

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4+546.161+546.655.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В АТМОСФЕРЕ SF_4 НА ИОНПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 , ПОЛУЧЕННОЙ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2019 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Д. Н. Каримов¹, А. Н. Смирнов², Б. П. Соболев¹¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Всероссийского научного центра “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.11.2017 г.

После доработки 23.11.2017 г.

Принята к публикации 16.01.2018 г.

Проведены рентгенографические и электрофизические исследования керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 (состав приведен по шихте), полученной методом горячего прессования порошков CeF_3 и SrF_2 (300 МПа, 900°C, 20 мин) в вакууме, и той же керамики, подвергнутой термической обработке во фторирующей атмосфере (CF_4 , 1000°C, 180 мин). Исходная керамика – двухфазная, состоящая из тисонитовой фазы ($a = 7.130(1)$, $c = 7.295(1)$ Å) и “примесной” флюоритовой фазы ($a = 5.77(1)$ Å) в количестве до 2 мас. %. Ионная проводимость исходной керамики составляет $\sigma_{dc} = 2.8 \times 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре. Термообработка керамики во фторирующей атмосфере приводит к исчезновению флюоритовой фазы. Отожженная керамика становится однофазной и представляет собой тисонитовый твердый раствор $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Величина σ_{dc} отоженной однофазной керамики номинального состава $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ увеличивается в ~ 1.5 раза и совпадает со значением σ_{dc} монокристалла того же состава.

DOI: 10.1134/S0023476119010260

ВВЕДЕНИЕ

Трифторид церия относится к структурному типу тисонита (LaF_3), имеющему две формы [1]. В стандартных условиях он имеет тригональную низкотемпературную форму $I\text{-CeF}_3$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$). Параметры элементарной ячейки $I\text{-CeF}_3$ по данным разных авторов несколько различаются: $a = 7.125$, $c = 7.292$ Å [2, 3], $a = 7.1294$, $c = 7.2831$ Å [4]. При $1107 \pm 25^\circ\text{C}$ [1] форма $I\text{-CeF}_3$ переходит в более симметричную, высокотемпературную гексагональную форму $h\text{-CeF}_3$ (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$). Температура плавления трифторида церия $1443 \pm 10^\circ\text{C}$ [5]. Изоморфное введение в матрицу CeF_3 гетеровалентных катионов M^{2+} ($M = \text{Ca}$, Sr и Ba) приводит к образованию тисонитовых нестехиометрических фаз (анион-дефицитных гетеровалентных твердых растворов) $\text{Ce}_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$. В [6, 7] показано, что при увеличении содержания $M\text{F}_2$ выше 7–10 мол. % происходит стабилизация гексагональной тисонитовой формы.

Кристаллы CeF_3 обладают высокой степенью ионности химической связи. С ростом температуры у трифторида церия появляется ионная про-

водимость, вызванная образованием в кристаллической решетке собственных дефектов по механизму Шоттки (вакансий церия и фтора) [8]. По данным [9] при температурах выше 900°C в кристаллах RF_3 ($R = \text{La}$, Ce , Pr , Nd) структурного типа тисонита возможно образование собственных дефектов по механизму Френкеля (вакансий фтора и межузельных фторов).

Электропроводность σ_{dc} кристаллов CeF_3 является униполярной и связана исключительно с ионами фтора [10, 11]. Введение Ca , Sr и Ba в матрицу CeF_3 приводит к улучшению ионпроводящих свойств [12–17]. Кристаллы $\text{Ce}_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ с высокими значениями σ_{dc} относятся к суперионным фторидным материалам, перспективным для использования в фтор-ионных сенсорах и источниках тока [18–21]. Максимальной электролитической проводимостью при комнатной температуре (20°C) обладает состав тисонитовой фазы $\text{Ce}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, $\sigma_{dc} \approx 5 \times 10^{-4}$ См/см [14, 22]. Согласно [12, 13] электронная проводимость фаз $\text{Ce}_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ ($M = \text{Ca}$, Sr и Ba) в 10^3 – 10^6 раз меньше их ионной проводимости.

Для практического использования твердых электролитов $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ важным является получение их в керамической форме. Керамические образцы на основе многокомпонентных фторидов металлов рассматриваются как перспективные конструкционные суперионные материалы с улучшенными механическими характеристиками и низкой пористостью (по сравнению с керамикой холодного прессования).

Традиционно тисонитовые фторидные керамики $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ [12, 13], включая нанокерамики [19, 23–25], получают методом холодного прессования при комнатной температуре. Их плотность не превышает 70–80% от рентгенографической, поэтому необходимо проводить их спекание для повышения плотности. При этом меняются электрофизические характеристики.

