

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЯТИ ТИПОВ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$

© 2012 г. Н. И. Сорокин, Б. П. Соболев

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Измерена ионная проводимость керамических фаз пяти структурных типов, установленных в системе $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$: типа флюорита CaF_2 , его тригонального и тетрагонального искажений, типа тисонита (LaF_3) и типа ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$. Фазы получены твердофазным синтезом из смесей BaF_2 и GdF_3 в герметичных никелевых контейнерах при 925, 964 и 1067°C в течение 108–360 ч во фторирующей атмосфере. Проведено сравнение их σ в связи с составом и типом структуры. Наибольшие значения проводимости у тисонитовой фазы $\text{Gd}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.10 \leq y \leq 0.25$), равные $(1-2) \times 10^{-3}$ См/см при 683 К. Наименьшими значениями проводимости $\sim (1.5-3.5) \times 10^{-5}$ См/см характеризуются упорядоченные фазы $\text{Ba}_{0.60}\text{Gd}_{0.40}\text{F}_{2.40}$ и $\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$ с производными от флюорита структурами и разной степенью упорядочения.

ВВЕДЕНИЕ

В бинарных системах типа $\text{MF}_2\text{—RF}_3$ образуются двухкомпонентные фазы, многие из которых обладают высокой ионной проводимостью (σ) по фтору [1–4]. Наибольшие из достигнутых величин σ позволяют использовать такие фторидные кристаллы, как твердые электролиты и химические сенсоры на фтор в газах [5, 6]. Обычно для выявления наиболее проводящих составов изучались σ групп кристаллов с одинаковой кристаллической структурой. Такой подбор кристаллов дает информацию о влиянии химического состава на проводимость в рамках выбранного типа структуры. Установлено, что фазы с дефектной структурой типа флюорита (CaF_2) и тисонита (LaF_3) обладают высокими значениями проводимости.

Представляло интерес осуществить сравнительное изучение проводимости всех структурных типов фаз, образующихся в одной системе. Такое исследование проводится впервые. Это выявит общую связь величины ионной проводимости с типом кристаллической структуры при одинаковом качественном химическом составе (M, R) кристаллов и различии количественного состава.

Однако некоторые фазы образуются в субсолидусной области систем, и получение их крупных монокристаллов затруднено. Доступная мелкокристаллическая форма таких фаз легко переводится в плотную керамику. Керамическая форма является для твердых электролитов более дешевой и технологичной, чем монокристаллическая.

Для первого сравнительного исследования σ всех структурных типов фаз, образующихся в одной системе и имеющих керамическую форму, выбрана система $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$, в которой по данным физико-химического анализа [7] выше

800°C образуются пять типов кристаллических фаз (рис. 1): $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ (**C**) со структурным типом флюорита (CaF_2), $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Gd}_{3\mp x}\text{F}_{17\mp x}$ (**R**) с тригональным искажением структуры флюорита; $\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$ (**T**) с тетрагональным искажением структуры CaF_2 ; $\text{Gd}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ (**t**) со структурой типа тисонита (LaF_3), $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (**β**) со структурой ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$.

Цель работы – изучение σ керамических фаз, образующихся в одной системе $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$, для сравнения этой характеристики разных структурных типов фаз при одном качественном (Ba, Gd) составе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофизические исследования проведены на мелкокристаллических порошках, полученных и охарактеризованных в Институте кристаллографии РАН при физико-химическом исследовании системы $\text{BaF}_2\text{—GdF}_3$ [7]. Фазы готовились твердофазным синтезом из смеси BaF_2 и GdF_3 , гомогенизированной под ацетоном в агатовой ступке. Смесей прессовались в таблетки и отжигались в герметичных никелевых контейнерах при 925, 964 и 1067°C в течение 108–360 ч во фторирующей атмосфере. Контейнеры закаливались от температуры отжига в проточной воде со скоростью 200–300 град/с. Среднее содержание кислорода после отжига составляло 0.07–0.15 мас. %. Составы и параметры твердофазного синтеза фаз даны в табл. 1.

