

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $Er_2O_3-ErF_3$

И.Б.Бахтиярлы, К.О.Тагиев, О.А.Мамедов

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Методом дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и плотности сплавов изучена система $Er_2O_3-ErF_3$. Установлено, что диаграмма состояния системы $Er_2O_3-ErF_3$ является квазибинарной. При молекулярном соотношении компонентов 1:1 образуется тройное соединение $ErOF$, конгруэнтно плавящееся при 2350 К. Эвтектики соответствуют составу 67 мол % Er_2O_3 при 1940 К и 26 мол % Er_2O_3 при 1225 К.

Наибольшая часть промышленных люминофоров представляет собой активированные кристаллофосфоры. Среди них следует выделить люминофоры, активированные лантаноидами, которые характеризуются линейчатыми спектрами излучения, обусловленными электронными переходами преимущественно между уровнями 4f-оболочки. Однако число эффективных люминесцентных матриц ограничено, зачастую они гидролитически неустойчивы, синтез их связан с большими технологическими затруднениями. В связи с этим поиск и исследование новых оксифторидных люминесцентных матриц является своевременным и актуальным.

Логически можно представить, что фтор замещает кислород в оксидной матрице (аналогично кислород может замещать фтор в кристаллической структуре фторида) с образованием оксифторидных соединений. Однако при таком замещении должно происходить одновременное изменение заряда катионов (компенсация заряда) для поддержания общей электрической нейтральности. В связи с этим в данной работе исследованы фазовые равновесия $Er_2O_3-ErF_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали С- Er_2O_3 марки «ЭрО-2» с кубической решеткой [3] и температурой плавления 2698 К [4]. В соответствии с литературными данными [5], в качестве

фторида эрбия использовали ErF_3 марки «ххч», имеющий орторомбическую решетку с температурой плавления 1415 К.

Перед взвешиванием навески Er_2O_3 и ErF_3 предварительно прокаливали при 975 К в течение 3-х часов. Шихту, состоящую из фторида и оксида эрбия, после растирания в порошок тщательно перемешивали и прессовали под давлением $1,47 \times 10^7$ Па, затем переносили в стеклографитовые пробирки, находящиеся в кварцевых ампулах, и откачивали до 0,133 Па. Синтез проводили в однотемпературной печи при 1375 ± 10 К в течение 6 часов. Охлаждение проводили при выключенной печи. Для достижения равновесного состояния и получения однородных сплавов образцы отжигали при 1100 К в течение 540 часов.

ДТА образцов изучали с помощью системы синхронного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH (Германия), совмещенной с масс-спектрометром MS403C. Все эффекты эндотермические и обратимые. Авторы приносят глубокую благодарность сотрудникам лаборатории «Физикохимии наноразмерных систем» Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН за проведение этой части эксперимента.

Для выполнения РФА, дифрактограммы исходных веществ и сплавов снимали методом порошка на дифрактометре «Дрон-3» в CuK_{α} -излучении с Ni-фильтром. Погрешность, снятых дифрактограмм исправляли с помощью стандарт-

ной рентгенограммы NaCl . Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре AQV-50 фирмы «Shimadzu» с приставкой для измерения относительных коэффициентов диффузного отражения [6]. В качестве стандарта использовали прессованный порошок оксида магния [7]. Измерения проводили в области длин волн 350-700 нм на вольфрамовой лампе и 250-350 нм на водородной лампе.

МСА выполняли на МБИ-6, а микротвердость измеряли на микротвердометре ПМТ-3, при оптимально выбранной нагрузке 20 г. Для травления шлифов использовали разбавленную (1:1) хромовую смесь. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом при 300 К (наполнитель – толуол).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$ синтезировали 17 сплавов (таблица 1), которые в основном имеют розовый цвет. Образцы с большой концентрации Er_2O_3 имеют вид спека, а остальная масса – компактных слитков. Они устойчивы при 295 К по отношению к воздуху, воде и органическим растворителям, щелочи и минеральные кислоты их разлагают.

