

## Phasenänderungen im System $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$

Von

I. Leban, D. Kolar und Lj. Golič

Aus dem Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana, und dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1971)

### *Phase Transformations in the System $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$*

The system  $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  has been investigated by microscopic and X-ray procedures. A phase diagram for the solidus range has been proposed. The pyrochlore phase is homogeneous from 33.3 to 50 mole%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  at 1550 °C. Beyond 50 and up to 57 mole%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , the fluorite phase is homogeneous.

Röntgenographische und Gefügeuntersuchungen werden im System  $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  durchgeführt und ein Phasendiagramm im Solidusbereich ermittelt. Der Homogenitätsbereich der Pyrochlor- (von 33,3 Molprozent bis 50 Molprozent  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) und der Fluoritphase (von 50 Molprozent bis 57 Molprozent  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) wird bei 1550 °C bestimmt.

Untersuchungen der Reaktionen im System  $\text{TiO}_2$ —Oxyde der Seltenen Erden sind wegen seiner elektrischen Eigenschaften wertvoll. Bisher wurde vorwiegend das System  $\text{La}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  untersucht<sup>1</sup>. Es gibt nur wenig Literaturdaten für Systeme  $E_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  ( $E = \text{Pm}$  bis  $\text{Lu}$ )<sup>2, 3, 4, 5</sup>.

Im binären System  $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$  ist eine intermediäre Phase  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bekannt, die im Pyrochlor-strukturtyp<sup>6</sup> kristallisiert. Weitere Daten über dieses System gibt es nicht, doch wir erwarten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem bekannten System  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$ <sup>7</sup>.

### Experimenteller Teil

Die Reaktanten ( $\text{Er}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ , laboratoriumrein) wurden in verschiedenen Molverhältnissen in einer Achatreibschale gut vermischt, in Tabletten gepreßt. Die Proben wurden zuerst bei 1300 °C geglüht. Dann wurden die Tabletten zerrieben, das Material homogenisiert, und auf einem Platinblech 5—10 Stdn. bei 1500 °C, 1550 °C und 1600 °C geglüht. Nach dem Glühen wurden alle Proben rasch auf Zimmertemp. gekühlt.

Um die verschiedenen Phasen und Phasenänderungen in den untersuchten Proben zu identifizieren, diente uns die Gefügeanalyse und Pulveraufnahmen mit Röntgenstrahlen. Für die Gefügeanalyse wurden die Proben wie üblich geschliffen und poliert. Als Ätzmittel diente eine Mischung  $\text{H}_2\text{O—HNO}_3\text{—HF}$  (10 : 10 : 1).

Mittels der Röntgenstrahleninterferenz-Methode wurde der zeitliche Verlauf der Reaktionen und die Veränderungen der Phasenzusammensetzung verfolgt. Die Netzebenenabstände ( $d$ ) wurden aus Filmaufnahmen, die mit einer *Guinier-de-Wolf-Nonius*-Kamera im  $\Theta$ -Bereich von  $0$  bis  $45^\circ$  mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung hergestellt worden waren, ausgewertet. Um die Gitterparameter zu bestimmen, wurden Pulveraufnahmen mit einer *Debye-Scherrer*-Kamera (Durchmesser von  $57,3$  mm,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) aufgenommen. Bei der Berechnung der Gitterparameter wurden nur die Reflexe mit  $\Theta$  über  $60^\circ$  herangezogen und die Daten auf Filmausdehnung korrigiert. Da die Interferenzlinien ziemlich breit sind, konnte nicht die übliche Genauigkeit erreicht werden.

### Resultate und Diskussion

Auf Grund der bekannten kristallographischen Daten könnte man eine feste Lösung des  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im ganzen Konzentrationsbereich erwarten. Sowohl die Kristallstrukturen des  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (C-Strukturtyp der Oxyde der Seltenen Erden) als auch des  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Pyrochlorstrukturtyp) kann man leicht aus dem Fluoritstrukturtyp entwickeln<sup>6, 8, 9</sup>. Beide Strukturen sind kubisch mit doppelten Zellkonstanten bezüglich Fluorit.

Aus röntgenographischen und Gefügeuntersuchungen wurde folgendes festgestellt. Die Löslichkeit des  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im  $\text{TiO}_2$  und umgekehrt ist gering. Die Verschiebungen der Interferenzmaxima sind mit der Standardabweichung der Zellkonstanten vergleichbar. Der Bereich von  $0$  bis  $33,3$  Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ist zweiphasig. Die beiden Phasen sind  $\text{TiO}_2$ -Rutil und  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Bei  $33,3$  Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  entsteht die schon bekannte, definierte intermediäre Phase  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , die im Pyrochlorstrukturtyp mit  $a_0 = 10,0762$  Å kristallisiert<sup>6</sup>. Im Bereich mit größerem  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Gehalt (über  $33,3$  Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) entsteht die feste Lösung von  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  mit Pyrochlorstruktur. Doch alle Interferenzlinien, die für den Pyrochlorstrukturtyp charakteristisch sind — vor allem die Reflexe (111) und (331) — werden schwächer. Die feste Lösung mit der Pyrochlorstruktur geht in die feste Lösung mit der Fluoritstruktur über. Der Phasenübergang zwischen der Pyrochlor- und Fluoritstruktur liegt bei  $1550$  °C bei  $50$  Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Der Homogenitätsbereich der festen Lösung mit Fluoritstruktur liegt zwischen  $50$  und  $57$  Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , ist aber mit der Temperatur veränderlich. Die Änderung des Gitterparameters mit steigendem  $\text{Er}_2\text{O}_3$ -Gehalt ist auf Abb. 1 wiedergegeben. Für die feste Lösung des Fluoritstrukturtyps ist der Gitterparameter jeweils verdoppelt. Die Tab. 1 zeigt die Netzebenenabstände ( $d$ ) für den Pyrochlor-

