

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

На правах рукописи

ЗАЙНУЛЛИН ГЕННАДИЙ ГАБДУЛОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ
ИЗОМОРФНОГО РЯДА
КСЕНОТИМ—ЧЕРНОВИТ**

Специальность 04.00.20 - минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар, 1997

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии
Института геологии и лаборатории коллоидного материаловедения
Института химии Коми научного центра УрО РАН.

Научный руководитель: Член-корреспондент РАН А.М. Асхабов

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук
В.А. Петровский, Институт геологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
кандидат геолого-минералогических наук
Ф.И. Демин, Сыктывкарский государственный
университет, г. Сыктывкар

Ведущая организация: ВНИИСИМС, г. Александров

Защита состоится 19.11.1997 г. в 10 часов, на заседании Диссертаци-
онного совета Д.200.21.01 по защите диссертаций на соискание ученой сте-
пени кандидата геолого-минералогических наук в Институте геологии Ко-
ми научного центра УрО РАН по адресу:
167610, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, ауд. 218.
Факс: (8212) 42-53-46

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Коми научного центра.

Автореферат разослан “19” октября 1997 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук

А.Б.Макеев

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В бинарной системе на основе фосфата и арсената иттрия (ксенотим-черновит) наблюдается редкий случай изоморфизма между фосфором и мышьяком. В силу этого, физико-химическое исследование этой системы привлекает внимание минералогов и геохимиков. Данная система представляет интерес как с точки зрения расшифровки условий природного минералообразования, так и искусственного синтеза кристаллов. Смешанные кристаллы изоморфного ряда ксенотим-черновит обладают целым рядом технически ценных свойств. В частности, уникальные люминесцентные свойства кристаллов такие, как большое значение сечения поглощения, низкие пороги генерации, относительно большие длительности радиационных времен жизни метастабильного уровня делают их перспективными материалами, например, в лазерной технике. Решение минералогенетических и технологических задач требует систематического экспериментального исследования данной системы, определение диаграммы состояния и технологических параметров синтеза кристаллов.

Цель работы состоит в установлении количественных закономерностей поведения бинарной системы в различных P,T-условиях, использовании их в решении практических задач получения монокристаллических образцов различного состава и исследовании их физико-химических свойств.

При этом решались следующие **задачи**: (1) синтез кристаллических образцов твердых растворов изоморфного ряда черновит-ксенотим в широком температурном диапазоне от 25 до 2100°C; (2) выявление закономерностей поведения бинарной системы фосфат-арсенат иттрия в зависимости от температуры синтеза и определение областей существования твердых растворов; (3) сопоставление полученных экспериментальных результатов с природной системой ксенотим - черновит.

Объект и методы исследования. Решение поставленных задач основывается на комплексном исследовании бинарной системы черновит-ксенотим методами рентгенофазового и рентгенографического анализов, ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенолюминесценции. Синтез твердых растворов черновит - ксенотимового ряда осуществлялся методами синтеза из водных растворов, кристаллизацией в гелевой среде, гидротермальным синтезом, кристаллизацией из расплава и из раствора в расплаве.

Научная ценность работы определяется тем, что впервые проведено систематическое исследование бинарной системы фосфат - арсенат иттрия, результатом которой явилось построение диаграммы состояния, определяющей границы устойчивости смешанных фосфат-арсенатных соединений и разработаны основы технологии синтеза монокристаллических образцов данного класса соединений.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При температурах до 500°C в условиях гидротермального синтеза бинарная система черновит - ксенотим образует твердые растворы в ограниченной области состава, которая расширяется с повышением температуры.

2. Асимметрия кривой распада твердых растворов позволяет утверждать, что определяющим при изоморфном замещении является фактор химической связи в образующихся соединениях.

3. Бинарная система фосфат-арсенат иттрия при нормальных условиях (T=20°C, P=1 атм.) образует непрерывный ряд твердых растворов кристаллогидратов с разрывом, т.е. реализуется случай изодиморфизма, сосуществования двух независимых непрерывных изоморфных рядов.

Практическая значимость работы состоит в том, что полученные результаты позволяют оптимизировать процессы, связанные с выращиванием кристаллов изоморфного ряда черновит-ксенотим методами кристаллизации в гелевой среде, гидротермального синтеза и кристаллизацией из раствора в расплаве, а также получения мелкодисперсных порошков соединений смешанного состава методом соосаждения из водных растворов.

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на Федоровской сессии (Ленинград, 1983), III и IV региональной сессии по "Физике минералов" (Свердловск, 1987, 1988), на 9, 10 и 11 Коми республиканских молодежных научных конференциях (Сыктывкар, 1985; 1987, 1990), Международном минералогическом семинаре (Сыктывкар 1997), Всероссийской конференции "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов" (Сыктывкар, 1997), на ряде заседаний Сыктывкарского отделения ВМО.

Основное содержание диссертации изложено в 5 статьях, 9 тезисах докладов, 1 монографии.

Диссертационная работа общим объемом 189 страниц, состоит из введения, четырех глав, заключения, и списка литературы, 53 рисунка, 37 таблиц.

Автор благодарен научному руководителю А.М.Асхабову, Н.П.Юшкину, В.А. Петровскому, а также сотрудникам института геологии А.Ф.Кунцу, Г.Н.Низамутдинову - за участие в выполнении работы на отдельных ее этапах, Г.Е.Богданову, В.Н.Чередову, Л.Р.Рочеву, О.А.Падериной, А.А.Иевлеву, А.А.Выборову, В.И.Ракину, В.П.Лютюеву, Л.Л.Ширяеву, В.Н.Филиппову за оказанную помощь, ценные замечания и советы при выполнении работы.

ПРИРОДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ РЯДА ЧЕРНОВИТ-КСЕНОТИМ

Ксенотим является промышленным иттриевым минералом, добываемым, в основном, в россыпных месторождениях вместе с касситеритом, монацитом.

Черновит, арсенат иттрия, впервые открыт на Приполярном Урале Б.А.Голдиным, Н.П.Юшкиным, М.В.Фишманом (Голдин и др., 1967,1968) и был назван в честь выдающегося исследователя геологии и полезных ископаемых Европейского Севера профессора А.А.Чернова.

Минерал встречается обычно в кварц-пьемонтитовых прожилках в виде идиоморфных кристаллов в радиально-лучистом пьемонтите, реже в кварц-альбитовых зонах прожилков.

В Швейцарии черновит был встречен в жилах альпийского типа в ассоциации с дымчатым кварцем, адуляром, сфеном, анатазом, рутилом, магнетитом, монацитом, кафарситом, асбекаситом, флюоритом, турмалином, синхиситом (Graeser и др., 1973, 1976).

Китайскими исследователями приводятся данные минералогенетических особенностей природного черновита и его физико-химические характеристики (Chen, Li 1979).

В сеноманских песчаниках Чехословакии найден черновит, который тесно ассоциируется с крандолитом и уранитом, имеет ромбовидное очертание и находится в небольших пустотах между обломочными зернами кварца (Scharmoba,1990).

Черновит и ксенотим относятся к структурному типу циркона, имеют одинаковый тип химической формулы ABX_4 , содержание элементарной ячейки кристаллических структур обоих соединений одинаково: $z=4$; параметры элементарной ячейки близки и не превышают 15%, радиусы взаимозамещающих ионов (P^{5+} и As^{5+}) также отличаются менее чем на 15%.

Поэтому следует предполагать, что между ксенотимом и черновитом образуется изоморфная серия твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ФОСФАТ-АРСЕНАТ ИТТРИЯ (МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Экспериментальные работы по синтезу кристаллов фосфата и арсената иттрия, а также кристаллов смешанного состава были проведены методами соосаждения из водных растворов при комнатной температуре, кристаллизацией в геле, в гидротермальных системах в температурном интервале 300-500°C, твердофазным синтезом при 1000-1250°C, кристаллизацией из раствора в расплаве, расплавленным методом в вакууме (1500- 2100°C). Образцы, полученные вышеприведенными способами, были исследованы методами рентгенофазового и рентгенографического анализов, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Состав образцов определялся химическим методом и

рентгеновским микронзондовым анализом. Морфологические особенности кристаллов исследовались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

СИНТЕЗ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. Получение арсената и фосфата иттрия, а также соединений смешанного состава при нормальных условиях осуществлялось методом осаждения из водного раствора. Реактивами служили оксид иттрия Y_2O_3 марки "ИТО-ЛЮМ", нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки "хч", однозамещенный арсенат натрия $NaH_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ марки "чда", однозамещенный фосфат калия KH_2PO_4 ("осч") и двузамещенный фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ ("осч").

На основе данных рентгенофазового, рентгенографического и химического анализов установлено, что при комнатных температурах в системе фосфат-арсенат иттрия образуются два независимых ряда твердых растворов, один из которых ограничен интервалом состава от 100 до 84 мол.% YPO_4 , кристаллизующийся в моноклиной сингонии аналогично минералу черчиту ($2Y,Er,La,Nd,Ce)PO_4 \cdot 4H_2O$ (пр.гр. C_{2h}^6-A2/a) и второй ряд смешанных кристаллов в интервале состава от 60 до 100 мол.% $YAsO_4$, относящийся к тетрагональной сингонии аналогично черновиту (пр.гр. $I4_1/amd$). В промежуточном интервале составов образцы представляют собой рентгеноаморфные продукты (рис.1).

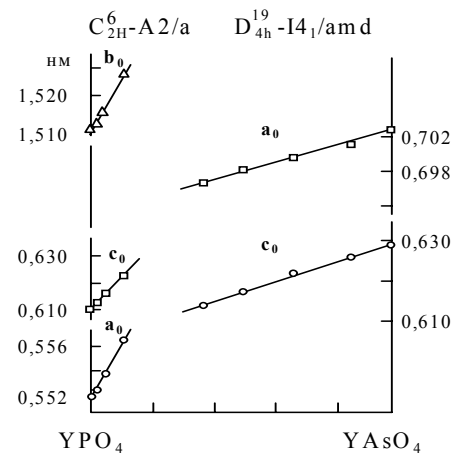


Рис.1. Зависимость параметров решетки твердых растворов $Y P_x As_{1-x} O_4 \cdot n H_2 O$, синтезированных методом соосаждения из водных растворов, от соотношения P/As (мол.%).

Термический анализ смешанных образцов кристаллогидратов показал, что дегидратация твердых растворов со структурной черчита сопровождается потерей воды в две стадии. На первом этапе до 100°C выделяется вода, связанная по цеолитному типу, а на втором - кристаллизационно связанная, о чем свидетельствует эндопик в области 260-300°C. Для образцов же со структурой ксенотима потеря воды протекает без явно выраженных эндозффектов, что свидетельствует о вхождении практически всей воды в структуру соединения по цеолитному типу. Состав кристаллогидратов, рассчитанный из потери воды, отвечает формуле $Y P_x As_{1-x} O_4 \cdot 2 H_2 O$.