Метод горячего прессования позволяет получать высокоплотные фторидные керамики (с плотностью выше 95%) [26–28].

В отличие от керамик однокомпонентных фторидов (CaF_2 , BaF_2 , LaF_3) для получения керамических образцов двухкомпонентных тисонитовых $R_{1-y}M_y\text{F}_{3-y}$ и флюоритовых $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ твердых растворов (нестехиометрических фаз) требуется проведение их твердофазного синтеза из дифторидов MF_2 и трифторидов RF_3 . В методе горячего прессования имеются две возможности. Во-первых, можно использовать уже готовые двухкомпонентные нестехиометрические фазы, предварительно синтезированные из реагентов MF_2 и RF_3 на отдельной технологической стадии. На это требуются энергетические и временные затраты. Из исследований фазовой диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{—CeF}_3$ [29] следует, что такой синтез занимает 108 и 370 ч при 1067 и 877°C соответственно. Во-вторых, можно совместить твердофазный синтез нестехиометрических фаз из MF_2 и RF_3 и получение плотной керамики в одном технологическом цикле горячего прессования. Однако способ получения керамики горячего прессования 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 , проводимый в вакууме и включающий в себя твердофазный синтез, может привести к ее неоднородности.

Целью работы является изучение влияния фазового состава керамики горячего прессования 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 и ее гомогенизации термической обработкой в атмосфере CF_4 на ионпроводящие свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение керамики. В качестве реактивов использовали фториды стронция и церия марки “х. ч.” в виде мелкокристаллических порошков. Исходная шихта содержала 95 мол. % CeF_3 и 5 мол. % SrF_2 (95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2). Шихту по-

лучали механическим измельчением и перемешиванием в течение 10 мин в планетарной шаровой мельнице Pulverizette (Fritsch, Германия). После этого шихту фторировали в течение 90 мин при 150°C в атмосфере F_2 (1.5×10^5 Па). Режим прессования включал в себя следующие стадии: нагрев в вакууме ($\sim 10^{-2}$ Па) до 900°C, приложение давления 300 МПа в течение 20 мин, снятие давления и инерционное охлаждение до комнатной температуры. Масса шихты составляла 20 г, диаметр керамической заготовки — 36 мм. Плотность керамических образцов (измерена методом гидростатического взвешивания) $\rho = 5.840(6)$ г/см³, что составляет 97% от рентгенографической плотности [30].

Термическая обработка. Термообработка исходной керамики проводилась в графитовом контейнере в кристаллизационной установке при 1000°C в течение 180 мин. Рабочий объем установки предварительно вакуумировали до уровня остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па и заполняли газобразным CF_4 (чистота 99.99 об. %). Скорость нагрева/охлаждения образцов составляла 200°C/ч.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенографические исследования выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Запись дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 100°. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Расчет параметров элементарной ячейки и количественное соотношение фаз определяли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного обеспечения XPert High Score Plus (PANalytical, Нидерланды).

Элементный анализ. Элементный состав образцов керамики изучался методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6000PLUS (Neoscore II).

Электропроводность. Электрофизические измерения исходной керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 (состав приведен по шихте) и после ее термообработки во фторированной атмосфере проводили на одном и том же плоскопараллельном образце, толщина и площадь которого составляли 2.3 мм и 25 мм². В качестве электродов применяли графитовую пасту Dag-580 (Нидерланды). Величину статической электропроводности σ_{dc} определяли методом комплексного импеданса в диапазоне частот 5–5 $\times 10^5$ Гц (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме 0.1–1 Па в интервале температур 289–541 К. Описание электрофизической установки (конструкция и производство СКБ ИК РАН) приведено в [31].

В рабочем диапазоне частот 5–5 $\times 10^5$ Гц в импедансных измерениях электрохимической ячейки

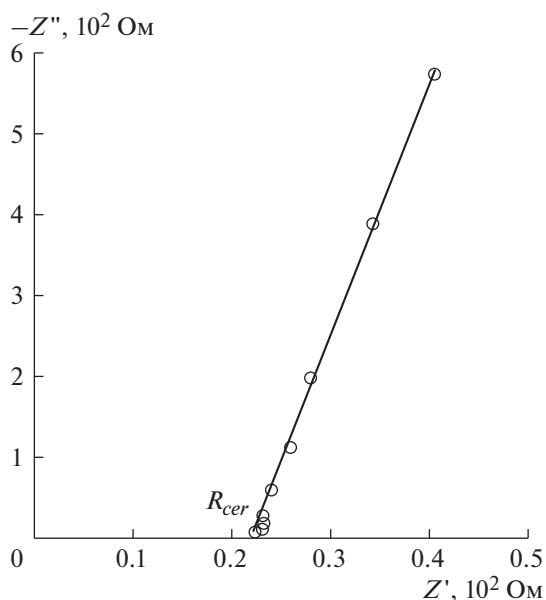


Рис. 1. Годограф импеданса электрохимической ячейки С | керамика | С при 541 К. Общее сопротивление $R_{cer} = 23$ Ом для отожженной керамики $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$.