ДТА отожженных образцов системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$ показывает, что на термограммах нагревания сплавов, богатых ErF_3 (до 15 мол % Er_2O_3), имеются четыре эффекта, которые соответствуют ликвидусу и фазовому превращению твердых растворов на основе ErF_3 . На термограммах сплавов от 20 мол % до 50 мол % Er_2O_3 наблюдаются по три эффекта, из которых эффект при 1160 ± 5 К соответствует фазовому переходу $\beta\text{-}\text{ErF}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-}\text{ErF}_3$, а при 1225 ± 5 К – эвтектическим горизонталям. Остальные эффекты характеризуют температуру ликвидуса. При молекулярном соотношении компонентов 1:1 образуется тройное соединение ErOF , конгруэнтно плавящееся при 2350 К. ErOF образует эвтектику с исходными компонентами

1225 К (26 мол % Er_2O_3) и 1940 К (67 мол % Er_2O_3).

РФА показывает, что дифракционные линии сплавов состава 10, 20, 40, 50, 60, 80 мол % Er_2O_3 отличаются от линий исходных компонентов, а также и друг от друга как по интенсивности, так и по значениям межплоскостных расстояний, что указывает на наличие новых фаз в этой области системы. На дифрактограмме состава 50 мол % Er_2O_3 обнаружены новые полосы, соответствующие фазе ErOF (таблица 2).

В соответствии с литературными данными [8], ErOF приписали ромбоэдрическую сингонию с параметрами $a=6,639$ Å; $\alpha=3,310$ Å; $z=2$ (или гексагональный аспект, $a=3,77$ Å, $c=18,83$ Å).

На дифрактограммах до состава 50 мол % Er_2O_3 наблюдаются линии ErF_3 и ErOF , а выше этого содержания – характерные линии присущие ErOF и Er_2O_3 .

Результаты МСА показали, что все сплавы системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$ представляют собой двухфазные механические смеси, кроме сплавов 50 мол % Er_2O_3 . С увеличением содержания второго компонента замечено присутствие новой фазы и эвтектики. Сплавы состава до 3 мол % Er_2O_3 имеют полигональную структуру, характерную для твердых растворов.

При изучении микротвердости сплавов (таб.1) получено три ряда значений микротвердости: 2600-2650 мПа (ErF_3) на светло-серой фазе; 3500-3550 мПа (ErOF) на серой фазе; 6200-6250 мПа (Er_2O_3) на светлой фазе

Значения плотности сплавов лежат в пределах их значений для исходных компонентов (таблица 1).

Спектр диффузного отражения фторида эрбия ErF_3 имеет идентичный характер со спектром LnF_3 . Для оксифторида эрбия ErOF наблюдается такая же тенденция сглаживания спектра исходного фторида ErF_3 (рис. 1). Наличие кислорода в кристаллической решетке фторидной матрицы приводит к исчезновению узкого пика при 310 нм,

заметному размыванию пика при 360 нм и незначительному сдвигу в длинноволновую область триплетной структуры с центрами тяжести при 4906 550 и 610 нм. При 620 нм коэффициент диффузного отражения ErF_3 и ErOF имеет значения 97 и 96% соответственно и остается постоянным вплоть до 1200 нм.

Спектр диффузионного отражения подтверждает, что образование оксифторида стехиометрического состава ErOF в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$ характерно только в ромбоэдрической модификации.

Учитывая результаты ДТА, РФА, МСА, измерения микротвердости и плотности сплавов, построена диаграмма состояния системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$ (рис. 2), которая является квазибинарной. При молекулярном соотношении компонентов 1:1 образуется тройное соединение ErOF , конгруэнтно плавящееся при 2350 К.

Эвтектики соответствуют составу 26 мол % Er_2O_3 (при 1225 К) и 67 мол % Er_2O_3 (при 1940 К).

Установлено, что распад β -твёрдого раствора на α -твёрдый раствор на основе ErF_3 происходит эвтектоидно; под влиянием Er_2O_3 температура перехода ($\beta \leftrightarrow \alpha$) снижается от 1350 К до 1160 К. Растворимость со стороны ErF_3 достигает 3 мол % Er_2O_3 при 300 К и 26 мол % Er_2O_3 при 1160 К.

Таким образом, построена диаграмма состояния системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$. Установлено, что система является квазибинарной. Растворимость на основе ErF_3 при 300 К достигает 3 мол % Er_2O_3 . При молекулярном соотношении компонентов 1:1 образуется тройное соединение ErOF , конгруэнтно плавящееся при 2350 К. Эвтектики образуются при 26 и 67 мол % Er_2O_3 и температурах 1225 и 1940 К.

