синей части спектра в излучение в оранжево-красной области и имеет более высокую эффективность люминесценции по сравнению с промышленным люминофором Л-43 ($\text{YVO}_4 \cdot \text{Eu}$).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Доманский А.И., Пирятко М.М. Кристаллохимия пентафосфатов раз. - Журн. неорг. химии, 1975, т.20, № 10, с.2618-2624.

2. Бондарь И.А., Доманский А.И., Мезенцева Л.П., Деген М.Г., Калинин Н.Е. Физико-химическое исследование ортофосфатов раз. - Журн. неорг. химии, 1976, т.21, № 8, с.2045-2050.

3. Бондарь И.А., Мамедов Т.Г., Мезенцева Л.П., Щербаков И.А., Доманский А.И. Синтез и исследование монокристаллов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{P}_2\text{O}_7$. - Квантовая электроника, 1974, т.1, № 12, с.2625-2628.
4. Мезенцева Л.П., Бондарь И.А., Доманский А.И., Щербаков И.А. Твердые растворы пентафосфатов рзэ и их люминесцентные свойства. - XI Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 9, М., 1975, с.134-135.
5. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Доманский А.И. Кристаллохимические превращения и свойства фосфатов рзэ. - В кн.: Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами, М., 1975, с.124-126.
6. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Доманский А.И., Щербаков И.А. Фосфаты редкоземельных элементов. - В кн.: Термодинамика и свойства конденсированных силикатных и окисных систем, Братислава, 1976, с.186-197.
7. Мезенцева Л.П., Доманский А.И., Бондарь И.А. Новый тип метафосфата скандия. - Журн. теор. химии, 1977, т.22, № 1, с.84-86.
8. Мезенцева Л.П., Бондарь И.А. Химия фосфатов гадолиния. - В кн.: Химия и технология редких и рассеянных элементов: Тез. докл. Всесоюзн. совещ., Ереван, 1978, с.11.
9. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Королева Л.Н., Валтере А.Я. Процессы фазообразования в фосфатных системах с рзэ при высоких температурах. - X Всесоюзн. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии: Тез. докл., Киев, 1978, с.142-144.
10. Бондарь И.А., Деген М.Г., Мезенцева Л.П., Королева Л.Н. Процессы образования и роста кристаллов ниобатов европия и иттрия и ортофосфата эрбия. - 6-ая Международн. конф. по росту кристаллов: Расшир. тез., т.4, М., 1980, с.373-374.
11. Bondar I.A., Degen M.G., Mezentsava L.P., Koroleva L.N. Formation and growth processes of rare earth niobates and phosphates. - Ceramurgia Intern., 1980, v.6, N 4, p.148-150.

12. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П., Мень А.Н., Воробьев Ю.П. Получение, строение, свойства монокристаллов твердых растворов рзэ и применение к ним метода кластерных компонентов. - В кн.: Редкие металлы и сплавы с монокристаллической структурой. М., 1981, с.100-106.

13. Мезенцева Л.П., Бондарь И.А., Пирютко М.М. Химия фосфатов гадолиния. - В кн.: Химия и технология редких и рассеянных элементов, вып. I, Ереван, 1981, с.159-166.

14. Hovvátz I., Mészáros L.P., Figuach V. Dehydration of $GdPO_4 \cdot nH_2O$. - *Chemické Zvesti*, 1981, 8.35, № 3, s.335-338.

15. Бондарь И.А., Мезенцева Л.П. Закономерности фазообразования в поликомпонентных фосфатных системах. - В кн.: Физико-химические исследования фосфатов: Тез. докл., ч. I, Л., 1981, с.59-60.

Мезенцев

М 30801. Подписано к печати 28-IV-83 г. Формат бумаги 60×84¹/₁₆.
Объем 1 печ. лист. Тираж 100. Заказ 3560. Бесплатно.

Тип. газ. «На страже Родины»