Исходя из представленных результатов ИК-спектроскопии кристаллогидратов по характеру их спектра, по крайней мере, в области поглощения H_2O , достаточно просто определить тип структуры синтезированных образцов, а по смещению максимума компонента колебания $\nu_{as}(AsO_4)$ возможно количественное определение состава твердых растворов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ГЕЛЯ. В среде геля выращивание кристаллов фосфата иттрия проводилось методом встречной диффузии. Использовались варианты Т-образной и U-образной трубки. Гель готовился на основе метасиликата натрия и кислот CH_3COOH , HCl , $C_4H_6O_6$. При синтезе использовались растворы KH_2PO_4 и $(NH_4)_2HPO_4$, YCl_3 , $Y(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$. В зависимости от условий проведения эксперимента были получены различные результаты.

В условиях встречной диффузии в геле, приготовленном на основе CH_3COOH , на границе перекрывания диффундирующих растворов получено образование, представленное в работе как "линза", диаметр которой ограничивается стенками трубки.

По результатам рентгенофазового анализа полученные образцы не удалось идентифицировать как кристаллогидраты, поскольку материал представляет собой рентгеноаморфный продукт, а по данным ИКС является водным фосфатом иттрия.

В силу того, что фосфат иттрия является труднорастворимым соединением и получить монокристаллические образцы в одну стадию в геле представляется достаточно сложной задачей, то опробован метод двухстадийного синтеза.

Двухстадийный процесс выращивания фосфата иттрия проводился в среде геля метасиликата натрия через стадию образования малорастворимого соединения тартрата иттрия обработкой геля, приготовленного на основе $C_4H_6O_6$, растворами YCl_3 и $Y(NO_3)_3$, в результате чего получены сферолитоподобные кристаллы тартрата иттрия. Вторая стадия процесса заключалась в повторной обработке геля, но раствором, содержащим фосфат-ион PO_4^{3-} , по мере диффузии которого в гель происходило растворение сферолитных агрегатов тартрата иттрия и образование хорошо сформированных кристаллов фосфата иттрия.

Дальнейшее усовершенствование метода встречной диффузии позволило применить методику одностадийного выращивания кристаллов. При этом исключался этап предварительной обработки геля раствором содержащего Y^{3+} , а гель непосредственно обрабатывался растворами YCl_3 или $Y(NO_3)_3$ и KH_2PO_4 или $(NH_4)_2HPO_4$. Проведение синтеза в таких условиях показало, что в приграничной области верхнего раствора образуются сферолитоподобные кристаллы тартрата иттрия, как в случае первой стадии двухстадийного цикла, и хорошо сформированные монокристаллы фосфата иттрия в нижней части гелевого столбика.

Данные ИКС и дифрактометрии, полученные на монокристаллических образцах свидетельствуют о том, что полученные образцы представляют собой кристаллогидраты фосфата иттрия с переменным содержанием воды.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ. Для изучения поведения бинарной системы фосфат-арсенат иттрия при температурах до $500^\circ C$ был применен метод гидротермального синтеза смешанных кристаллов состава $Y_rAs_{1-x}O_4$. Проведенные эксперименты в данных условиях позволили получить достаточно надежные результаты о состоянии исследуемой системы и предсказать возможные пути синтеза монокристаллических образцов.

Экспериментальное изучение образования твердых растворов в гидротермальных условиях проводилось в двух системах: YPO_4 - $YAsO_4$ - HCl - H_2O (1) и YPO_4 - $YAsO_4$ - NH_4Cl - H_2O (2).

Получены образцы трех изотерм 300 , 400 и $500^\circ C$ для системы YPO_4 - $YAsO_4$ - HCl - H_2O и двух изотерм 400 и $500^\circ C$ для системы YPO_4 - $YAsO_4$ - NH_4Cl - H_2O .

Фазовый состав полученных образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии на порошках на установке ДРОН (CuK_α -излучение). Однофазные образцы получены в узком интервале состава для температуры $300^\circ C$ с содержанием в исходной шихте 10 мол.% $YAsO_4$. По мере повышения температуры область существования твердых растворов расширяется и достигает максимума при $500^\circ C$ в интервале состава 40 мол.% $YAsO_4$ и 10 мол.% YPO_4 . Следует обратить внимание на то, что для системы (2) фиксируется фаза, не относящаяся как к крайним членам ряда, так и твердым растворам данной системы. Очевидно, что формируются кристаллы, представляющие собой продукт взаимодействия шихты с используемым минерализатором NH_4Cl . Данные фотометода свидетельствуют о том, что новообразующаяся фаза представляет собой изоморфный ряд, поскольку существует корреляционная зависимость d_{hkl} от состава исходной шихты, в частности, от содержания $YAsO_4$. Новообразующаяся фаза фиксируется для состава с 90 мол.% $YAsO_4$ при $400^\circ C$ и начиная с 30 мол.% $YAsO_4$ при $500^\circ C$ и представляет собой твердые растворы изоморфного ряда, возможно, двойных солей арсената-фосфата иттрия и NH_4Cl .

Подтверждением существования посторонней фазы служат данные морфологического изучения образцов, проведенное методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило не только выявить морфологические особенности кристаллов изоморфного ряда фосфат-арсенат иттрия, но и что в системе YPO_4 - $YAsO_4$ - NH_4Cl - H_2O при $500^\circ C$ для составов исходной шихты содержащей до 30 мол.% $YAsO_4$, образуются кристаллы тетрагонально-дипирамидального габитуса выше этой точки, наряду с фазой твердых растворов, обнаруживаются тонкопластинчатые кристаллы, которые под электронным лучом микроскопа "интерферируют", что вызвано расслаиванием кристаллов (такой же эффект наблюдается для слюдоподобных структур).

