

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 537.311.33

МОРФОТРОПИЯ, ИЗОМОРФИЗМ И ПОЛИМОРФИЗМ СЛОЖНЫХ
ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu, Y, Sc$; $M = Ti, Zr, Hf, Sn$)

© 2013 г. А. В. Шляхтина

Институт химической физики РАН, Москва
E-mail: annash@chph.ras.ru; annashl@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.06.2012 г.

Структурные исследования соединений переменного состава наряду с изучением проводящих свойств позволили обнаружить новые кислородпроводящие соединения в семействе редкоземельных пирохлоров – $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Dy-Lu$) и $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Eu, Gd$) с собственной высокотемпературной кислород-ионной проводимостью (до 1.4×10^{-2} См/см при 800°C). Исследованы 26 систем, в которых синтезировано более 50 фаз на основе сложных оксидов $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu, M = Ti, Zr, Hf$) – потенциальных кислород-ионных проводников. Впервые для соединений класса редкоземельных пирохлоров $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu, M = Ti, Zr, Hf$) показаны особенности проявления морфотропии и полиморфизма. Проведена классификация термодинамических фазовых переходов и кинетических (ростовых) в применении к соединениям семейства пирохлора.

DOI: 10.7868/S0023476113020252

ВВЕДЕНИЕ

В 80-х г. XX в. в цирконатах редкоземельных элементов (РЗЭ) $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$) со структурой пирохлора впервые обнаружены фазовые переходы типа порядок–беспорядок пирохлор–дефектный флюорит [1] и связанная с ними кислород-ионная проводимость высокотемпературных модификаций [2], сравнимая с проводимостью стабилизированного иттрием оксида циркония ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3). Значительно меньше были изучены в этом плане гафнаты $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$) и титанаты РЗЭ $R_2Ti_2O_7$ ($R = Y, Gd-Lu$) со структурой пирохлора. Существовали недостаточные и неполные сведения о фазовых переходах и связанной с ними высокотемпературной кислород-ионной проводимости в классе редкоземельных пирохлоров. Результаты многолетнего направленного поиска твердых электролитов со структурой пирохлора в системах $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf$), который заключался в исследовании структуры и проводящих характеристик синтезированных при различных температурах соединений семейства редкоземельных пирохлоров, обобщены и представлены в настоящей работе. Получены новые стабильные при $700-900^\circ\text{C}$ кислородпроводящие материалы со структурой пирохлора, пригодные для дальнейшего практического использования в качестве потенциальных электролитов и анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Изучение большого круга соединений переменного состава позволило впервые провести классификацию фазовых термодинамических и кинетических (ростовых) переходов, ха-

рактерных для сложных оксидов $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu, M = Ti, Zr, Hf$), и выявить особенности проявления морфотропии и полиморфизма в этом классе соединений.

1. ЯВЛЕНИЕ МОРФОТРОПИИ В РЯДАХ
ТИТАНАТОВ, ЦИРКОНАТОВ И ГАФНАТОВ
РЗЭ

Морфотропией называется резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц [3].

В основе морфотропных переходов в рядах соединений РЗЭ лежат структурные перестройки разной степени глубины. К наиболее значительным из них принадлежат структурные превращения с изменением координационного числа РЗЭ [3]. Одно из основных кристаллохимических свойств РЗЭ соединений – это направленность изменения координационных чисел (КЧ) от La к Lu от больших КЧ к малым. Например, в ряду титанатов $Ln_2Ti_2O_7$ для легких РЗЭ, т.е. $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$), координационный полиэдр (КП) 12, и соединения имеют структуру искаженного пирохлора, параметры которого проиндцированы на основе моноклинной элементарной ячейки, тогда как для более тяжелых РЗЭ, т.е. $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Sm-Lu$), КП 8, а структура представляет собой кубический пирохлор. В [4] предположено, что высокие КЧ отвечают большей степени участия 4f-орбиталей в связях, а полиэдрическое превращение по ряду La–Lu для титанатов $Ln_2Ti_2O_7$ от КП 12 к КП 8 отражает скачкооб-

разное уменьшение этого участка. В ряду цирконатов $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La-Lu$) структуру пироклора ($Fd3m$) имеют $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La-Gd$), а цирконаты второй половины ряда $LnZrO_{4-\delta}$ ($Tb-Lu$) – структуру флюорита ($Fm3m$) (при этом КП меняется не у лантаноида, а у циркония от 6 до 4). В ряду гафнатов $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La-Lu$) структуру пироклора ($Fd3m$) имеют $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La-Tb$), а гафнаты более тяжелых РЗЭ $LnHfO_{4-\delta}$ ($Ln = Dy-Lu$) – структуру флюорита ($Fm3m$). В тех случаях, когда в морфотропном ряду сохраняется сходство кристаллических структур, понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают. Так, изменения кристаллической структуры в рядах титанатов $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La-Lu$), цирконатов $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La-Lu$) и гафнатов РЗЭ $Ln_2Hf_2O_7$ ($Ln = La-Lu$) представляют собой различную степень порядка одной и той же структуры флюорита, поэтому здесь понятия морфотропии и структурной гомологии совпадают.

2. ШИРОКИЙ ИЗОМОРФИЗМ В СИСТЕМАХ $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Sm-Lu$; $M = Ti, Zr, Hf$)

Широкий изоморфизм характерен для большинства систем, рассматриваемых в настоящей работе [5–10].

Фазовые диаграммы в системах $Ln_2O_3-TiO_2$ ($Ln = Gd-Lu$), в которых существуют соединения со структурой пироклора $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Gd-Lu$), а также пироклороподобные и флюоритоподобные твердые растворы $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd-Lu$; $x = 0-0.81$), подробно рассмотрены в [5] и их можно условно разделить на два класса.

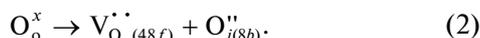
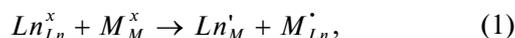
Первый тип фазовых диаграмм характерен для систем $R_2O_3-TiO_2$, где $R = Gd, Dy, Ho$ – РЗЭ середины ряда и Y. Основная особенность этих фазовых диаграмм в том, что в них существует область широкого изоморфизма $Ln_2Ti_2O_7-Ln_2O_3$: образуются твердые растворы замещения $Ln_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd-Ho$), иначе $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd-Ho$; $x = 0-0.81$), в которых с увеличением x осуществляется переход от $Ln_2Ti_2O_7$ со структурой пироклора и пироклороподобных твердых растворов $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($0 < x < 0.67$) к твердым растворам $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0.67-0.81$) со структурой флюорита, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА). По мере уменьшения радиуса редкоземельного катиона наблюдается увеличение области изоморфной смесимости $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd, Dy, Ho$; $x = 0-0.81$) от 2 мол. % в системе $Gd_2O_3-TiO_2$ до 30 мол. % в системе $Ho_2O_3-TiO_2$ при $1600^\circ C$ [5]. Согласно теории изоморфизма, при гетеровалентном замещении титановой позиции (Ti^{4+}) лантаноидом (Ln^{3+}) в твердых растворах $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd-Ho$; $x = 0-0.81$) область смесимости долж-

на возрастать от Gd к Ho, так как при этом уменьшается разница в ионных радиусах замещающих друг друга катионов, что наблюдается в рассматриваемых системах, где ионные радиусы РЗЭ уменьшаются от Gd ($r_{Gd^{3+}} = 1.053 \text{ \AA}$) к Ho ($r_{Ho^{3+}} = 1.015 \text{ \AA}$). Ширина области гомогенности твердых растворов $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Gd-Ho$; $x = 0-0.81$) с увеличением температуры возрастает, что находится в соответствии с известной закономерностью влияния температуры на степень изоморфного замещения. Следует отметить образование фазы $\beta-Ln_2TiO_5$ ($Ln = Dy, Ho$), которая существует в этих системах до температур $1500-1900^\circ C$ наряду с пироклором $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Dy, Ho$).

Второй тип фазовых диаграмм характерен для систем $Ln_2O_3-TiO_2$ с тяжелыми РЗЭ от Er до Lu. Основное отличие от диаграмм первого типа – это отсутствие фазы $\beta-Ln_2TiO_5$ ($Ln = Er-Lu$) [5]. В системах $Ln_2O_3-TiO_2$ ($Ln = Er-Lu$) образуется только одно соединение $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Er-Lu$) со структурой пироклора, а область изоморфной смесимости $Ln_2Ti_2O_7-Ln_2O_3$ находится в широком температурном интервале [5].

В фазовых диаграммах цирконатных и гафнатных систем $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$; $M = Zr, Hf$) имеются элементы, подобные отмеченным выше в титанатных системах [6, 10]. В них также наблюдаются широкие области изоморфной смесимости $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$; $M = Zr, Hf$; $x = 0-0.29$), в которых по мере увеличения концентрации РЗЭ происходит переход от структуры типа пироклора к флюориту. Однако величина таких областей при $1600^\circ C$ несколько меньше, чем в титанатных системах, и составляет 8–10 мол. %. Ширина области изоморфной смесимости $Ln_2M_2O_7-Ln_2O_3$ ($M = Zr, Hf$) в цирконатных и гафнатных системах убывает с уменьшением ионного радиуса лантаноида в отличие от титанатов РЗЭ. В случае цирконатных систем $Ln_2O_3-ZrO_2$ ($Ln = Sm-Gd$) твердые растворы замещения со структурой пироклора $Ln_{2\pm x}Zr_{2\pm x}O_{7\pm \delta}$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$) расположены симметрично относительно номинально стехиометрического состава $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$). Таким образом, в этих системах область изоморфной смесимости расположена с двух сторон относительно стехиометрического состава, что отличает их от титанатных и гафнатных, где область изоморфной смесимости расположена преимущественно при избыточных концентрациях Ln_2O_3 ($Ln = Dy-Lu$). Важный момент, который неоднократно отмечен различными исследователями, состоит в том, что номинально стехиометрические соединения $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm-Gd$) в действительности содержат антиструктурные дефекты в катионной подрешетке и вакансии кислорода – в анионной,

т.е. всегда являются нестехиометрическими и обладают собственной ионной проводимостью [6, 7]. Исследователи связывают эту особенность цирконатов с максимальной близостью ионных радиусов Ln^{3+} и Zr^{4+} . В общем виде эти процессы можно представить следующим образом:



Область изоморфной смесимости в системах $Ln_2O_3-HfO_2$ ($Ln = Sm-Gd$): $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Nd, Sm-Gd; x = 0-0.29$) напоминает аналогичную в титанатных системах, однако в отличие от них включает также составы, начиная с 30 мол. % Ln_2O_3 ($Ln = Sm-Gd$), тогда как в титанатных системах область твердых растворов изоморфного замещения начинается со стехиометрического состава $Ln_2Ti_2O_7 \sim 33.3$ мол. % Ln_2O_3 ($Ln = Dy-Lu$).