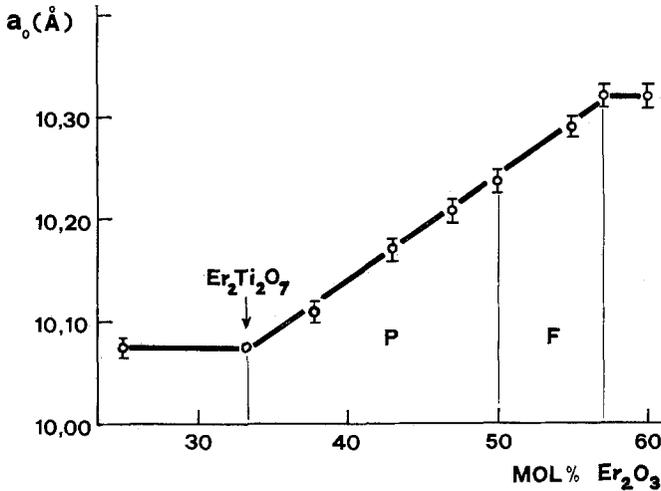


Abb. 1. Die Veränderung der Zellkonstante ( $a_0$ ) im System  $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$ .  $P$  = feste Lösung, Pyrochlorstrukturtyp;  $F$  = feste Lösung, Fluoritstrukturtyp

Tabelle 1. Intermediäre Phasen des Systems  $\text{Er}_2\text{O}_3$ — $\text{TiO}_2$

Pyrochlorphase $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 33,3 Mol% $\text{Er}_2\text{O}_3$			Fluoritphase 57 Mol% $\text{Er}_2\text{O}_3$		
( $hkl$ )	$d$ (Å)	$I/I_0$	( $hkl$ )	$d$ (Å)	$I/I_0$
(111)	5,80	3			
(311)	3,04	2			
(222)	2,905	10	(111)	2,98	10
(400)	2,52	3	(200)	2,58	4
(331)	2,31	3			
(511)	1,939	1			
(440)	1,780	5	(220)	1,824	6
(531)	1,700	1			
(533)	1,535	1			
(622)	1,518	4	(311)	1,558	6
(444)	1,452	1	(222)	1,489	2
(711)	1,409	1			
(731)	1,310	1			
(800)	1,258	1	(400)	1,290	1
(733)	1,230	1			

$I/I_0$  = relative Intensität.

strukturtyp des  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (33,3 Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) — die Resultate stehen im Einklang mit den Literaturdaten<sup>6</sup> — und für die feste Lösung mit dem Fluoritstrukturtyp (57 Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die stärksten Interferenzlinien der Pyrochlorphase mit den betreffenden Linien der Fluoritphase koinzidieren. Der Bereich mit mehr als 57 Mol%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ist zweiphasig (gesättigte feste Lösung mit der Fluoritstruktur und  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ). Die Löslichkeit der Fluoritphase in  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ist unter 1600 °C sehr gering. Man konnte keine Verschiebungen der Interferenzlinien beobachten, so daß die Gegenwart einer festen Lösung nicht wahrscheinlich ist.

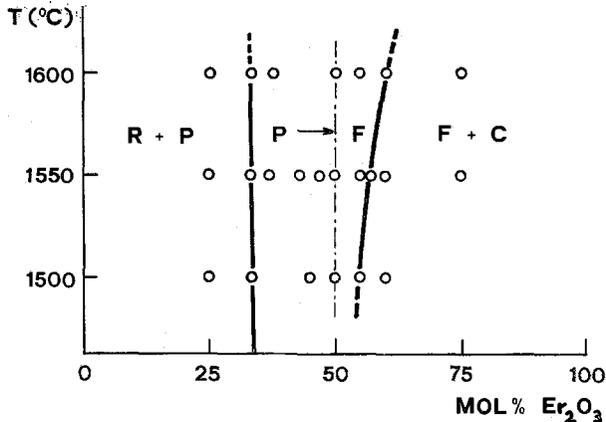


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ .  $R = \text{TiO}_2$ , Rutil;  $P =$  Pyrochlorphase;  $F =$  Fluoritphase;  $C = \text{Er}_2\text{O}_3$  (C-Strukturtyp der Oxide der Seltenen Erden)

Mit Gefügeuntersuchungen wurden die Resultate der röntgenographischen Analyse bestätigt.

Auf Grund der erhaltenen Daten wurde ein Phasendiagramm des pseudobinären Systems  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  im Solidusbereich entworfen (Abb. 2).

### Literatur

- <sup>1</sup> J. B. MacChesney und H. A. Sauer, J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 419 (1962).
- <sup>2</sup> L. Waring und S. J. Schneider, J. Res. Nat. Bur. Stand. **69 A**, 257 (1965).
- <sup>3</sup> M. R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez y Jorba und M. J.-C. Gilles, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 1141.
- <sup>4</sup> F. Queyroux, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **259**, 1527 (1964).
- <sup>5</sup> F. Queyroux, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **86**, 295 (1963).
- <sup>6</sup> O. Knop, F. Brisse und L. Castelliz Sutarno, Can. J. Chem. **43**, 2812 (1965).
- <sup>7</sup> F. Queyroux, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **88**, 519 (1965).
- <sup>8</sup> W. E. Klee und G. Weitz, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2367 (1969).
- <sup>9</sup> A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, S. 465. Oxford: Clarendon. 1962.