ИК спектры твердых растворов, полученных в условиях гидротермального синтеза при температурах 300, 400 и 500°C в системах $YPO_4-YAsO_4-HCl-H_2O$ и $YPO_4-YAsO_4-NH_4Cl-H_2O$, исследовались при помощи спектрометра DS-701G "Jasco" в диапазоне 200-4000 cm^{-1} с применением методики растирания образцов в вазелиновом масле.

Спектры твердых растворов так же, как и крайних членов ряда, носят дискретный характер, отличаются небольшим числом полос в области валентных и деформационных колебаний в частотном интервале 800-1100 cm^{-1} и 400-700 cm^{-1} соответственно и большим числом полос в интервале 200-400 cm^{-1} , ответственных за трансляционные колебания мостиков Me-O. В спектрах промежуточных составов проявляются полосы поглощения, характерные для крайних членов ряда, интенсивность которых меняется симбатно содержанию соответствующего компонента в твердом растворе.

Обращает на себя внимание также то, что, только в случае изотермы 500°C в системе $YPO_4-YAsO_4-NH_4Cl-H_2O$ проявляются в спектрах примесные полосы, т.е. полосы в спектрах твердых растворов, несоответствующие по частоте ни одному из крайних членов ряда в области частот выше 550 cm^{-1} . Эти полосы проявляются, начиная с состава с 30 мол.% арсената иттрия в исходной шихте, интенсивность которых изменяется в зависимости от положения их в спектре. Для полос в интервале 680-780 cm^{-1} (полосы 690 и 750 cm^{-1}) не проявляется однозначной зависимости интенсивности от состава, в то время как для полосы 607 cm^{-1} интенсивность симбатно меняется по мере увеличения содержания $YAsO_4$.

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа с ИК спектрами для систем фосфат-арсенат иттрия образование твердых растворов в условиях гидротермального синтеза в интервале температур 300-500 °C для систем $YPO_4-YAsO_4-HCl-H_2O$ и $YPO_4-YAsO_4-NH_4Cl-H_2O$ прослеживается в узком интервале составов до 40 мол.% $YAsO_4$ и 10 мол.% YPO_4 при 500°C в обеих системах по данным рентгенофазового анализа и несколько более широком по данным ИКС, для чего были привлечены результаты, полученные на образцах, синтезированных методом твердофазного синтеза. В промежуточном интервале сосуществуют две фазы твердого раствора, состав которых определяется границей распада смешанных соединений.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ. В силу того, что гидротермальным синтезом в исследуемом интервале температур (300-500 °C) не удалось определить верхние границы существования твердых растворов в системе YPO_4-YAsO_4 , проведен твердофазный синтез при 1000-1250 °C керамических образцов смешанного состава $YPr_xAs_{1-x}O_4$ как простым спеканием порошков фосфата и арсената иттрия, так и с использованием минерализатора, в качестве которого был выбран NaCl, вводимый в количестве нескольких мол.%.

На рентгенограммах всех образцов наблюдаются четкие рефлексы в дальних углах, вплоть до рефлекса (620) в области $2\theta=90^\circ$, что позволило определить параметры решеток синтезированных образцов с

точностью ± 0.0002 нм. О высоком качестве (однофазность, гомогенность, отсутствие напряжений) смешанных кристаллов свидетельствует тот факт, что на рентгенограммах отсутствуют линии посторонних фаз и удается разрешить весьма близко расположенные рефлексы.

Изменение периодов идентичности при образовании твердых растворов происходит в соответствии с законом Вегарда, являющееся линейной функцией атомных концентраций компонентов решетки фосфата и арсената иттрия с периодами идентичности a_0 и c_0 и может быть представлено следующими уравнениями регрессии (нм), где x - моль. доля YPO_4 :

$$a_0 = 0.7037 - 0.0150x$$

$$c_0 = 0.6286 - 0.0286x$$

для образцов, синтезированных обжигом кристаллогидратов и

$$a_0 = 0.7022 - 0.0159x$$

$$c_0 = 0.6253 - 0.0286x$$

для образцов, синтезированных с минерализатором NaCl. Следует отметить, что изменение периодов идентичности a_0 и c_0 описывается в зависимости от условий синтеза образцов разной системой уравнений регрессии.

В спектрах ИКС наблюдается закономерное перераспределение интенсивности полос поглощения фосфат- и арсенат-ионов в зависимости от состава образцов, спектры носят дискретный характер, отличаются небольшим числом полос в области валентных и деформационных колебаний, а характер изменения положения максимума колебания $\nu_{as}(AsO_4)$ является количественной характеристикой состава полученных твердых растворов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА. Ввиду того, что физико-химические свойства фосфатов и арсенатов РЗЭ при высоких температурах, близких к температурам плавления, изучены недостаточно полно, а система YPO_4-YAsO_4 к тому же практически не изучалась вследствие того, что при таких условиях она претерпевает процессы термической диссоциации, были проведены исследования поведения бинарной системы фосфат-арсенат иттрия в условиях кристаллизации из расплава.

Для образцов черновита и ксенотима установлено, что YPO_4 плавится при температурах 1900-1950 °C, в то время как для $YAsO_4$ плавление не зафиксировано до температуры 2100°C. Для промежуточных составов температура плавления повышается по мере увеличения содержания в исходной смеси черновита.