Следует обратить внимание на то, что образование широких областей твердых растворов с гетеровалентным замещением Ln^{3+} в M^{4+} (Ti, Zr, Hf) позиции: $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Dy-Lu; x = 0-0.67$) и $Ln_2(M_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Nd, Sm-Gd; M = Zr, Hf; x = 0-0.29$) является достаточно необычным, поскольку относительная разница между ионными радиусами Ln^{3+} и M^{4+} составляет:

– 42.3 и 69.8% от меньшего радиуса (Ti^{4+}) для титанатов лютеция и диспрозия соответственно;

– 46.3 и 49.9% от меньшего радиуса (Zr^{4+}) для цирконатов гадолиния и самария соответственно;

– 48.3 и 52% от меньшего радиуса (Hf^{4+}) для гафнатов гадолиния и самария соответственно, а не 15%, как это следует из теории изоморфизма [11, 12]. Например, в твердых растворах $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0-0.67$) значительно более крупный катион Yb^{3+} ($r_{Yb^{3+}} = 0.985 \text{ \AA}$) замещает Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$).

Вероятно, такое замещение возможно благодаря особенностям структуры пироклора, в которой имеются достаточно объемные каналы (диаметр гексагонального сечения канала достигает 5 \AA), что и позволяет крупным катионам располагаться в позициях катионов с меньшим ионным радиусом. Определенные несоответствия с теорией изоморфизма связаны, по-видимому, с тем, что ее положения основываются на ранее полученном для бинарных систем экспериментальном материале, и результаты по замещению в исследуемых системах $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf$) требуют отдельного обобщения.

Важное отличие цирконатных и гафнатных систем $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Sm-Gd; M = Zr, Hf$) от титанатных $Ln_2O_3-TiO_2$ ($Ln = Gd-Lu$) состоит в том, что в последних отсутствует область твердых растворов со структурой флюорита при низких

$\sim 8-12$ мол. % концентрациях Ln_2O_3 ($Ln = Gd-Lu$) [5, 6].

3. ПОЛИМОРФИЗМ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = La-Lu, M = Ti, Zr, Hf$)

3.1. Влияние температуры на кристаллическую структуру $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd; M = Zr, Hf$) и $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Dy-Lu$)

3.1.1. Термодинамические переходы типа порядок–беспорядок

Для соединений $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf$) в системах $Ln_2O_3-MO_2$ ($Ln = Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf$) характерны не только явления изоморфизма, но и сложный полиморфизм. Так, для номинально стехиометрических цирконатов и гафнатов с соотношением $Ln : M = 1 : 1 - Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm, Gd; M = Zr, Hf$) достоверно установлены фазовые переходы типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит, которые происходят при $1530-2300^\circ\text{C}$ и приводят к образованию кислородпроводящих модификаций [1, 7, 10, 16, 19, 20]. В табл. 1 приведены температуры плавления и фазовых переходов типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит для $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm, Gd; M = Zr, Hf$). Впервые такие превращения были установлены в пионерской работе [1] для цирконатов $Gd_2Zr_2O_7$,

Таблица 1. Температура фазовых переходов типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит ($t_{ФП}$) и температура плавления $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm-Lu; M = Ti, Zr, Hf$)

Соединение	$t_{ФП}, ^\circ\text{C}$	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	
		Твердофазный метод	Метод осаждения
$Nd_2Zr_2O_7$	2300 [1]	2400 [6]	
$Sm_2Zr_2O_7$	2200 [1]	2300 [6]	
$Gd_2Zr_2O_7$	1530 [1]	2500 [6]	
$Nd_2Hf_2O_7$	2400 [6]	2700 [6, 10]	
$Sm_2Hf_2O_7$	2550 [9, 13]	2550 [9] 2500 [13]	
$Gd_2Hf_2O_7$	2400 [9, 10]	2700 [9, 10]	
$Dy_2Ti_2O_7$	1400 [14]	2000 [5]	1650 [14]
$Ho_2Ti_2O_7$	1400 [14]	2090 [5]	1650 [14]
$Er_2Ti_2O_7$	1600 [15]	2050 [5]	~ 1700 [15]
$Tm_2Ti_2O_7$	1600–1670 [16]	2090 [5]	~ 1700 [16]
$Yb_2Ti_2O_7$	1600 [17]	2160 [5]	~ 1700 [17]
$Lu_2Ti_2O_7$	1650–1670 [18]	1990 [8]	~ 1700 [18]

$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Мичел с соавторами [1] впервые изучил системы $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), используя рамановскую спектроскопию и электронную микроскопию, и предположил существование областей локального упорядочения со структурой пироклора размером 1 мкм для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и до 0.1 мкм для $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в высокотемпературной кислородпроводящей модификации. Размер областей локального упорядочения со структурой пироклора (антифазных микродоменов) уменьшался с уменьшением ионного радиуса лантаноида. Позднее Ван Дейк с соавторами [19], изучая $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом электронной микроскопии, также предположил наличие антифазных микродоменов со структурой пироклора во флюоритоподобной матрице высокотемпературной фазы. В литературе высокотемпературные фазовые переходы в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{MO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Tb}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) получили название переходов типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит.

Известно, что температура фазового превращения для $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 \sim 1530^\circ\text{C}$ (табл. 1) [1]. В [21] поликристаллические образцы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ закаляли от значительно более высокой температуры 1700°C . Установлено, что после такой процедуры $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представлял собой флюорит с областями локального упорядочения со структурой пироклора. Диффузное рассеивание у высокотемпературной фазы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при электронной дифракции авторы [21] интерпретировали как образование антифазных микродоменов со структурой пироклора в матрице флюорита. В [22] высказано иное мнение, согласно которому уширение линий в рамановских спектрах $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) происходит из-за беспорядка в катионной и анионной подрешетках, а не из-за присутствия антифазных микродоменных границ. В [2] проведено детальное исследование $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора и флюорита на монокристаллах и подтверждены данные [21] о том, что $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита на самом деле содержит области локального упорядочения пироклора. Таким образом, высокотемпературная фаза, образующаяся в результате фазовых переходов, как правило, никогда не являлась истинным флюоритом, а представляла собой матрицу флюорита с расположенными в ней локальными областями, упорядоченными по типу пироклора, т.е. представляла собой дефектный флюорит. В [1] методом дифракции электронов обнаружено существование структур с антифазными микродоменами не только у номинально стехиометрических $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), но и у нестехиометрических $\text{Ln}_{2\pm x}\text{Zr}_{2\pm x}\text{O}_{7\pm \delta}$ пироклоров, полученных в области фазового перехода порядок – беспорядок, причем размер доменов уменьшался от Nd к Gd. По данным Уехары для $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ размер до-

менов составил $70-80 \text{ \AA}$ [23], что в 10 раз меньше, чем в [1]. В случае расположения антифазных границ в плоскости [100] энергия решетки такой дефектной структуры только слегка превышает энергию для совершенного пироклора. Это означает, что структура с такими антифазными границами должна быть стабильной и вдоль таких границ диффузия кислорода оптимальна [24]. Уехара полагает, что на антифазной границе домена катионы лантаноидов имеют КЧ ниже 8, и типичная для пироклора координация лантаноида нарушена [23]. Таким образом, размер антифазной границы домена падает с уменьшением ионного радиуса РЗЭ и/или уменьшением стабильности типичной координации лантаноида в структуре пироклора. В [25] проведено сопоставление данных по диффузному рассеиванию образцов пироклороподобного твердого раствора $\text{Zr}_{2.14}\text{Gd}_{1.86}\text{O}_{7.14}$, полученного при различных температурах 1500 и 1600°C , т.е. выше и ниже температуры перехода пироклор–флюорит 1530°C . Показано, что размеры микродоменов пироклора по мере увеличения температуры отжига становятся меньше, а на рентгенограммах ослабевают сверхструктурные линии.

Гафнаты $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), как известно, имеют более высокие температуры фазового перехода порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит ($\sim 2000-2400^\circ\text{C}$), чем цирконаты (табл. 1) [6, 9, 10]. Поэтому работ по исследованию структуры гафнатов, полученных в высокотемпературной области значительно меньше [9, 10, 26, 27], чем цирконатов [28–38], и связано это с трудностями их получения при сверхвысоких температурах, при которых такие переходы имеют место, и, главное, с ожидаемыми низкими значениями электропроводности.

Фазовые переходы типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), по-видимому, относятся к фазовым переходам второго рода, поскольку сопровождаются сравнительно небольшими изменениями кристаллической структуры (флюорит и пироклор являются структурными гомологами). Длительное время полагали, что фазовые переходы типа порядок–беспорядок пироклор–дефектный флюорит существуют только в цирконатах и гафнатах РЗЭ $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), тогда как в системах с меньшим радиусом M^{4+} катиона, таких как $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($r_{\text{Ti}^{4+}\text{KЧ}6} = 0.605 \text{ \AA} < r_{\text{Ti}^{4+}\text{KЧ}6} = 0.72 \text{ \AA}$), для большого числа пироклоров $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}-\text{Lu}$) таких переходов не существует. И только сравнительно недавно фазовые переходы типа порядок – беспорядок пироклор – дефектный флюорит были обнаружены и для титанатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}-\text{Lu}$) (табл. 1) [14–18, 39–47].