Измерения σ выполнялись на таблетках диаметром 3 мм и толщиной 1–3 мм, полученных прессованием керамических образцов под давлением 1.6×10^9 Па с последующим дополнительным отжигом при 700°C в течение 20 ч в атмосфере

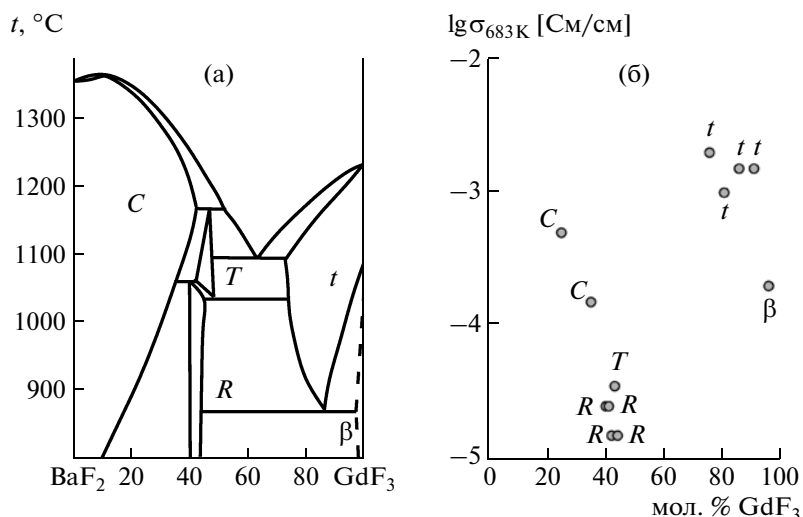


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы BaF₂ – GdF₃ [7] (а) и значения lg σ при 683 К от состава для фаз C, T, R, t и β (б).

ре аргона. Плотность полученной керамики составляла более 90% рентгенографической.

Электропроводность определялась методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне 5 Гц–500 кГц (прибор Tesla VM-507). В экспериментах регистрировали общее сопротивление керамических образцов без разделения вкладов межзеренного сопротивления и сопротивления кристаллических зерен. Электрофизические измерения проведены в вакууме ~1 Па в интервале температур 477–734 К. Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных электродов (Ag) указывает на преимущественный ионный характер проводимости.

Температурные зависимости σ изученных фаз в системе BaF₂–GdF₃ (рис. 2) соответствуют уравнению типа Аррениуса

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT),$$

где E_a – энергия активации ионного транспорта, A – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана и T – температура. Рассчитанные параметры ионного переноса пяти типов кристаллических фаз даны в табл. 1.

Флюоритовая фаза Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x} (C). Ионная проводимость флюоритовой керамики Ba_{0.75}Gd_{0.25}F_{2.25} составляет 1 × 10⁻⁵ См/см при 500 К, что в ~2 раза меньше проводимости монокристаллов

Таблица 1. Состав, характеристики твердофазного синтеза, структурный тип и параметры ионной проводимости кристаллических фаз в системе BaF₂–GdF₃

Состав	Характеристики синтеза	Тип фазы	Проводимость σ _{683 К} , См/см	Энергия E _a , эВ
Ba _{0.75} Gd _{0.25} F _{2.25}	1067°C, 108 ч	C	5 × 10 ⁻⁴	0.68
Ba _{0.65} Gd _{0.35} F _{2.35}	1067°C, 108 ч	C	1.5 × 10 ⁻⁴	0.72
Ba _{0.60} Gd _{0.40} F _{2.40}	964°C, 192 ч	R	2.5 × 10 ⁻⁵	0.80
Ba _{0.59} Gd _{0.41} F _{2.41}	964°C, 192 ч	R	2.5 × 10 ⁻⁵	0.78
Ba _{0.58} Gd _{0.42} F _{2.42}	925°C, 360 ч	R	1.5 × 10 ⁻⁵	
Ba _{0.57} Gd _{0.43} F _{2.43}	1067°C, 108 ч	T	3.5 × 10 ⁻⁵	0.76
Ba _{0.56} Gd _{0.44} F _{2.44}	964°C, 192 ч	R	1.5 × 10 ⁻⁵	0.89
Ba _{0.52} Gd _{0.48} F _{2.48}	964°C, 192 ч	T + t	7 × 10 ⁻⁵	
Gd _{0.75} Ba _{0.25} F _{2.75}	1067°C, 108 ч	t	2 × 10 ⁻³	0.61
Gd _{0.80} Ba _{0.20} F _{2.80}	1067°C, 108 ч	t	1 × 10 ⁻³	0.65
Gd _{0.85} Ba _{0.15} F _{2.85}	1067°C, 108 ч	t	1.5 × 10 ⁻³	0.64
Gd _{0.90} Ba _{0.10} F _{2.90}	1067°C, 108 ч	t	1.5 × 10 ⁻³	0.64
Gd _{0.95} Ba _{0.05} F _{2.95}	1067°C, 108 ч	β	2 × 10 ⁻⁴	0.77