Зафиксировано, что кристаллизация из расплава в условиях вакуума в системе YPO_4-YAsO_4 приводит к образованию фазы оксофосфата иттрия, сосуществующей с фазой ксенотима. Присутствие в исходной шихте черновита не приводит к образованию смешанной фосфат-арсенатной фазы твердых растворов. Незначительное содержание As для всех образцов по отношению к фосфору, свидетельствует о протекании процессов термической диссоциации черновита и примесном характере мышьяка.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ. Синтез монокристаллов черновита и ксенотима, а также кристаллов смешанного состава осуществлен методом кристаллизации из раствора в расплаве. Для получения кристаллов были опробованы как однокомпонентные ($Pb_2P_2O_7$, $Pb_2As_2O_7$, $K_2Mo_3O_{10}$) так и многокомпонентные плавни (MoO_3-WO_3 , $WO_3-Pb_2P_2O_7$, $WO_3-Pb_2As_2O_7$, $WO_3-NaCl-Pb_2P_2O_7$, $WO_3-Pb_2As_2O_7$, $WO_3-NaCl-Pb_2P_2O_7-Pb_2As_2O_7$). Наиболее результативным оказался плавление на основе пирофосфата и пироарсената свинца, с которым были получены образцы как номинально чистых YPO_4 и $YAsO_4$, так и кристаллов смешанного состава $Y_{1-x}As_xO_4$.

Ростовые эксперименты проводились в платиновых тиглях объемом 40 см^3 в температурном интервале $1250-900 \text{ }^\circ\text{C}$ в условиях спонтанной кристаллизации в электротеплах шахтного типа.

В случае, когда для получения кристаллов изоморфного ряда черновит-ксенотим в качестве плавня использовали смесь пирофосфата и пироарсената свинца, в системе формируются кристаллы с переменным содержанием фосфора и мышьяка $Y_xAs_{1-x}O_4$, что фиксируется на рентгенограммах четко выраженными рефлексам до углов $2\theta=100^\circ$ со смещением в сторону меньших углов по мере увеличения в образцах мышьяка.

На основании полученных значений d_{hkl} рассчитаны периоды идентичности образцов твердых растворов. Учитывая результаты химического анализа, изменение параметров решетки твердых растворов находится в соответствии с законом Вегарда, т.е. параметры a_0 и c_0 является линейной функцией атомных концентраций. При введении в плавление добавки $NaCl$ и WO_3 в системе так же образуются смешанные кристаллы с хорошо разрешенными рефлексам на рентгенограммах при углах более 70° .

Достаточно большую информационную нагрузку несут спектры ИКС (рис.2), на основании которых установлена концентрационная зависимость интегральной интенсивности и частот поглощения валентных колебаний ν_3 связи P-O и As-O, причем по-

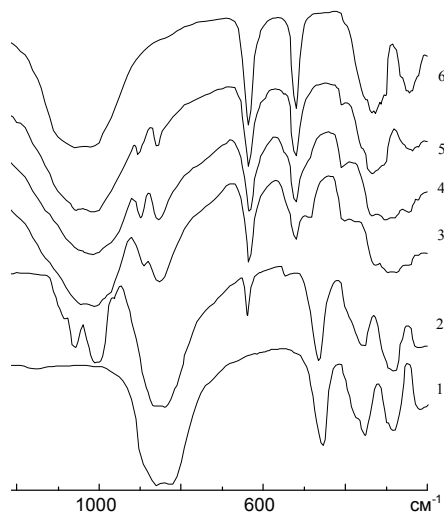


Рис.2. ИК-спектры поглощения кристаллов смешанного состава, синтезированных в системе $YPO_4-YAsO_4-Pb_2P_2O_7-Pb_2As_2O_7$ с содержанием в исходной шихте: 1-100; 2-80; 3-50; 4-40; 5-20; 6-0 мол.% $YAsO_4$.

следнее может быть использовано для экспрессного определения состава образующихся твердых растворов (рис.3).

Характерными морфологическими особенностями выращенных кристаллов черновита и ксенотима является то, что рост сопровождается образованием кристаллов тетрагонально-призматического габитуса, причем для черновита характерны короткопризматические, а ксенотима – длиннопризматические кристаллы, если выращивание проводится в расплаве $Pb_2P_2O_7$ и $Pb_2As_2O_7$. В обоих случаях простыми формами являются тетрагональная призма, тетрагональная дипирамида и, в редких случаях, пинакоид. Для промежуточных составов возможны случаи образования игольчатых, пластинчатых кристаллов. Скелетные формы встречаются практически во всех ростовых экспериментах.

Механизм формирования полых каналов, образующихся в кристаллах смешанного состава в вышеприведенных системах, может быть представлен следующим образом. В определенные этапы своего роста ступени, образующие продольную штриховку, резко ускоряют свой рост в нормальном к грани направлении, что приводит к образованию высоких макроступеней, которые, в свою очередь, разрастаясь в тангенциальном к грани направлении, блокируют поступление материала к внутренним поверхностям растущего кристалла. Дальнейший рост макроступени приводит к смыканию ее с близко расположенной макроступенью и зарастанию с центральных областей кристалла к его вершине, что приводит к образованию внутренних полых каналов в кристалле.

Образование изометричных кристаллов с плохо развитой гранной поверхностью наблюдается при использовании в качестве плавня смеси WO_3 и MoO_3 . Редкие кристаллы имеют гранную поверхность. Обратный эффект наблюдается в случае, когда в шихту вводится Y_2O_3 вместо $YAsO_4$ и YPO_4 с заданным соотношением. Образцы представлены в виде хорошо сформированных кристаллов тетрагонально-дипирамидального габитуса.