Термодинамические фазовые переходы типа порядок—беспорядок $P \rightarrow$ разупорядоченный пиррохлор PII (пиррохлор \rightarrow разупорядоченный пиррохлор (количество антиструктурных дефектов в катионной подрешетке $>1\%$)) впервые обнаружены для титанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Tm, Yb, Lu$), полученных из соосажденных прекурсоров при синтезе их вблизи температуры плавления (табл. 1). Кислород-ионная проводимость установлена в метастабильной высокотемпературной модификации $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Tm-Lu$) – PII , полученной при $1600-1670^\circ C$, которая при комнатной температуре характеризуется снижением интенсивности сверхструктурных линий пиррохлора (311) и (331), что проявляется в уменьшении соотношений I_{311}/I_{222} и I_{331}/I_{222} (рис. 1). Элементарная ячейка структуры пиррохлора достаточно сложная, включает 88 атомов, поэтому разупорядочение кислородной решетки сохраняется и после охлаждения. Таким образом, в результате термодинамического фазового перехода типа порядок—беспорядок при высоких температурах синтеза ($t \geq 1600^\circ C$) образуются $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Tm-Lu$) с разупорядоченной структурой пиррохлора PII , которая характеризуется наличием парных антиструктурных дефектов катионной подрешетки и связанных с ними вакансий кислорода в соответ-

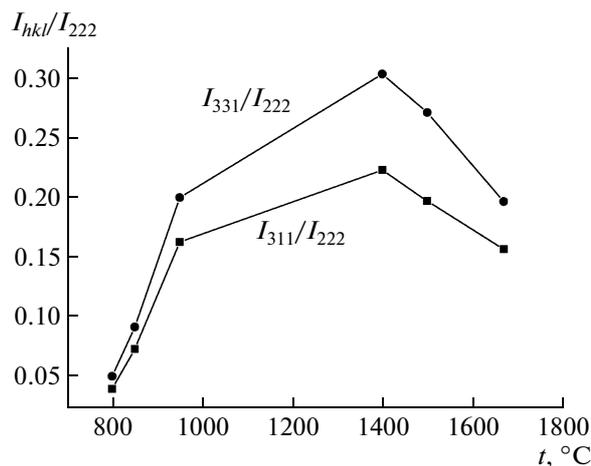


Рис. 1. Температурные зависимости относительной интенсивности сверхструктурных линий пиррохлора $Yb_2Ti_2O_7$ (311) и (331).

ствии с (1) и (2) (табл. 2). Подобный результат впервые получен для образцов $(Sc_xYb_{1-x})_2Ti_2O_7$ ($x = 0, 0.09, 0.2, 0.3$), синтезированных с использованием метода Печини при $1000^\circ C$ при исследовании их методом высокотемпературной дифракции нейтронов в интервале $800-1450^\circ C$ [48].

Таблица 2. Характеристика $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Yb, Lu$) и твердого раствора на основе $Yb_2Ti_2O_7$, синтезированных в различных условиях (данные PCA получены при комнатной температуре)

Соединение	Метод синтеза, $t_{\text{синт}}$, охлаждение	Модификация	Позиция		$a, \text{ \AA}$	$\rho, \%$	Цвет
			Ln	M			
$Lu_2Ti_2O_7$	C, $860^\circ C$, 1	PI	0.828(3)Lu + + 0.182Ti	0.828Ti + + 0.182Lu	10.002(1)	45	белый
$Lu_2Ti_2O_7$	C, $1050^\circ C$, 1	PI	0.933(3)Lu + + 0.067Ti	0.933Ti + + 0.067Lu	9.998(1)	46.8	белый
$Lu_2Ti_2O_7$	C, $1600^\circ C$, 2	P	0.992(4)Lu + + 0.008Ti	0.992Ti + + 0.008Lu	10.0141(4)	91.5	бежевый
$Yb_2Ti_2O_7$	C, $1400^\circ C$, 2	P			10.025(1)	92.5	бежевый
$Yb_2Ti_2O_7$	C, $1600^\circ C$, 2	PII				93	светло-коричневый
$Yb_2Ti_2O_7$	C, $1670^\circ C$, 2	PII			10.018(2)	93	темно-розовый
$Yb_2Ti_2O_7$	M, $1600^\circ C$, 2	PII	0.955(3)Yb + + 0.045Ti	0.955Ti + + 0.045Yb	10.0204(4)	92	темно-сиреневый
$(Yb_{0.91}Sc_{0.09})_2Ti_2O_{7-\delta}$	C, $1600^\circ C$, 2	PII	0.875(3)Yb + + 0.035Ti + + 0.09Sc	0.965Ti + + 0.035Yb	10.0082(5)	90.2	коричневый
$Yb_2Ti_2O_7$	T, $1600^\circ C$, 2	PII	0.993Yb + + 0.007Ti	0.993Ti + + 0.007Yb	10.034(1)		коричневый
$Yb_2Ti_2O_7$	T, $1600^\circ C$, 3	PII	0.987Yb + + 0.013Ti	0.987Ti + + 0.013Yb	10.034(1)		коричневый
$Yb_2Ti_2O_7$	T, $1600^\circ C$, 4	PII	0.986Yb + + 0.014Ti	0.986Ti + + 0.014Yb	10.035(2)		коричневый

Примечание. Метод синтеза: C – соосаждение, M – механоактивация, T – твердофазный; режимы охлаждения: 1 – закалка в N_2 , 2 – скорость охлаждения $2.2^\circ C/\text{мин}$, 3 – $3^\circ C/\text{мин}$, 4 – $10^\circ C/\text{мин}$.

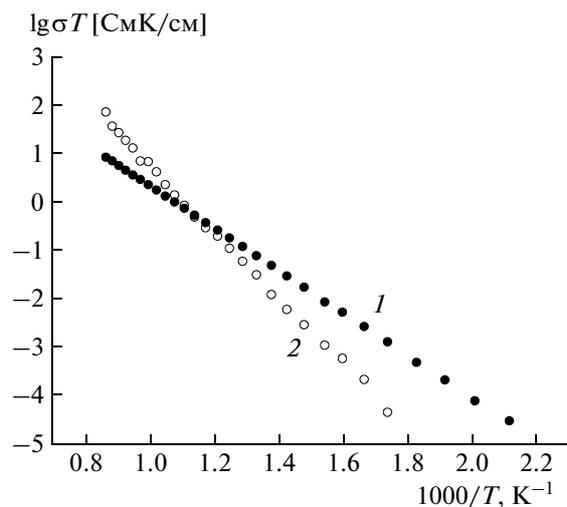


Рис. 2. Аррениусовские зависимости для объемной (1) и зернограничной (2) проводимости $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, синтезированного при 1670°C .

Такие переходы связаны с изменениями, как в кислородной, так и в катионной решетке, однако парные антиструктурные дефекты $\text{Ln}_{\text{Ti}} + \text{Ti}_{\text{Ln}}$ в титанатах тяжелых РЗЭ часто исчезают в процессе медленного охлаждения или при длительном хранении из-за значительной разницы в ионных радиусах Ln^{3+} ($r_{\text{Tm}^{3+}}^{\text{кч}8} = 0.994 \text{ \AA}$; $r_{\text{Yb}^{3+}}^{\text{кч}8} = 0.985 \text{ \AA}$; $r_{\text{Lu}^{3+}}^{\text{кч}8} = 0.977 \text{ \AA}$ [49]) и Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}}^{\text{кч}6} = 0.605 \text{ \AA}$) (табл. 1). Температура перехода в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$) уменьшается с ростом ионного радиуса лантаноида, и для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ составляет 1400°C (табл. 1). Высокотемпературные полиморфные модификации $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) со структурой дефектного флюорита при $t \geq 1700^\circ\text{C}$ не получены ни для одного $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$), синтезированного с использованием метода соосаждения, так как при этих температурах титанаты РЗЭ плавятся (табл. 1).

Соединения $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$) со структурой пирохлора, в которой содержатся вакансии кислорода, являются потенциальными перспективными кислород-ионными проводниками. На рис. 2 представлена аррениусовская зависимость для объемной и зернограничной составляющих проводимости $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученного при 1670°C . Величина энергии активации объемной проводимости 0.87 (рис. 2), что близко к значениям, известным для кислород-ионных проводников со структурой пирохлора [19]. Значение объемной проводимости при 750°C для образцов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$), синтезированных при 1650°C (рис. 3, кривая 1) и более низкой температуре 1600°C (рис. 3, кривая 2), представлены на рис. 3. Анализируя данные о величине объемной про-

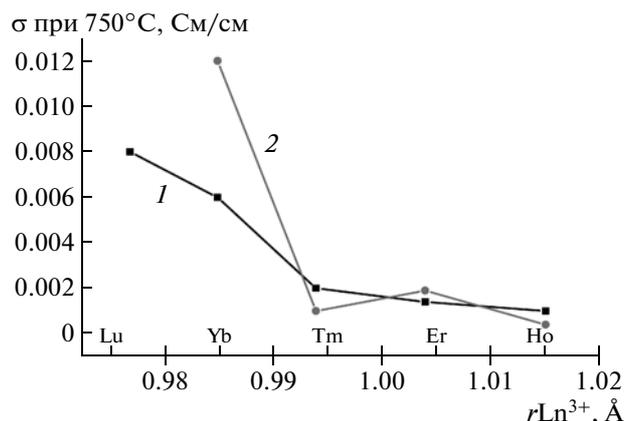


Рис. 3. Зависимость проводимости $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$), измеренной при 750°C , от ионного радиуса лантаноида (\AA) для образцов, синтезированных при 1650 (1) и 1600°C (2).

димости $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$), можно заключить, что проводимость $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$) возрастает с уменьшением радиуса РЗЭ и достигает максимальных значений для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Возникновение кислород-ионной проводимости в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$) определяется температурой синтеза титанатов РЗЭ. Высокую проводимость демонстрируют $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Ho-Yb}$), полученные с использованием соосаждения и последующего отжига при 1600°C (табл. 1). $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ приобретает кислородпроводящие свойства при увеличении температуры термообработки до 1650°C . Отжиг $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu}$) при $t \geq 1700^\circ\text{C}$ привел к плавлению образцов. Таким образом, температурный интервал, в котором можно получить кислород-ионные проводники $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu}$), достаточно узкий (табл. 1).

Продолжительная термообработка (240 ч) при температуре работы реального ТОТЭ $\sim 860^\circ\text{C}$ образца $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, синтезированного при 1670°C , не приводит к каким-либо значительным изменениям в характере аррениусовской зависимости, и ионная проводимость сохраняет прежнее значение $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 750°C (измерения на частоте 1 МГц), что означает необратимый характер фазового перехода типа порядок – беспорядок.