Таб.1. Результаты ДТА, измерения микротвердости и плотности сплавов системы $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}\text{ErF}_3$

Состав, мол%	Er ₂ O ₃	ErF ₃	Термические эффекты нагревания, К	Микротвердость, мПа			Плотность, г/см ³
				Светлая фаза Р=100 Г	Серая фаза, Р=20 Г	Светло-серая фаза, Р=100 Г	
100	-		2700	6200	-	-	8.64
90	10		1940, -	-	-	-	-
80	20		1930, 2380	6210	-	-	8.65
75	25		1940, 125	6200	-	-	8.65
70	30		1940, 2050	Эвтек.	Эвтек.	-	8.65
65	35		1940, 2060	Не пр.	Не пр.	-	8.66
60	40		1940, 2210	-	3500	-	8.66
50	50		2350	-	3550	-	8.66
45	55		1160, 1225, 2250	-	3550	-	8.60
40	60		1160, 1225, 2120	-	3500	-	8.52
35	65		1160, 1220, 1950	-	3550	-	8.45
30	70		1155, 1225, 1570	-	3550	-	8.33
25	75		1160, 1220, 1250	-	Эвтек.	Эвтек.	8.20
20	80		1160, 1225, 1300	-	-	2650	8.14
15	85		1160, 1200, 1255, 1330	-	-	2550	8.00
10	90		1160, 1230, 1300, 1370	-	-	2650	7.87
05	95		1160, 1300, 1350, 1400	-	-	2650	7.85
-	100		1350, 1415	-	-	2600	7.80

Таб. 2. Межплоскостные расстояния и интенсивности соединения ErOF

$d_{\text{ASTM}(24-404)}$ [8]	$d_{\text{факт}}$	I/I_0	hkl
6.250	6.280	10	003
3.410	3.410	5	101
3.130	3.131	80	006
3.092	3.092	100	012
2.687	2.691	80	104
2.466	2.473	20	015
2.081	2.081	50	009, 107
1.906	1.912	80	018
1.884	1.893	80	110
1.810	1.812	5	113
1.632	1.632	50	021, 1010
1.617	1.620	80	116, 202
1.567	1.572	5	0013
1.546	1.541	50	024
1.517	1.523	20	1111
1.500	1.500	5	205
1.401	1.400	50	119, 027
1.344	1.344	50	208
1.324	1.324	20	1013
1.255	1.255	10	0115