Исходя из составов синтезированных кристаллов при равных соотношениях в исходной шихте P/As для разных температур и при использовании в качестве плавня $Pb_2As_2O_7-Pb_2As_2O_7$, происходит неоднозначное перераспре-

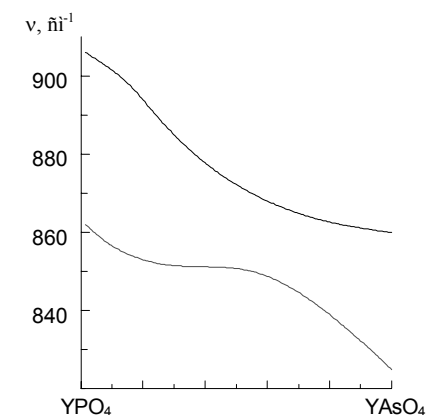


Рис.3. Изменение положения максимума компонент валентного колебания $\nu_{as}(AsO_4)$ твердых растворов, синтезированных из раствора в расплаве пироарсената-пирофосфата свинца от соотношения P/As.

деление компонентов твердого раствора между формирующимися кристаллами и маточным расплавом, что определяется коэффициентом распределения соответствующего компонента твердого раствора.

Таким образом, в условиях раствор-расплавной кристаллизации были получены кристаллические образцы твердых растворов бинарной системы YPO_4 - $YAsO_4$ на всем интервале составов с использованием в качестве высокотемпературных растворителей смеси оксидов WO_3 и MoO_3 , а также пирофосфата - пироарсената свинца. Учитывая достаточно узкую метастабильную область кристаллизации введение в расплав добавки WO_3 и $NaCl$ при использовании плавня из смеси $Pb_2P_2O_7$ и $YAsO_4$ снижало вязкость расплава и позволило получить монокристаллические образцы смешанного состава, достаточные для проведения их физико-химических исследований.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЧЕРНОВИТ-КСЕНОТИМ И ПЕРСПЕКТИВЫ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОГО СОСТАВА

Возможность получения кристаллов смешанного состава во многом определяется тем, к какому типу диаграмм состояния относится исследуемая система.

Анализ результатов, полученных в ходе выполнения работы, свидетельствует о следующем. Для системы фосфат-арсенат иттрия при температурах до $500^\circ C$ существует ограниченная область существования твердых растворов, которая расширяется по мере повышения температуры и переходит в непрерывный ряд твердых растворов при температурах выше $500^\circ C$.

На основании данных, полученных методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, области существования твердых растворов при умеренных температурах определяются следующим образом. При $300^\circ C$ изоморфное замещение обнаруживается в очень узких интервалах состава до 7 мол.% $YAsO_4$ в ксенотиме и менее 5 мол.% YPO_4 в черновите. При $400^\circ C$ – охватывает интервал составов от 0 до 35 и от 87 до 100 мол. % арсената иттрия и от 0 до 47 и 85 до 100 мол.% $YAsO_4$ при $500^\circ C$. Непрерывный ряд твердых растворов фиксируется при температурах выше $500^\circ C$. Эти данные позволяют предложить следующую диаграмму состояния бинарной системы фосфат-арсенат иттрия (рис.4). Отсутствие данных в интервале температур 500 - $1000^\circ C$ не позволяют более детально представить характер и асимметрии кривой распада твердых растворов.

Что касается кристаллогидратов смешанного состава, синтезированных при комнатной температуре, то непрерывный ряд твердых растворов прослеживается на всем интервале составов, причем реализуется случай изоморфизма, т.е., в системе фосфат-арсенат иттрия образуются два структурно различных изоморфных ряда, представленных кристаллогидратами моноклинной сингонии (пр.гр. C_{2h}^6 - $A2/a$) аналогично черчиту до состава с

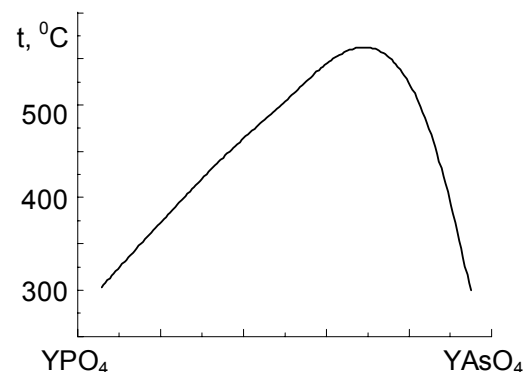


Рис.4. Диаграмма состояния бинарной системы черновит-ксенотим при температурах до $500^\circ C$.

правило, приводит к расширению области изоморфизма.

Состояние системы черновит-ксенотим является определяющим при выборе оптимальных условий синтеза кристаллов смешанного состава. Если говорить о получении поликристаллических материалов на основе смешанных соединений фосфат-арсената иттрия, то этот вопрос не вызывает никаких сомнений. Такие материалы достаточно просто получить, используя разработанные методики как гидротермального, так и твердофазного синтеза. Для получения же монокристаллов этого ряда с заданным составом следует учитывать тот факт, что при температурах ниже $1000^\circ C$ неизбежно будут фиксироваться процессы распада твердых растворов. Поэтому выращивание кристаллов предпочтительнее вести при температурах 1200 - $1300^\circ C$, при которых наблюдается полная смесимость компонентов твердого раствора, с последующей закалкой от температуры 900 - $1000^\circ C$, либо вводить в кристаллы стабилизирующие примеси, предотвращающие их распад, что, вероятнее всего, наблюдается в природных кристаллах черновит-ксенотима в интервале состава от 60 до 100 мол.% $YAsO_4$.