3.1.2. Кинетические (ростовые) переходы типа разупорядочения

Наряду с известными и довольно-таки хорошо изученными фазовыми переходами типа порядок – беспорядок пирохлор–дефектный флюорит в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) и $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd}$) в литературе встречаются упоминания о переходах из флюоритопо-

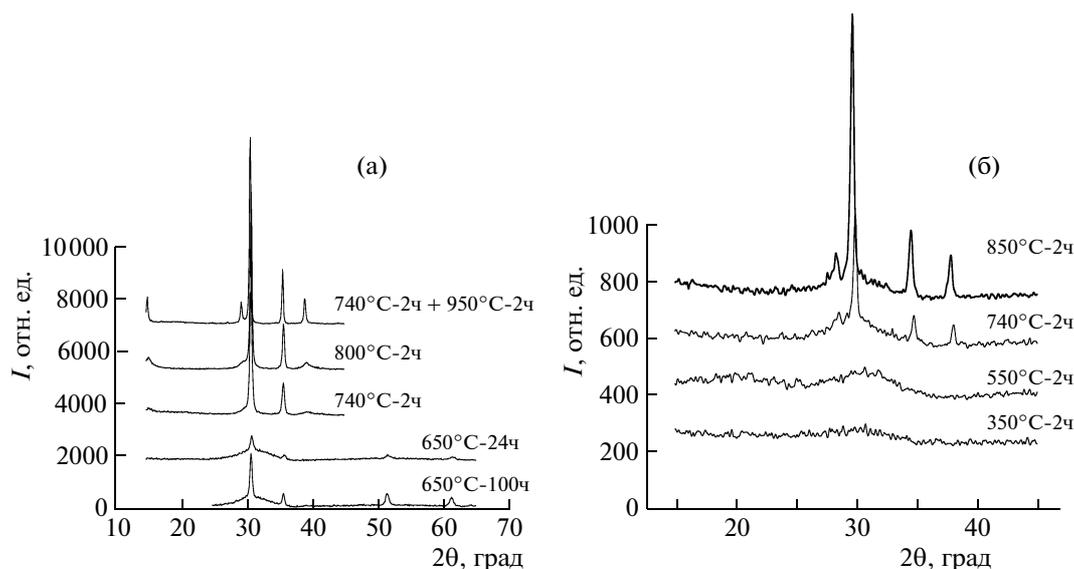


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов сублимационной сушки с соотношением катионов Lu : Ti = 1 : 1 (а) и Gd : Ti = 1 : 1 (б), прошедших термообработку в интервале температур 650–950°C.

добной метастабильной фазы F^* в фазу со структурой пирохлора при 700°C для некоторых цирконатов $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и твердых растворов на их основе [29, 30]. Так, в [29] образование флюоритоподобных метастабильных фаз отмечено при 700°C при синтезе $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с использованием соосаждения и последующей высокотемпературной обработки. Очевидно, что при таких низких температурах ~700°C процессы упорядочения протекают крайне медленно. Недавно при синтезе родственных твердых растворов со структурой пирохлора $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{0.65}\text{Zr}_{0.35})_2\text{O}_{7-\delta}$ с использованием метода механической активации обнаружено образование флюоритоподобной модификации при температурах ~700–800°C, согласно данным РФА [30].

По-видимому, в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) имеем дело с кинетическими (ростовыми) переходами типа разупорядочения, когда при кристаллизации из аморфной фазы атомы не успевают занять позиции, соответствующие упорядоченному состоянию структуры пирохлора в поверхностном слое, прежде чем сформируется следующий слой [50–52]. Последнее возможно при близости ионных радиусов Ln^{3+} и M^{4+} катионов в структуре пирохлора. В результате происходит кристаллизация метастабильных флюоритоподобных фаз, в которых, тем не менее, присутствуют локально упорядоченные области со структурой пирохлора. Для гафнатов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La--Er}$) при синтезе их с использованием метода соосаждения также отмечена тенденция к образованию флюоритоподобной модификации при температурах ~800°C [53, 54]. Для титанатов

РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy--Lu}$), полученных с использованием соосаждения в [15, 55–60], и для гафнатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) [61, 62], полученных с использованием механоактивации оксидных смесей, кинетические (ростовые) переходы типа разупорядочения обнаружены впервые сравнительно недавно (табл. 1).

Следует отметить, что температура кинетического (ростового) перехода в гафнатах, полученных разными способами (соосаждение и механическая активация), значительно различается (800°C в соосажденных и 1200°C в механически активированных).

Согласно данным РФА, из соосажденных прекурсоров с соотношением катионов $\text{Ln} : \text{Ti} = 1$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) при 650–740°C образуется флюоритоподобная фаза F^* вместо пирохлороподобной (рис. 4а) [15, 55–60]. В ИК-спектрах $F^*\text{--Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tm--Lu}$) отсутствуют типичные для структуры пирохлора полосы поглощения при 310 и 610 cm^{-1} , однако остается очень слабая линия при 380 cm^{-1} , которая свидетельствует о возможном наличии в фазе F^* областей с локальным упорядочением по типу пирохлора (антифазных микродоменов) [29, 30]. При более высокой температуре $740 < t < 1100^\circ\text{C}$ наблюдается формирование структуры пирохлора $P\text{I}$, которая не является полностью упорядоченной, характеризуется снижением интенсивности сверхструктурных линий пирохлора (111), (311), (331), и лишь в узком температурном интервале $1100 < t < 1200^\circ\text{C}$ существует фаза с совершенной структурой пирохлора P [15, 55–58]. Фаза со структурой разупорядоченного пирохлора $P\text{I}$, образующаяся выше 740°C,

детально исследована методом РСА с уточнением по Ритвельду для $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (табл. 2) [58, 60]. В образцах, полученных закалкой в жидкий азот от температур 860 и 1050°C, обнаружено 18.2 и 6.7% парных антиструктурных дефектов Lu_{Tl} и Ti_{Lu} соответственно (табл. 2). Таким образом, при температурах 740–1050°C доказано существование разупорядоченных пирохлоров PI с антиструктурными парами в катионной подрешетке. Исследование кислород-ионной проводимости соединений со структурой PI не проводили, поскольку получить высокоплотные образцы, необходимые для такого исследования при температурах 740–1000°C, пока не удалось.

В случае титанатов более легких РЗЭ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Er}$) при 650–740°C образования флюоритоподобных фаз F^* не обнаружено, и из рентгеноаморфного прекурсора кристаллизуется $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Er}$) с разупорядоченной структурой пирохлора (рис. 4б).

Таким образом, для соединений класса редкоземельных пирохлоров $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$; $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) характерен сложный полиморфизм, который заключается в наличии кинетических (ростовых) переходов типа разупорядочения и высокотемпературных фазовых переходов типа порядок–беспорядок пирохлор–дефектный флюорит (или разупорядоченный пирохлор). Температура кинетического (ростового) перехода зависит от способа синтеза, который использовали при получении соединений (твердофазный, соосаждение, механоактивация).

Для большинства титанатов, цирконатов и гафнатов РЗЭ со структурой пирохлора при их синтезе из соосажденных прекурсоров реализуется кинетический (ростовой) переход типа разупорядочения $F^* \rightarrow PI \rightarrow P$ (флюоритоподобная фаза–низкотемпературный разупорядоченный пирохлор – упорядоченный пирохлор). Температура кинетического (ростового) перехода для них составляет 700–800°C.

Для гафнатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{Hf}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; $x = 0, 0.1$), синтезированных с использованием механической активации в интервале 25–1670°C, область существования фазы со структурой упорядоченного пирохлора P не обнаружена, а кинетический (ростовой) переход $F^* \rightarrow PI$ (флюоритоподобная фаза–высокотемпературный разупорядоченный пирохлор (количество антиструктурных пар >1%)) происходит при температурах выше 1200°C, тогда как в гафнатах, полученных с использованием соосаждения, температура перехода существенно ниже и составляет ~ 800°C [53, 54].

Для всего семейства пирохлоров РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}–\text{Lu}$; $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0, 0.1$) независимо от метода их синтеза установлены термодинамические фазовые переходы

типа порядок–беспорядок $P \rightarrow PI$ (упорядоченный пирохлор–высокотемпературный разупорядоченный пирохлор), в результате которых образуется кислород-проводящая модификация со структурой PI . Фаза со структурой PI сохраняется в метастабильном состоянии при комнатной температуре. Температура перехода составляет 1400–2400°C в зависимости от системы и метода получения соединений переменного состава. В цирконатных и гафнатных системах при высоких температурах, близких к плавлению, наблюдали также образование флюоритоподобной фазы F^* .

Показано, что упорядоченные пирохлоры $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}–\text{Lu}$) испытывают фазовый переход типа порядок–беспорядок $P \rightarrow PI$ до температуры плавления. Температура фазового перехода приближается к температуре плавления в ряду титанатов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}–\text{Lu}$) с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

3.2. Фазовые переходы типа порядок–беспорядок пирохлор–флюорит, инициированные высоким давлением и излучением

Термодинамические фазовые переходы второго рода типа порядок–беспорядок пирохлор–флюорит могут быть инициированы не только увеличением температуры, но и повышением давления или воздействием излучения.

Известны несколько работ, в которых исследовано воздействие высокого давления на соединения со структурой пирохлора. Так, в [31] исследовано влияние высокого давления на структуру пирохлоров $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Tb}_2\text{SnTiO}_7$ с использованием синхротронного излучения и данных рамановской спектроскопии. По мере увеличения давления наблюдалось искажение структуры пирохлора и переход в моноклинную фазу (такую же структуру имеют при обычных условиях $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$)), затем при более высоких давлениях ~100 ГПа наблюдалась полная аморфизация. Вблизи перехода в аморфную фазу параметр X (свободная координата O_2 (48f) в структуре пирохлора) резко изменялся, но никогда не достигал значения 0.375, соответствующего флюориту. Авторы [31] полагают, что переход порядок–беспорядок, инициированный давлением, начинается с существенных изменений в позициях кислорода. Аналогичные результаты получены в [32], где воздействию давления подвергались $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Исследование изменений структуры рамановской спектроскопией показало, что вначале разупорядочение возникает в позициях кислорода, в то время как анионы частично разупорядочены, катионы сохраняют порядок в структуре. Образование дефектного флюорита не обнаружено вплоть до полной аморфизации пирохлоров $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Интересно, что этот резуль-

тат прямо противоположен тому, который наблюдали при воздействии различных излучений, когда в основном отмечали разупорядочение в позициях катионов [33–37].