Примечание. Фазы: C – структурный тип CaF₂, t – структурный тип LaF₃, R – тригональное искажение CaF₂, T – тетрагональное искажение CaF₂, β – структурный тип β-YF₃.

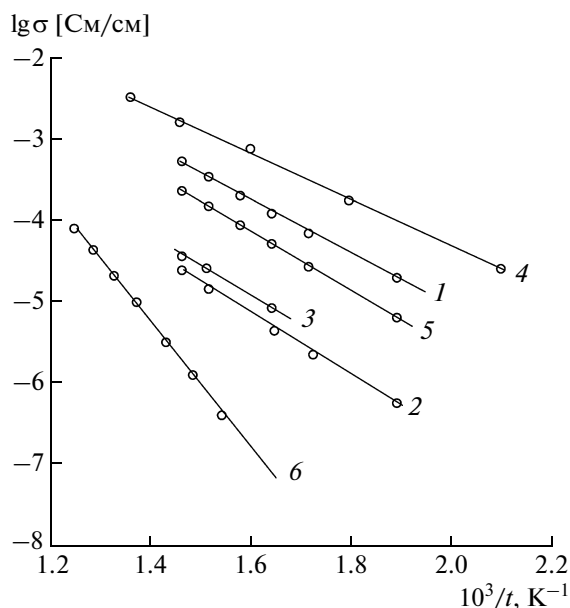


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости кристаллических фаз: 1 – $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$, 2 – $\text{Ba}_{0.60}\text{Gd}_{0.40}\text{F}_{2.40}$, 3 – $\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$, 4 – $\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{F}_{2.75}$, 5 – $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$, 6 – BaF_2 [8].

$\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.2$ и 0.3) [2], но в то же время в ~ 250 раз превышает σ керамического образца BaF_2 [8], полученного горячим прессованием. Механизм высокой анионной проводимости во флюоритовых твердых растворах $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы, РЗЭ) связан с агрегацией дефектов в структурные кластеры и появлением около кластеров подвижных междоузельных ионов фтора [2, 4].

Упорядоченные фазы (R , T) с производной от флюорита структурой. Уменьшение предельной растворимости примесного компонента во флюоритовой фазе $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ (по сравнению с $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$) связано с появлением кристаллических фаз с производной от типа флюорита структурой (тригональной фазы R и тетрагональной фазы T). Фаза R отделена от флюоритовых твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ двухфазной областью и может быть представлена как $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Gd}_{3\mp x}\text{F}_{17\mp x}$ (или $\text{Ba}_{8+\delta}\text{Gd}_{6-\delta}\text{F}_{34-\delta}$) с областью гомогенности 41–45 мол. % GdF_3 [9, 10]. Фаза R имеет тригональное искажение ячейки флюорита a_{cub} с соотношением параметров решеток (в

гексагональной установке): $a_{\text{hex}} = a_{\text{cub}}7/\sqrt{2}$ и $c_{\text{hex}} = a_{\text{cub}}4\sqrt{3}$. В [11] показано, что тригональная фаза $\text{Ba}_{8+\delta}\text{Gd}_{6-\delta}\text{F}_{34-\delta}$ кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}$. Параметры элементарной ячейки фазы R приведены в табл. 2.