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ИЗОМОРФНОГО РЯДА ЧЕРНОВИТ-КСЕНОТИМ

Фосфаты и арсенаты РЗЭ относятся к классу так называемых гетеродесимических соединений, т.е. соединения, у которых наряду с коллективными свойствами, обусловленными периодичностью кристаллической решетки, сильно выражены локальные свойства.

В настоящей работе исследованы спектры рентгенолюминесценции продуктов гидротермального синтеза твердых растворов при 400 и $500^\circ C$ в сис-

13 мол.% $YAsO_4$ и кристаллогидратами тетрагональной сингонии (пр.гр. D_{2h}^{19} - $I4_1/amd$), аналогично структуре ксенотима вне вышеуказанного интервала. То, что кристаллогидраты фосфата и арсената иттрия образуют непрерывную серию твердых растворов уже при комнатной температуре, объясняется тем фактом, что происходит усложнение состава соединения, а это, как

теме YPO_4 - $YAsO_4$ - HCl - H_2O и номинально чистых арсената и фосфата иттрия, а также образцов твердых растворов полученных, в условиях соосаждения, твердофазного и раствор-расплавного синтезов.

Спектры люминесценции (РЛ) снимались при комнатной температуре. Для возбуждения люминесценции использовалась рентгеновская трубка БСВ-2 (Мо-анод). Ускоряющее напряжение, ток трубки составляли 55 кВ и 4 μ а. Оптическое излучение образцов разлагалось в спектре при помощи монохроматоров ДМР-4 (кварцевая оптика) и SPM-2 (стекло). Регистрация и запись спектров велась при помощи фотоумножителей ФЭУ-106 (170-830 нм) и ФЭУ-79 (300-830 нм) и самописцев К-200.

Спектры гидротермально синтезированных твердых растворов состоят из набора малоинтенсивных широких полос с резко выраженными максимумами и узких линий, принадлежащих f-f и f-d переходам редкоземельных центров. В большинстве случаев определение положения максимумов полос затруднено. Структура их неоднородна. Выделены наиболее интенсивные линии: 312 нм, полосы 336 и 356 нм, а также 376, 412, 434, 469, 474, 518, 533, 562, 581, 599, 634, 692, 723 нм. Специальной задачи по интерпретации природы линий не стояло, но для ряда линий, учитывая слабое взаимодействие ионов TR^{3+} с различными матрицами, можно говорить о том, что линия 312 нм обусловлена излучательными переходами ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} . Полосы 336 и 356 нм можно приписать переходам ${}^5D_{3/2} - {}^2F_{5/2}$ и ${}^5D_{3/2} - {}^2F_{7/2}$ соответственно, иона Ce^{3+} . Остальные линии в спектрах, вероятнее всего, следуют относить к переходам в ионах Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} .

В спектрах РЛ кристаллогидратов наряду с интенсивными линиями, принадлежащими f-f и f-d переходам редкоземельного центра Gd^{3+} (полоса 312 и 306 нм), проявляются малоинтенсивные широкие полосы 336 и 362 нм шириной 30 нм, центрами излучения которых являются, по всей вероятности, PO_4^{3-} группировки. Следует заметить, что интенсивность этих полос резко ослабляется по мере увеличения содержания в образце арсенатной компоненты, причем проявляются они только для образцов кристаллогидратов моноклинной сингонии. В образцах же, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, проявляются только узкие полосы относящиеся к излучательному переходу ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} с неоднозначным перераспределением интенсивности в зависимости от состава образца.

Характер спектра резко изменяется для этих же образцов кристаллогидратов, отожженных при 1200°C. Спектр носит линейчатый характер с набором как малоинтенсивных, так и достаточно интенсивных полос излучения. Наиболее интенсивная полоса 312 нм относится к Gd^{3+} -иону и проявляется для всех образцов.

Для образцов смешанного состава, полученных в условиях кристаллизации из раствора в расплаве с применением в качестве плавня смеси пирофосфата и пироарсената свинца, спектры представлены широкой малоин-

тенсивной полосой в области 350-700 нм, интерпретация которой представляется затруднительной задачей.

Проявляющееся в спектрах РЛ интенсивное свечение, обусловленное присутствием в структуре различных TR, связано, как выяснено, классом реагентов, используемых при синтезе смешанных соединений $YR_xAs_{1-x}O_4$. Так, синтезированные из $Y(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$ марки "хч" арсенофосфаты иттрия проявляют линейчатый характер спектра с набором интенсивных линий свечения, в то время как для Y_2O_3 марки "00" или "ИТО-ЛЮМ" спектр представлен широкой полосой излучения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. По экспериментальным данным определены условия синтеза как поликристаллических образцов, так и монокристаллов изоморфного ряда ксенотим – черновит на всем интервале состава в температурном интервале вне области распада твердых растворов.

2. Установлено, что образование твердых растворов при умеренных температурах (до 500°C) предпочтительнее происходит со стороны ксенотима в силу определяющей роли фактора химической связи.

3. При нормальных условиях ($P=1$ атм, $T=20^\circ C$) в системе фосфат-арсенат иттрия получены образцы кристаллогидратов образующих непрерывный ряд твердых растворов с разрывом и определены их кристаллохимические параметры.