Значительное число работ посвящено воздействию на пирохлоры $R_2Ti_2O_7$ ($R = Y, Sm, Gd, Lu$), $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ ионизированных излучений (1 МэВ Kr^+ , 2 МэВ Au^{2+} , 0.6 МэВ Bi^+ , 1.5 МэВ He^+ , 0.6 МэВ Ar^+) [33–37]. Результаты экспериментов для $Gd_2Ti_2O_7$ несколько различались в зависимости от того, какое излучение использовалось. Так, в [34] при воздействии 1 МэВ Kr^+ при дозе 2.5×10^{14} ион/см² наблюдали, что пирохлор $Gd_2Ti_2O_7$ трансформировался непосредственно в аморфную фазу. Образование флюорита не отмечено. Тогда как при воздействии 0.6 МэВ Ar^+ (5×10^{14} ион/см²) при комнатной температуре происходило образование флюорита по данным электронной дифракции, что выражалось в погасании сверхструктурных линий пирохлора с одновременной аморфизацией [37]. В $Gd_2Ti_2O_7$, подвергнутом воздействию пучка ионов 1 МэВ Kr^+ при дозе 2.5×10^{14} ион/см², отмечено катионное разупорядочение, которое привело к значительному возрастанию объема элементарной ячейки флюорита [34]. Образующийся из пирохлора $Gd_2Ti_2O_7$ флюорит энергетически нестабилен относительно аморфной фазы. Иная ситуация наблюдалась для $Gd_2Zr_2O_7$. При воздействии различных жестких излучений отмечался четкий переход типа порядок–беспорядок пирохлор–флюорит. Образовавшийся флюорит показал сохранение ближнего порядка в расположении катионов. В [38] при изучении вибрационных спектров серии $Gd_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ до и после воздействия излучения показана доминирующая роль катионного беспорядка относительно анионного в процессе фазового перехода порядок – беспорядок, инициированного радиацией. Авторы отметили высокую устойчивость к аморфизации $Gd_2Zr_2O_7$ после воздействия тяжелых ионов, что выгодно отличает его от титанатов и говорит о потенциальной возможности использования цирконатов для захоронения радиоактивных отходов.

3.3. Фазовые переходы типа порядок–беспорядок пирохлор–дефектный флюорит, инициированные изовалентным и гетеровалентным замещением

Авторы [21] изучали образование микродоменов пирохлора во флюоритоподобной решетке методом электронографии в системе $(Tb_xGd_{1-x})_2Zr_2O_{7+y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.25$) при различных температурах, находящихся как выше, так и ниже температуры фазового перехода порядок–беспорядок пирохлор–дефектный флюорит. В этой работе показано, что переход в равной степени может быть

инициирован как температурой, так и изовалентным замещением тербия на гадолиний. Изменение кристаллической структуры в $(Tb_xGd_{1-x})_2Zr_2O_{7+y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.25$) представляет собой морфотропный переход от пирохлора к дефектному флюориту, причем обе структуры принадлежат одному и тому же гомологическому ряду. В случае образцов, закаленных от температуры 1700°C, также как и в образцах с большим содержанием тербия, структура представляла собой матрицу флюорита с локальными упорядоченными областями со структурой пирохлора. Когда домены увеличиваются и касаются друг друга, как это наблюдается в образцах, полученных при температурах ниже 1530°C, или в образцах с высоким содержанием гадолиния, структура представляет собой пирохлор с малой степенью разупорядочения.

Таким образом, для $(Tb_xGd_{1-x})_2Zr_2O_{7+y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.25$) впервые было показано, что переходы типа порядок–беспорядок пирохлор–дефектный флюорит в этих системах можно инициировать не только увеличением температуры, но и замещением катионов, находящихся в лантаноидной или циркониевой подрешетке пирохлора $Ln_2Zr_2O_7$, причем таким, которое способствовало бы сближению средних ионных радиусов катионов, и привело бы к образованию катионного беспорядка, который благоприятствует, очевидно, возникновению дефектов в анионной подрешетке, так как при этом происходит значительный рост высокотемпературной кислород-ионной проводимости. Впервые идея о том, что сближение радиусов катионов в структуре пирохлора инициирует фазовый переход порядок–беспорядок, прозвучала в обзоре [63]. Важное исследование, посвященное установлению связи между изменениями состава и температуры, с одной стороны, и структуры и кислород-ионной проводимости, с другой, проведено для нескольких серий пирохлороподобных твердых растворов $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$, $Y_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$, $Y_2(Zr_ySn_{1-y})_2O_7$, $Gd_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$ ($y = 0-1$) [64]. Замещение ионом большего радиуса (Zr) в M ($M = Ti, Sn$) позицию пирохлора $Ln_2M_2O_7$ ($Ln = Y, Gd; M = Sn, Ti$) приводит к возрастанию ионной проводимости до значений, сопоставимых с проводимостью стабилизированного ZrO_2 (8 мол. % Y_2O_3) $\sim 10^{-1}$ См/см при 1000°C. Во всех случаях, кроме $Y_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$, $Gd_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$, при $y > 0.4$ наблюдали скачок ионной проводимости одновременно со смещением ионов в лантаноидной и M подрешетках. Так, для $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ обычно вакантная O3 (8b) позиция структуры пирохлора заполнялась кислородом из O2 (48f) и O3 (8a) позиций (рис. 5). Рисунок 5 показывает изменение занятости позиции (8b) по мере увеличения концентрации циркония в $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$. Рисунок 6 демонстрирует

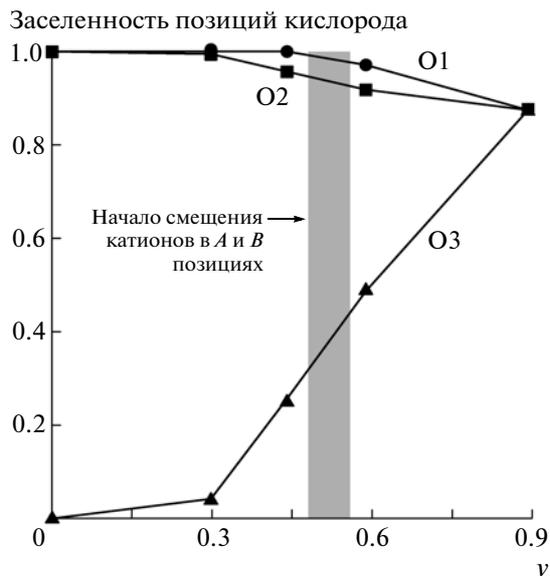


Рис. 5. Зависимость заселенности кислородных позиций от степени замещения y $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ (O1 – позиция 8a, O2 – позиция 48f, O3 – позиция 8b) [64].

ет изменения значений свободной координаты X и ионной составляющей проводимости для $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ в зависимости от содержания циркония. Однако помимо фактора соотношения радиусов атомов в позициях лантаноида и M ($M = Ti, Zr, Hf, Sn$) важную роль играет степень ковалентности связи $M-O$. Попытка заменить в серии $Y_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$ титан ($r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$) на более крупное олово ($r_{Sn^{4+}} = 0.69 \text{ \AA}$), которое занимает промежуточное положение по величине ионного радиуса между Ti^{4+} ($r_{Ti^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$) и Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}} = 0.72 \text{ \AA}$), не увенчалась успехом. Рост ионной проводимости при $y > 0.4$ не отмечен, наблюдает-

ся даже некоторое уменьшение проводимости, а $Y_2Sn_2O_7$ оставался полностью упорядоченным при нагревании во всем температурном интервале 25–1450°C. Очевидно, что важную роль играет и степень ковалентности связи $M-O$ ($M = Ti, Zr, Hf, Sn$). Так, связь $Sn-O$ в $Y_2Sn_2O_7$ много сильнее, чем связь $M-O$ в $Y_2(Zr_{0.6}Ti_{0.4})_2O_7$ [65]. Для системы $Gd_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$ также отмечено, что ионная проводимость падает при $y > 0.4$, как и в случае $Y_2(Sn_yTi_{1-y})_2O_7$.

Данные [64] подтверждены в [65, 66], где для синтеза твердых растворов использовали метод механической активации оксидов, тогда как в [64] для синтеза твердых растворов $Gd_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ и $Dy_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($y = 0-1$) использован метод Печини. В [65, 66] синтез $Gd_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ и $Dy_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ провели механической активацией оксидов с последующим отжигом 1500°C в течение 36 ч. В результате измерений ионной проводимости обнаружен скачок при $y > 0.4$, т.е. результат, аналогичный полученному в [65] для $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$.

Кислород-ионная проводимость твердых растворов с изовалентным и гетеровалентным замещением в Ln и Ti позиции титанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Dy-Lu$) изучалась в [18, 40–47].

Проведены исследования структуры и проводимости твердых растворов на основе кислород-проводящих титанатов РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Dy-Lu$), полученных путем гетеровалентного или изовалентного замещения в различные позиции катионов структуры пироклора. Возникновение несобственной (примесной) проводимости в сложных оксидах возможно при гетеровалентном замещении в позиции катионов, и механизмы образования “полезных” вакансий кислорода при этом следующие:

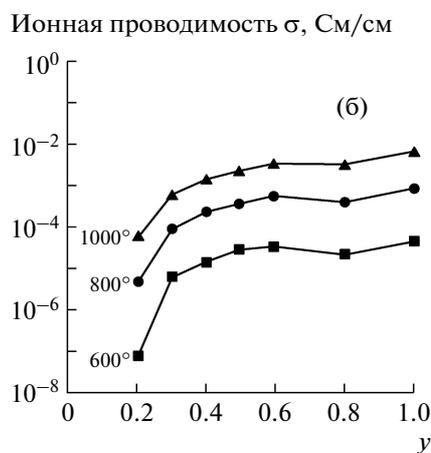
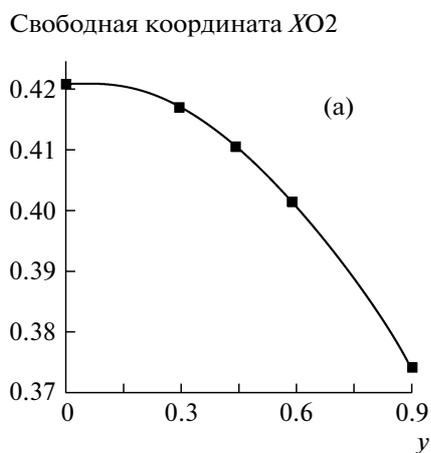


Рис. 6. Зависимость свободной координаты X O2(48f) (а) и ионной составляющей проводимости (б) от степени замещения y $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ [64].