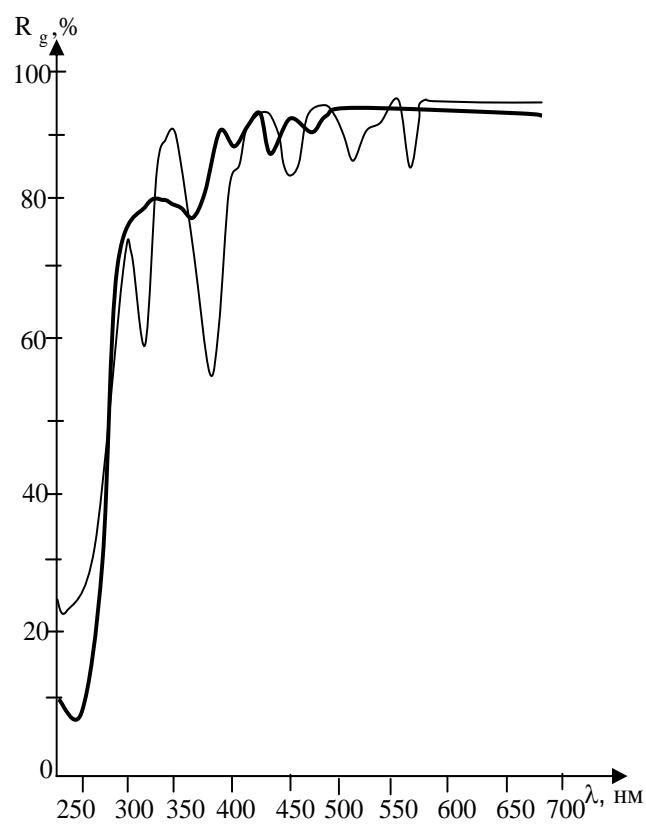


Рис.1. Спектры диффузного отражения:
— ErF_3 ; — ErOF

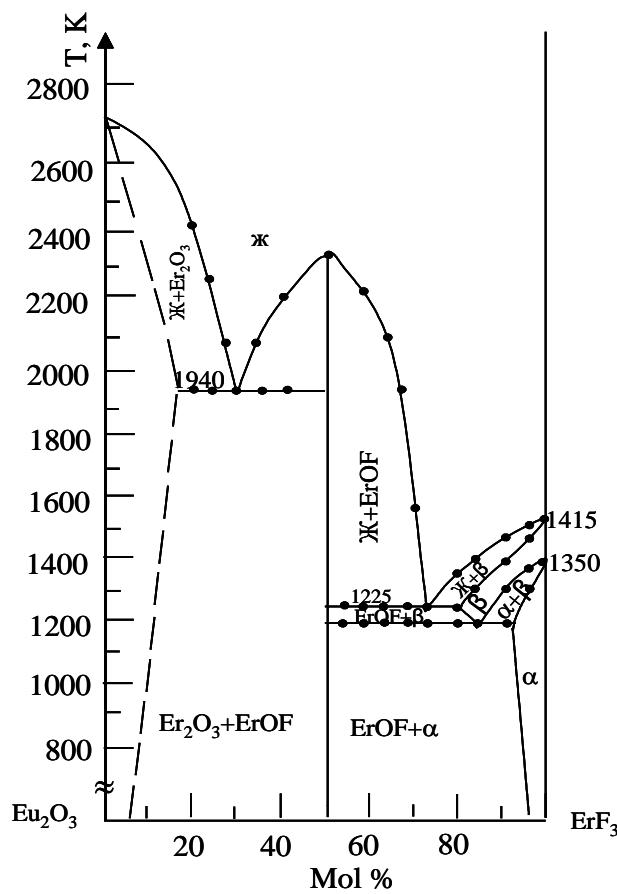


Рис.2. Диаграмма состояния системы Er_2O_3 - ErF_3

ЛИТЕРАТУРА

- Степанов И.В., Феофилов П.П. // Докл. АН СССР. 1956. вып.108. С. 615.
- Марковский Л.Я., Балодис Ю.Н., Песина Э.Я., Тарасова Л.Е. Люминесценция оксифторидов иттрия и лантана активированных Sm, Ho, Er и Tm. / Сб. статей под редакцией Марковского Л.Я. Л.: Химия. 1968. С. 93.
- Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов Л.: Наука. 1967. 134 с.
- Арсенов П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов системы с оксидами элементов. I-III групп. М.: Наука. 280 с.
- Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы М.: Металлургия. 1987. 232 с.
- Михеева Л.В., Кривошеев Н.В. Влияние примеси железа на оптические свойства пленок и спектры поглощения порошков фтористого магния. / Методы получения люминофоров и сырья для них. Черкассы. 1980. вып. 19. С. 55.
- Савченко В.Ф. Спектры диффузионного отражения и исследование твердофазных реакций / В кн.: Гетерогенные химические реакции и реакционные способности. Минск: Наука и техника. 1975. С. 150.
- NiiharaK., Yetima S. // Bull. Chem. Soc. of Japan. 1971.44. N3. P. 643.

 $Er_2O_3-ErF_3$ SİSTEMİNDE QARŞILIQLI TƏSİR***İ.B.Bəxtiyarlı, K.O.Tağıyev, O.A.Məmmədov***

$Er_2O_3-ErF_3$ sisteminin hal diaqramı qurulmuşdur. Sistem kvazibinardır. $300K$ -də ErF_3 əsasında 3 mol % həllolma sahəsi vardır. İlkin komponentlərin 1:1 nisbətində 2350K-də kongruent əriyən $ErOF$ birləşməsi əmələ gəlir və o, ilkin komponentlərlə 26 və 67 mol % Er_2O_3 tərkiblərlə elektrik tarazlıqdadır. Evtektika temperaturları uyğun olaraq 1125 və 1940K-dir.

INTERACTION IN THE $Er_2O_3-ErF_3$ SYSTEM**I.B.Bakhtiyarli, K.O.Taghiyev, O.A.Mammadov**

State diagram of the system $Er_2O_3-ErF_3$ has been built. The system is quasi-binary. The area of dissolution is available at 300 K based on 30 mol % of Er_2O_3 . Congruently melting at 2350 K, ternary compound $ErOF$ is formed at the components ratio of 1:1 and it is at the eutectic equilibrium with the composition of initial components of 26 and 67 mol % Er_2O_3 . Eutectic temperatures are 1125 and 1940 K respectively.