Фаза T образуется из тригональной фазы $\text{Ba}_{8+\delta}\text{Gd}_{6-\delta}\text{F}_{34-\delta}$ при повышении температуры. Переход от тригональной фазы к тетрагональной сопровождается термическим эффектом [7] и является переходом первого рода. Фаза T обладает областью гомогенности 43–45 мол. % GdF_3 , левая граница которой близка к стехиометрическому составу $\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$. Параметры элементарной ячейки фазы T приведены в табл. 2.

Разница составов областей гомогенности фаз R и T и переход от первой ко второй при повышении температуры между эвтектоидной и перитектоидной горизонталями позволяет полагать, что они соотносятся как морфотропные формы двух упорядоченных фаз [12], в которых смена структуры выражается в изменении конфигурации кластеров и (или) степени их упорядочения. Кластерная структура фазы T не расшифрована, что не позволяет конкретизировать предположение о возможном изменении кластеров при повышении температуры и изменении состава в сторону повышения содержания GdF_3 . Отсутствие слабых сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме порошка фазы T свидетельствует о ее большем разупорядочении, чем фазы R , у которой такие рефлексы есть, и они отражают появление дальнего порядка в расположении кластеров дефектов. При этом дефекты трансформируются в строительные блоки новой структуры. Ранее для других химических классов соединений было показано (например, оксидных твердых электролитов на основе ZrO_2 [13]), что упорядочение структурных дефектов сопровождается уменьшением проводимости.

В настоящей работе обнаружена та же закономерность для фторидов. В нестехиометрической флюоритовой фазе C структурные дефекты (кластеры) разупорядочены. Проводимость флюоритовой фазы C в системе $\text{BaF}_2\text{--GdF}_3$ уступает только тисонитовой фазе t . Полное структурное упорядочение в области гомогенности фазы $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.40, 0.41, 0.42$ и 0.44 ; фаза R) и частичное у состава $\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$ (фаза T , также имеющая область гомогенности) приводит к снижению ион-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки (a , c), число формульных единиц (z) и формульный объем (V/z) для неупорядоченной и упорядоченных флюоритовых фаз в системе $\text{BaF}_2\text{--GdF}_3$

Состав	Тип фазы	a , Å	c , Å	z (MF_{2+x})	V/z , Å ³
$\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	C	6.0578		4	55.6
$\text{Ba}_{0.572}\text{Gd}_{0.428}\text{F}_{2.428}$ ($\text{Ba}_4\text{Gd}_3\text{F}_{17}$)	R	11.155	20.523	42	52.6
$\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$ ($\text{Ba}_{3.99}\text{Gd}_{3.01}\text{F}_{17.01}$)	R	11.162	20.580	42	52.9
$\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$	T	4.216	5.971	2	53.1

ной проводимости по сравнению с неупорядоченной флюоритовой фазой $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ в ~ 20 – 30 и ~ 15 раз соответственно (табл. 1). Появление дальнего порядка приводит к получению минимальных значений σ для упорядоченных фаз в этой системе.

Фаза $\text{Gd}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ (t) со структурой типа тисонита представляет собой твердый раствор BaF_2 в высокотемпературной тисонитовой модификации α - GdF_3 . Образование фазы t ниже температуры полиморфного перехода α - GdF_3 в β - GdF_3 (1070°C) указывает на стабилизацию тисонитовой формы путем гетеровалентных изоморфных замещений ионов Gd^{3+} ионами Ba^{2+} . Для керамики $\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{F}_{2.75}$ $\sigma = 2 \times 10^{-3}$ См/см при 683 К в ~ 5 раз меньше ионной проводимости монокристалла $\text{Gd}_{0.83}\text{Ba}_{0.17}\text{F}_{2.83}$ [14]. Механизм высокой анионной проводимости тисонитовых твердых растворов $R_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ связан с образованием подвижных вакансий фтора вследствие гетеровалентных замещений матричных редкоземельных катионов катионами Ba^{2+} .