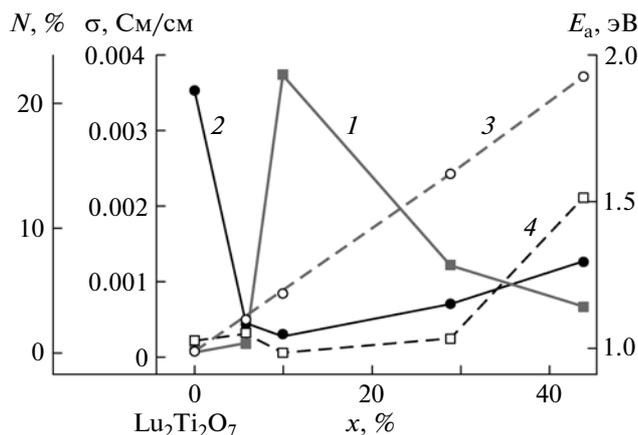
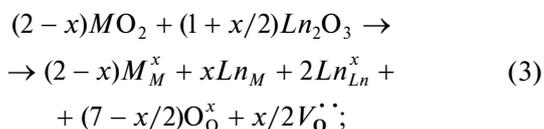
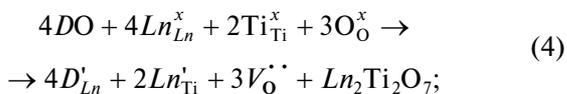


Рис. 7. Зависимость объемной составляющей проводимости (σ) при 800°C (1), энергии активации (2), числа непарных антиструктурных дефектов Lu_{Ti} (3), антиструктурных пар $\text{Lu}_{\text{Ti}} + \text{Ti}_{\text{Lu}}$ для $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0-0.44$) (4) от концентрации Lu_2O_3 (мол. %) (0 мол. % Lu_2O_3 по оси X соответствует составу $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с 33.3 мол. % Lu_2O_3).

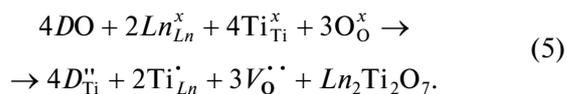
— гетеровалентное замещение в позиции M^{4+} трехвалентными катионами Ln^{3+} , например, для случая $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (подобный механизм образования вакансий кислорода реализуется для известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3)):



— гетеровалентное замещение в позиции Ln^{3+} двухвалентными катионами D^{2+} , например, для случая $(\text{Ln}_{2-x}\text{D}_x)\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{D} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$):



— гетеровалентное замещение в позиции M^{4+} двухвалентными ионами D^{2+} , например, для $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{D}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{D} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$):



Изовалентное замещение в структуре пироклора $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) проводилось таким образом, чтобы уменьшить разницу между средними ионными радиусами катионов, занимающих Ln^{3+} и M^{4+} позиции, и создать условия для возникновения дефектов в структуре пироклора согласно (1) и (2) [41, 42, 45].

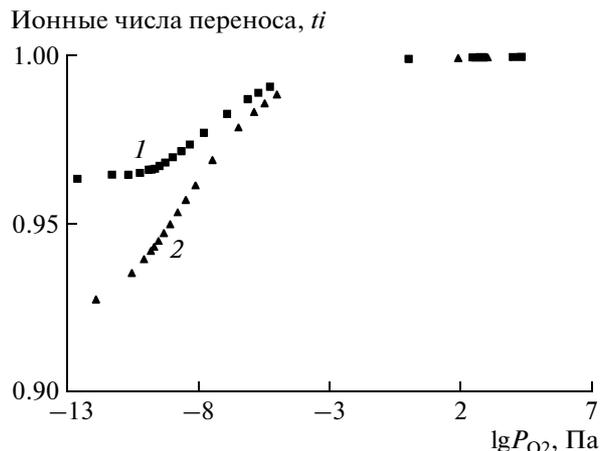


Рис. 8. Ионные числа переноса как функция парциального давления кислорода для $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.1$) (1) и $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.29$) (2).

В [17, 18, 43, 44, 46, 47] синтезированы и изучены твердые растворы $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ с гетеровалентным замещением трехвалентными катионами Ln^{3+} в подрешетку Ti^{4+} (3), принадлежащие широкой области изоморфной смесимости $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}-\text{Lu}$). Проводимость серии твердых растворов — $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.29, 0.44, 0.63$), полученных при 1600°C при использовании метода соосаждения с последующей сублимационной сушкой, впервые исследована импеданс-спектроскопией [18, 42].

На рис. 7 представлены данные, иллюстрирующие взаимосвязь между величиной проводимости (σ) при 800°C , энергией активации проводимости E_a , количеством антиструктурных пар $\text{Lu}'_{\text{Ti}} + \text{Ti}'_{\text{Lu}}$, непарных антиструктурных дефектов Lu'_{Ti} и составом твердых растворов $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0-0.44$). Видно, что максимальной проводимостью обладает пироклороподобный твердый раствор $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Lu}_{0.1})\text{O}_{6.9}$ ($x = 0.1$) с минимальной энергией активации ионной составляющей проводимости 1.03 эВ. В структуре кислородпроводящих твердых растворов с $x = 0.1, 0.29$, согласно РСА, обнаружено 0.8 и 2.4% вакансий в позициях кислорода O_2 (48f) [18, 42].

Комбинирование данных по общей проводимости, полученных при различных парциальных давлениях кислорода, и результатов измерений электронной проводимости методом ион-блокирующих электродов Хебба–Вагнера позволили провести оценку ионных чисел переноса (рис. 8) и впервые доказать, что твердые растворы $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Lu}_{0.1})\text{O}_{6.9}$ с $x = 0.1$ и $\text{Lu}_2(\text{Ti}_{1.71}\text{Lu}_{0.29})\text{O}_{6.86}$ с $x = 0.29$ являются чисто ионными проводниками (ионные числа переноса ~ 1) при парциальных давлениях кислорода выше чем 10^{-5} Па и темпе-

Таблица 3. Характеристика твердых растворов $Ln_2(Ti_{1.9}Ln_{0.1})O_{6.9}$ ($Ln = Er, Ho$), полученных из сосажденного прекурсора при температурах 850, 1400, 1600°C (по данным РСА при комнатной температуре)

Состав	$t_{\text{синт}}^*$	Модификация	Позиция		$a, \text{Å}$	Цвет
			M	Ln		
$Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.95}$	850°C	PI	0.815(3)Er + 0.185Ti	0.767Ti + 0.233Er	10.105(2)	Розовый
	1600°C	PII	0.971(3)Er + 0.029Ti	0.923Ti + 0.077Er	10.0965(3)	темно-розовый
$Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.95}$	1400°C	PII	0.985(3)Ho + 0.015Ti	0.937Ti + 0.063Ho	10.1139(4)	желто-зеленый
	1600°C	PII	0.957(5)Ho + 0.043Ti	0.909Ti + 0.091Ho	10.1475(6)	желто-зеленый

* Режим охлаждения 2 – скорость охлаждения 2.2°C/мин.

ратуре 1000°C. В результате проведенных экспериментов впервые установлено, что в системах Lu_2O_3 – TiO_2 существует обширная область составов с ионной проводимостью по кислороду, которая по своей величине и энергии активации может быть классифицирована для большинства из них как суперионная. Эти составы находятся внутри области изоморфной смесимости $Lu_2Ti_2O_7$ – Lu_2O_3 с содержанием Lu_2O_3 от 33.3 до 44 мол. % и приобретают свойства суперионных проводников по кислороду в результате высокотемпературного отжига в интервале 1400–1750°C в зависимости от состава. Максимальные значения ионной проводимости характерны для образцов стехиометрического и близкого к нему состава $Lu_2(Ti_{2-x}Lu_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0$ и 0.1), синтезированных при температурах 1600–1650°C. По

достигнутым значениям ионной проводимости новые материалы сопоставимы с известным твердым электролитом ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3). Ионные числа переноса определены для твердых растворов титанатов гольмия и эрбия, принадлежащих области изоморфной смесимости в системах Ln_2O_3 – TiO_2 ($Ln = Ho, Er$) [15, 47]. Так, с использованием метода ион-блокирующих электродов Хебба–Вагнера получена зависимость ионных чисел переноса $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.9}$, $Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.9}$ от парциального давления кислорода и доказано, что при парциальном давлении кислорода (P_{O_2}) выше, чем 10^{-5} Па и температуре 1000°C $Er_2(Ti_{1.9}Er_{0.1})O_{6.9}$ является чисто кислород-ионным проводником (числа переноса по кислороду ~ 1), а $Ho_2(Ti_{1.9}Ho_{0.1})O_{6.9}$, синтезированный при 1600°C, имеет чисто ионную проводимость 2×10^{-2} См/см при 1000°C и $P_{O_2} > 10^{-3}$ Па. В табл. 3 представлены данные о дефектной структуре этих твердых растворов.