4. Показано, что изменение периодов идентичности твердых растворов, как безводных, так и кристаллогидратов происходит в соответствии с законом Вегарда, т.е. периоды идентичности являются линейной функцией атомных концентраций.

5. Установлены закономерности изменения инфракрасных спектров и спектров рентгенолюминесценции от состава образцов. Концентрационная зависимость положения максимума и интенсивности полос валентных колебаний арсенат- и фосфат-иона может быть использована для экспрессного определения состава твердых растворов.

6. В условиях кристаллизации в геле определены условия получения как монокристаллических образцов кристаллогидратов изоморфной серии фосфат-арсенат иттрия, так и рентгеноаморфных стеклообразных продуктов, что может быть использовано в практических целях.

В условиях расплавной кристаллизации при температурах 1900-2100 °С бинарная система ксенотим-черновит претерпевает процессы термического разложения с образованием оксида иттрия, причем для ксенотима термическая диссоциация сопровождается инконгруэнтным плавлением с образованием промежуточного продукта состава Y_3PO_7 , а черновит переходит в оксид без плавления.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ АВТОРА ПО ТЕМЕ СЕРТАЦИИ

1. Асхабов А.М., Ракин В.И., Зайнуллин Г.Г., Петраков А.П. Исследование процессов кристаллизации в гелях // Минералогическая кристаллография и свойства минералов.-Сыктывкар, 1984.- С.14-38 (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР; Вып.46).
2. Асхабов А.М., Зайнуллин Г.Г., Ракин В.И. Кристаллизация в гелях // Депонир. ВИНТИ 1983, N2937-84. УДК 548.5 - 101 С.
3. Юшкин Н.П., Зайнуллин Г.Г., Кунц А.Ф. Кристаллизация черновита в гидротермальных условиях // Минералогическая кристаллография и свойства минералов.-Сыктывкар, 1984.- С.62-64 (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР; Вып.46).
4. Зайнуллин Г.Г. Кристаллизация ксенотима в геле // Тез. докл. 9 Коми респ. молод. науч. конфер. - Сыктывкар, 1985.- С.73.
5. Зайнуллин Г.Г. Рентгенографическое изучение и инфракрасные спектры поглощения изоморфной серии ксенотим-черновит // Тез. докл. 3 Волжско-Уральская сессия по физике минералов.- Свердловск, 1987.- С. 45.
6. Зайнуллин Г.Г. Искусственный черновит //Тез. докл. 10 Коми респ. молод. науч. конфер. - Сыктывкар, 1987.- С.142-143.
7. Зайнуллин Г.Г. Рост кристаллов черновита и ксенотима из раствора в расплаве // Минералогенезис и рост кристаллов.- Сыктывкар, 1987.- С.92-101. (Тр. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР; Вып.59).
8. Зайнуллин Г.Г. Изучение изоморфного замещения в системе ксенотим - черновит // Информация о новых экспериментальных работах в области геохимии глубинных процессов. Тез. докл.- М.: Институт геохимии и аналитической химии, 1988.- N8.- С. 20.
9. Зайнуллин Г.Г. ИК-спектроскопия твердых растворов изоморфной серии черновит ($YAsO_4$) - ксенотим (YPO_4) // 4 Волжско-Уральская сессия по физике минералов. Тез. докл. - Свердловск: Ин-т геологии и геохимии УрО АН СССР, 1988. - С. 36.
10. Зайнуллин Г.Г. Синтез монокристаллов $Y_xAs_{1-x}O_4$ раствор-расплавным методом // Тез. докл. 11 Коми респ. молод. науч. конфер. - Сыктывкар: 1990.- С.72.
11. Зайнуллин Г.Г. Выращивание монокристаллов $Y_xAs_{1-x}O_4$ раствор-расплавным методом // Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллосинтез.-Сыктывкар: УрО АН СССР, 1990.- С.103-104.
12. Зайнуллин Г.Г. Получение иттрий-фосфатно-арсенатного стекла зольгель технологией // Физико-химические проблемы создания керамики спе-

циального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов: - Сыктывкар, 1997.- С.72. Тез. докл. Всероссийской конференции.

13. Асхабов А.М., Марковский Г.Е., Богданов Г.Е., Зайнуллин Г.Г. Синтез, морфология и генезис кристаллов высокотемпературных сверхпроводников ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы - Сыктывкар, 1995.-С.85-97 (Труды ин-та геологии Коми научного центра РАН; Вып.88).

14. Асхабов А.М., Богданов Г.Е., Зайнуллин Г.Г. и др. Перспективы создания индустрии кристаллов и новых материалов в Коми АССР на минерально-сырьевой основе // Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов:- Сыктывкар, 1989.- С.93. Тез. докл. Всесоюз. конференции. Т.2.

15. Ракин В.И., Богданов Г.Е., Зайнуллин Г.Г. Исследование поверхностей граней кристаллов $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($R=Y, Gd, Eu$) методом лазерной интерферометрии // Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис, кристаллосинтез.-Сыктывкар, 1992.-С.76-82 (Тр. КНЦ УрО РАН, Ин-т геологии; Вып.77)

16. Лютоев В.П., Богданов Г.Е., Зайнуллин Г.Г. Исследование керамики и ВТСП-соединений методом электронного парамагнитного резонанса // Серия препринтов "Научные доклады".- Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, -1990.-Вып.272, 15 С.

Тираж 100

Заказ №

Участок оперативной полиграфии Коми научного центра УрО РАН
167610, г.Сыктывкар, ул.Первомайская, 48.