Фаза $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (β) со структурой ромбической β - YF_3 . Ионная проводимость керамики $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ со структурой β - YF_3 при 500 К составляет 3×10^{-6} См/см при энергии активации 0.77 эВ. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [15] 2×10^{-6} См/см и 0.7 эВ для эвтектического композита $48\text{MgF}_2 \times 52\text{GdF}_3$, проводимость которого целиком определяется проводимостью ромбической фазы β - GdF_3 (проводимость MgF_2 пренебрежимо мала). При изучении фазовой диаграммы системы BaF_2 – GdF_3 [7] область гомогенности на основе β - GdF_3 выделили предположительно, поэтому на рис. 1 ее граница показана пунктирной линией.

Сильное различие фтор-ионной проводимости в ромбической и тисонитовой структурах трифторидов лантаноидов находит объяснение с кристаллохимических позиций [16]. Характерным координационным полиэдром R^{3+} является тригональная призма, обеспечивающая минимальное координационное число (к.ч.) 6. Способ взаимного расположения таких призм в пространстве приводит к увеличению к.ч. до 9 в структурах типа β - YF_3 и до 11 в структурах типа тисонита. В последних координационный полиэдр R^{3+} фтора представляет собой тригональную призму с фторами над всеми ее пятью гранями (прямоугольными и треугольными). При гетеровалентном изоморфном замещении R^{3+} на Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} вакантными оказываются позиции фтора над тремя прямоугольными гранями. В структурах типа β - YF_3 фторы расположены в вершинах тригональных призм и только над одной боковой гранью. Образование анионных вакансий (подвижных носителей заряда) в этом типе

структуры затруднено, что выражается в резком снижении растворимости MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в ромбических трифторидах РЗЭ (рис. 1).

ВЫВОДЫ

Керамические образцы фаз пяти структурных типов, установленных в системе BaF_2 – GdF_3 методом термического анализа [7], обладают существенно различающимися величинами σ . Наилучшими транспортными свойствами обладает фаза $\text{Gd}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.10 \leq y \leq 0.25$) (t) с дефектной структурой типа тисонита. За ней идут фазы $\text{Ba}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (C) с флюоритовой структурой и $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (β) со структурой типа β - YF_3 . Наименее проводящими являются составы двух упорядоченных фаз $\text{Ba}_{0.60}\text{Gd}_{0.40}\text{F}_{2.40}$ (R) и $\text{Ba}_{0.57}\text{Gd}_{0.43}\text{F}_{2.43}$ (T) с производной от флюорита структурой и разной степенью упорядочения. Для керамики $\text{Gd}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{F}_{2.75}$ $\sigma = 5 \times 10^{-5}$ См/см при 500 К, что превышает электропроводность керамик и $\text{Gd}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ и BaF_2 в 10 и 10^6 раз соответственно.

Авторы выражают благодарность Н.Л. Ткаченко за твердофазный синтез образцов для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov-Shitz A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 253.
2. *Ivanov-Shitz A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1989. V. 31. № 4. P. 269.
3. *Ivanov-Shitz A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics. 1990. V. 37. № 1–2. P. 125.
4. *Сорокин Н.И.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 7. С. 828.
5. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
6. *Functionalized Inorganic Fluorides* / Ed. Tressaud A. United Kingdom: Wiley & Sons Ltd, 2010.
7. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. P. 155.
8. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др.* // Неорганич. материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1265.
9. *Tkachenko N.L., Garashina L.G., Izotova O.E. et al.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 8. № 3. P. 213.
10. *Kiezer M., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. B. 469. S. 164.
11. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
12. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 2. С. 315.
13. *Иноземцев М.В., Перфильев М.В., Горелов В.П.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1231.
14. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
15. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Valkovskii M.D. et al.* // Ionics. 1997. V. 3. P. 313.
16. *Гарашина Л.С., Закалюкин Р.М., Кривандина Е.А. и др.* // Тез. докл. II Нац. кристаллохим. конф. Черноголовка, Россия. 22–26 мая 2000. С. 163.