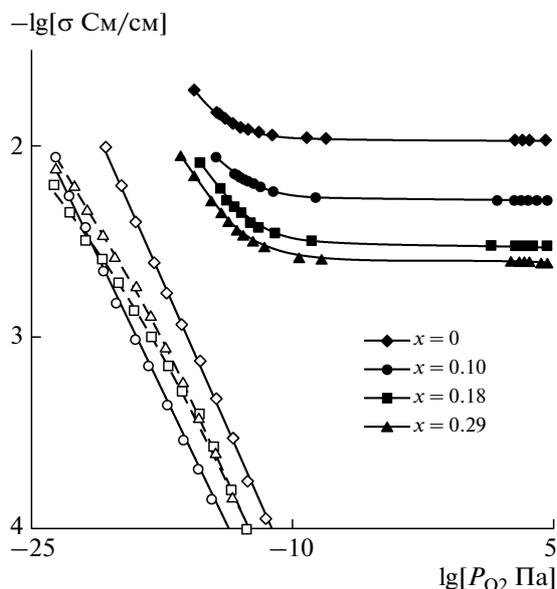


Рис. 9. Общая проводимость (темные символы) и проводимость n -типа (светлые символы) как функция парциального давления кислорода для $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.29$), синтезированных с использованием сосаждения при 1600°C [17].

На рис. 9 представлены основные зависимости проводимости от парциального давления кислорода для $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.18, 0.29$) [17, 44]. Видно плато преимущественно ионной проводимости ($10^{-10} < P_{O_2} < 10^5$ Па) и электронная проводимость n -типа, которая ответственна за увеличение общей проводимости в сильно восстановительных условиях. Электронная проводимость p -типа остается незначительной во всем интервале измерений, в том числе и в окислительных условиях. Обнаружено, что энергия активации зернограничной проводимости практически не зависит от концентрации Yb_2O_3 . Вакансии кислорода образуются в $Yb_2(Ti_{2-x}Yb_x)O_{7-\delta}$ ($x = 0-0.29$), согласно (3), их количество возрастает с концентрацией Yb_2O_3 , что, казалось, должно обеспечить рост кислород-ионной составляющей проводимости. Кроме того, частичная занятость позиции титана катионами иттербия с большим ионным радиусом может способствовать образованию дополнительных вакансий кислорода, согласно (1), (2), как это было обнаружено для $Y_2(Zr_yTi_{1-y})_2O_7$ [64]. Однако максимальная

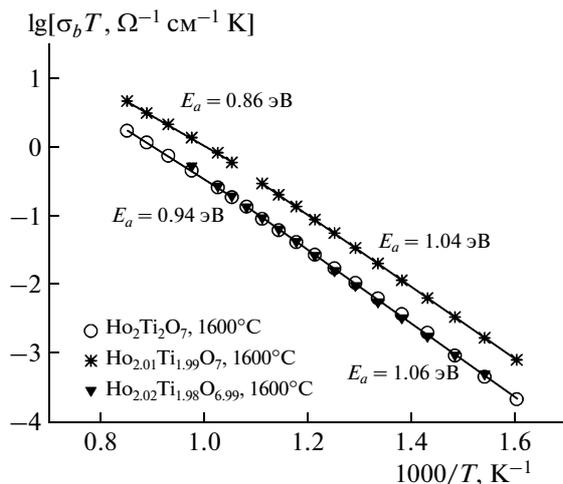


Рис. 10. Зависимость объемной проводимости от температуры для $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-x/2}$ ($x = 0, 0.01, 0.02$) на воздухе.

проводимость установлена у $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, и с увеличением концентрации Yb_2O_3 ее величина падает (рис. 9). Скорее всего, этот факт следует приписать процессу ассоциации дефектов в $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Yb}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0-0.29$), согласно (6):



Падение ионной проводимости с увеличением концентрации Yb вызвано снижением подвижности вакансий кислорода, а не уменьшением их количества. Такой же характер изменения проводимости с ростом концентрации Er_2O_3 обнаружен и для $\text{Er}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Er}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) [15]. По-видимому, рост ионной проводимости в соответствии с (3) наблюдается в этих системах при очень низких концентрациях допанта (в данном случае Er) в титановой подрешетке. Действительно, согласно последним данным исследования ионной проводимости серии твердых растворов $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.1$) [47] (рис. 10), ионная проводимость возрастает в 3 раза для $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{1.99}\text{Ho}_{0.01})\text{O}_{7-\delta}$ относительно проводимости стехиометрического состава $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а для следующего состава $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{1.98}\text{Ho}_{0.02})\text{O}_{7-\delta}$ вновь заметно снижается. Проводимость $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Ho}_{0.1})\text{O}_{6.9}$ оказывается чуть ниже проводимости $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{1.99}\text{Ho}_{0.01})\text{O}_{7-\delta}$.

Для $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Ho}_{0.1})\text{O}_{6.9}$, $\text{Er}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Er}_{0.1})\text{O}_{6.9}$, как и для $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{6.9}$, характерны преимущественно ионная проводимость, значение которой не зависит в широком интервале от парциального давления кислорода, и появление значительной проводимости *n*-типа при низких парциальных давлениях кислорода.

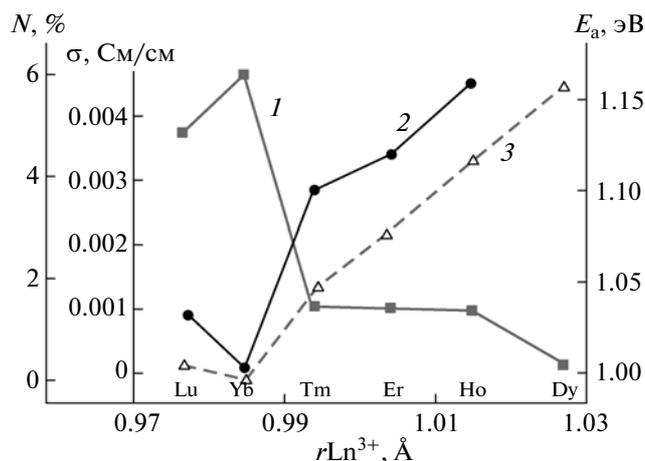
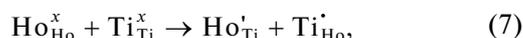


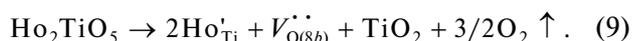
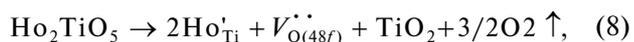
Рис. 11. Зависимость объемной проводимости при 800°C (1), энергии активации (2), числа парных антиструктурных дефектов (3) от ионного радиуса Ln для пирохлороподобных твердых растворов $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Ln}_{0.1})\text{O}_{6.9}$ (соосаждение, 1600°C).

На рис. 11 представлена зависимость объемной проводимости при 800°C и энергии активации от ионного радиуса РЗЭ для пирохлороподобных твердых растворов $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Ln}_{0.1})\text{O}_{6.95}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}-\text{Lu}$) [15, 18, 43, 47]. Обнаружено, что максимальной ионной проводимостью (4.7×10^{-3} См/см при 800°C) и минимальной энергией активации (~1 эВ) обладает твердый раствор $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{1.9}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{6.9}$.

Флюоритоподобные $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Er}-\text{Lu}$; $0.44 < x \leq 0.67$) имеют значительно меньшую проводимость, чем пирохлороподобные $\text{Ln}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Er}-\text{Lu}$; $x = 0-0.1$), что объясняется отсутствием достаточного количества кислородных вакансий в позициях 4*8f* и 8*b*, которые необходимы для перемещения ионов кислорода в структуре пирохлора.

Среди $\text{Ho}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Ho}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0-0.81$) (Ho относится к РЗЭ середины ряда наряду с Dy и Gd) высокой проводимостью обладают пирохлороподобные твердые растворы с $x = 0.01$ и $x = 0.48-0.67$. Известно, что у $\text{Y}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Y}_x)\text{O}_{7-\delta}$ (ионные радиусы по Шеннону $\text{Y}^{3+}_{\text{КЧ}8} = 1.019 \text{ \AA}$) и Ho^{3+} ($r_{\text{Ho}^{3+}_{\text{КЧ}8}} = 1.015 \text{ \AA}$) близки [49]) также наблюдали высокую проводимость для твердых растворов со структурой пирохлора при $x = 0.3-0.48$ [51]. Высокий уровень проводимости объясняется в этом случае наличием кислородных вакансий не только в позициях 4*8f* (2), (8), но и в позициях 8*b* [67] в соответствии с (9):





В [41, 42] подробно изучено влияние способа синтеза (механически активированные или соосажденные прекурсоры) и изовалентного замещения Sc^{3+} в Yb-подрешетку на проводимость $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ для серии $(\text{Yb}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.09, 0.3$). Обнаружена взаимосвязь между высокотемпературной ионной проводимостью в $(\text{Yb}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0.09; 0.3$) и парными антиструктурными дефектами в катионной подрешетке твердых растворов. Одинаково высокую кислород-ионную проводимость показали $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, синтезированный с использованием механической активации, и твердый раствор $(\text{Yb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, полученный из соосажденного прекурсора, в которых содержание $\sim 3.5\text{--}4.5\%$ парных антиструктурных дефектов в катионной подрешетке (табл. 2). Приведены данные о кислород-ионной проводимости двойных титанатов РЗЭ LnYTi_2O_7 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), которые также представляют собой пример твердых растворов с изовалентным замещением Ln (Dy, Ho) в Y-подрешетку $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [45]. Двойные титанаты DyYTi_2O_7 и HoYTi_2O_7 синтезировали при 1600°C из механически активированных оксидов для ускорения процесса фазообразования и получения оптимальной концентрации дефектов в исследуемых пироксидоподобных материалах. Объемная и зернограничная проводимость LnYTi_2O_7 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) определены впервые. Показано, что введение катиона Ho^{3+} с меньшим ионным радиусом ($r_{\text{Ho}^{3+}\text{кч}8} = 1.015 \text{ \AA}$) в позицию Y^{3+} ($r_{\text{Y}^{3+}\text{кч}8} = 1.019 \text{ \AA}$) титаната иттрия $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ привело к возрастанию объемной проводимости в HoYTi_2O_7 почти на порядок ($1 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 750°C) по сравнению с $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при 750°C), тогда как проводимость DyYTi_2O_7 ($r_{\text{Dy}^{3+}\text{кч}8} = 0.027 \text{ \AA}$) практически не изменилась.

Гетеровалентное замещение двухвалентными катионами $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$ в позицию лантаноида в $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [14, 68, 69] оказалось успешным, хотя область изоморфной смесимости значительно уже, чем при замещении ионами лантаноида титана, достигает 10 мол. % и сужается с ростом радиуса лантаноида. Так, при замещении иттербия кальцием получен твердый раствор $(\text{Yb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, имеющий максимальное значение проводимости среди всех известных пироксидов $\sim 2 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ при 750°C [68].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы морфотропные переходы в рядах соединений РЗЭ $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}\text{--}\text{Lu}$,

$\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), к которым относятся и новые кислородпроводящие пироксиды $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}\text{--}\text{Lu}$) и $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$).

Впервые проанализирован необычный и сложный полиморфизм пироксидоподобных соединений и твердых растворов $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0, 0.1$). Проведена классификация структурных переходов для семейства редкоземельных пироксидов. Обнаружены не только термодинамические фазовые переходы типа порядок–беспорядок, но и кинетические (ростовые) переходы типа разупорядочения. В результате этих переходов образуются фазы со структурой дефектного пироксиды, содержащего парные антиструктурные дефекты в катионной и вакансии кислорода в анионной подрешетке – потенциальные кислород-ионные проводники.

В области изоморфной смесимости $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7\text{--}\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) твердые растворы со структурой дефектного флюорита с высокими значениями x – $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0.29\text{--}0.67$) в большинстве случаев обладали на порядок меньшей проводимостью, чем пироксидоподобные $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0\text{--}0.1$). Таким образом, установлено, что образование кислородпроводящих фаз с высокой проводимостью в этих системах происходит в результате фазовых переходов порядок–беспорядок пироксид P –разупорядоченный пироксид PII , тогда как флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $0.29 < x \leq 0.67$) в изученных системах проводят на порядок хуже, чем пироксидоподобные $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0\text{--}0.1$). Максимальная кислород-ионная проводимость среди всех исследованных соединений и твердых растворов $\text{Ln}_2(\text{M}_{2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}\text{--}\text{Lu}$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 0\text{--}0.81$) обнаружена в титанате иттербия $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($1.4 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ при 800°C) и твердых растворах на его основе $\text{Yb}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Yb}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0.1$) ($\sim 5 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 800°C), $(\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.05, 0.1$) ($до 4 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ при 800°C).

Благодаря синтезу твердых растворов замещения на основе новых собственных кислород-ионных проводников титанатов и гафнатов РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}\text{--}\text{Lu}$) и $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$)) в последнее время значительно расширен круг высокотемпературных кислород-ионных проводников. Исследовано 26 систем, синтезировано около пятидесяти новых твердых электролитов семейства редкоземельных пироксидов. В результате гетеровалентного и изовалентного замещения в Ln^{3+} и M^{4+} позиции структуры пироксидов $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}\text{--}\text{Lu}$) и $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) синтезированы новые суперионники со структу-

рой пироклора – $(Ln_{1-x}D_x)_2Ti_2O_{7-\delta}$ ($Ln = Dy-Lu$, $D = Sc, Ca, Sr, Mg, Zn$; $x = 0-0.1$), $Ln_2(Ti_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Dy-Lu$, $x = 0-0.67$), $Ln_2(Hf_{2-x}Ln_x)O_{7-\delta}$ ($Ln = Eu, Gd$; $x = 0; 0.1$) – с уровнем проводимости, близким к проводимости известного твердого электролита ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3) на воздухе $\sim 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ См/см при $750^\circ C$. Получен твердый раствор $(Yb_{0.9}Ca_{0.1})_2Ti_2O_{6.9}$, имеющий максимальное значение проводимости среди всех известных пироклоров $\sim 2 \times 10^{-2}$ См/см при $750^\circ C$.

Автор выражает признательность Г.М. Кузмичевой (МИТХТ), А.Н. Стрелецкому (ИХФ РАН) и В.А. Садыкову (Институт катализа СО РАН).

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума Российской академии наук “Синтез неорганических веществ с контролируемыми свойствами и функциональных материалов на их основе”, Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 8П/2012 и 10-03-00519 соответственно), а также Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН “Создание новых металлических, керамических, стекло-полимерных и композиционных материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Michel D., Perez Y. Jorba M., Collongues R.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 1457.
2. *Van Dijk T., de Vries K.J., Burggraaf A.J.* // Phys. Status Solidi. A. 1980. V. 58. P. 115.
3. *Кузмичева Г.М.* Основные кристаллохимические категории. М.: МИТХТ, 2001. 78 с.
4. *Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В.* Химия редких элементов. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 239 с.
5. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
6. *Арсентьев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
7. *Collongues R., Queyroux F., Perez Y., Jorba M. et al.* // Bull. Soc. Chim. France. 1965. V. 4. P. 1141.
8. *Петрова М.А., Новикова А.С., Гребенщиков Р.Г.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. С. 700.
9. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Назаренко Л.В.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. С. 1862.
10. *Duran P.* // Ceram. Intern. 1977. V. 14. P. 435.
11. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
12. *Гетьман Е.И.* Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1985. 147 с.
13. *Duran P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1979. V. 62. P. 9.
14. *Belov D.A., Shlyakhtina A.V., Stefanovich S.Yu. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 1613.
15. *Shlyakhtina A.V., Levchenko A.V., Abrantes J.C.C. et al.* // Mater. Res. Bull. 2007. V. 42. P. 742.
16. *Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Ларина Л.Л. и др.* // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1495.
17. *Abrantes J.C.C., Levchenko A., Shlyakhtina A.V. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1785.
18. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1149.
19. *Van Dijk M.P., de Vries K.J., Burggraaf A.J.* // Solid State Ionics. 1983. V. 9. № 10. P. 913.
20. *Burggraaf A.J., van Dijk T., Verkerk M.J.* // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 519.
21. *Van Dijk M.P., Mijlhoff C.F., Burggraaf A.J.* // Solid State Chem. 1986. V. 62. P. 377.
22. *Scheetz B.E., White W.B.* // J. Am. Ceram. Soc. 1979. V. 62. P. 468.
23. *Uehara T., Koto K., Kanamaru F.* // Solid State Ionics. 1987. V. 23. P. 137.
24. *Van Dijk M.P., Cormack A.N., Burggraaf A.J. et al.* // Solid State Ionics. 1985. V. 17. P. 159.
25. *Gallardo-Lopez A., Martinez-Fernandez J., Dominguez-Rodriguez A. et al.* // Philos. Mag. A. 2001. V. 81. P. 1675.
26. *Волченкова З.С., Зубанкова Д.С.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 12. С. 2009.
27. *Волченкова З.С., Зубанкова Д.С.* // Тр. Ин-та Электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Т. 23. С. 83.
28. *Волченкова З.С.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 6. С. 1096.
29. *Фомина Л.Н., Пальгеев С.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. С. 326.
30. *Moreno K.J., Fuentes A.F., Maczka M. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184303.
31. *Kumar R.S., Cornelius A.L., Nicol M.F. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 031903.
32. *Zhang F.X., Saxena S.K.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 413. P. 248.
33. *Begg B.D., Hess N.J., McCready D.E. et al.* // J. Nucl. Mater. 2001. V. 289. P. 188.
34. *Wang S.X., Begg B.D., Wang L.M. et al.* // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 12. P. 4470.
35. *Begg B.D., Hess N.J., Weber W.J. et al.* // J. Nucl. Mater. 2001. V. 288. P. 208.
36. *Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 148. P. 704.
37. *Wang S.X., Wang L.M., Ewing R.C. et al.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999. V. 540. P. 355.
38. *Hess N.J., Begg B.D., Conradson S.D. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 4663.
39. *Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. и др.* // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. С. 1501.
40. *Шляхтина А.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. и др.* // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 324.
41. *Шляхтина А.В., Кнотько А.В., Богуславский М.В. и др.* // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 479.
42. *Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2297.

43. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Levchenko A.V. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 514–516. P. 422.
44. *Levchenko A., Abrantes J.C.C., Shlyakhtina A.V. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2006. V. 514–516. P. 417.
45. *Шляхтина А.В., Саввин С.Н., Левченко А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. С. 354.
46. *Shlyakhtina A.V., Savvin S.N., Levchenko A.V. et al.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 985.
47. *Abrantes J.C.C., Savvin S.N., Shlyakhtina A.V. et al.* // J. Crystal Growth. 2011. V. 318. P. 966.
48. *Eberman K.W., Wuensch B.J., Jorgensen J.D.* // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 521.
49. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 925.
50. *Чернов А.А.* // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 2090.
51. *Штукенберг А.Г., Пунин Ю.О., Франк-Каменецкая О.В.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1212.
52. *Чернов А.А.* // Успехи физических наук. 1970. Т. 100. № 2 С. 277.
53. *Глушкова В.Б.* Дис. «Фазовые переходы в окислах циркония, гафния и редкоземельных элементов» д-ра хим. наук. Л., 1972. 30 с.
54. *Исупова Е.Н., Глушкова В.Б., Келер Э.К.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968 Т. 4. № 10. С. 1732.
55. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Knotko A.V.* // Ferroelectrics. 2003. V. 294. P. 175.
56. *Шляхтина А.В., Щербакова Л.Г., Кнотько А.В.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 520.
57. *Шляхтина А.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 59.
58. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G., Knotko A.V. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2004. V. 8(9). P. 661.
59. *Shlyakhtina A.V., Abrantes J.C.C., Larina L.L. et al.* // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1653.
60. *Шляхтина А.В., Укше А.Е., Щербакова Л.Г.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 298.
61. *Шляхтина А.В., Богуславский М.В., Стефанович С.Ю. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. С. 579.
62. *Shlyakhtina A.V., Knotko A.V., Boguslavskii M.V. et al.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 59.
63. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* // Progr. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55.
64. *Wuensch B.J., Eberman K.W., Heremans C. et al.* // Solid State Ionics. 2000. V. 129. P. 111.
65. *Moreno K.J., Fuentes A.F., Garcia-Barriocanal J. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 323.
66. *Moreno K.J., Guevara-Liceaga M.A., Fuentes A.F. et al.* // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 928.
67. *Lau G.C., McQueen T.M., Huang Q. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 45.
68. *Shlyakhtina A.V., Fedtke P., Busch A. et al.* // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1004.
69. *Savvin S.N., Belov D.A., Shlyakhtina A.V. et al.* // ECS Transactions. 2009. V. 25 (2). P. 2699.