ки С | керамика | С регистрировали только электродный импеданс от границы раздела С | керамика. Из годографа электродного импеданса находили общее сопротивление R_{cer} керамики, отражающее суммарный эффект от внутризеренного и межзеренного сопротивлений (рис. 1). Относительная погрешность определения сопротивления R_{cer} не превышала 5%. Наличие блокирующего эффекта от инертных графитовых электродов в спектрах импеданса указывает на преимущественный ионный характер электропроводности.

Удельную статическую электропроводность керамического образца рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h / (R_{cer} S),$$

где h — толщина образца, S — площадь электродов. Температурную зависимость электропроводности обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса—Френкеля:

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_{\sigma} / kT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, ΔH_{σ} — энтальпия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ исходной керамики показал, что она состоит из смеси основной тисонитовой и “примесной” кубической фаз (рис. 2а). Параметры решетки тисонитовой (пр. гр. $P\bar{3}c1$) фазы составляют $a = 7.130(1)$ и $c = 7.295(1)$ Å. На-

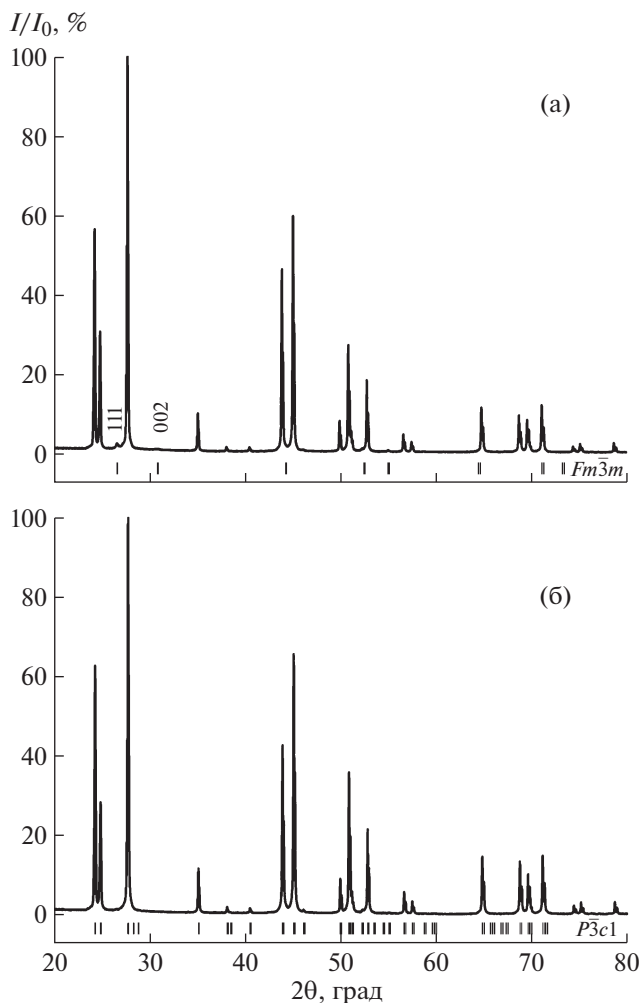


Рис. 2. Рентгенограммы образцов двухфазной керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 (а) и однофазной керамики $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (б). Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

личие следов (содержание до 2 мас. %) кубической фазы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.77(1)$ Å) в керамическом образце указывает на неполноту протекания процесса синтеза твердого раствора $\text{Ce}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Кубической фазой может быть непрореагировавший SrF_2 ($a = 5.800$ Å).

Термообработка исходной керамики во фторировующей атмосфере CF_4 приводит к исчезновению кубической фазы (рис. 2б). Рентгенограмма отожженной керамики содержит только тисонитовую фазу, для которой значения параметров решетки практически не изменяются в пределах точности анализа. Расчет соотношения катионов $\text{Ce} : \text{Sr}$ в керамике методом бесстандартного энергодисперсионного рентгеновского микроанализа дает величину 97:3, что близко к составу исходной шихты.

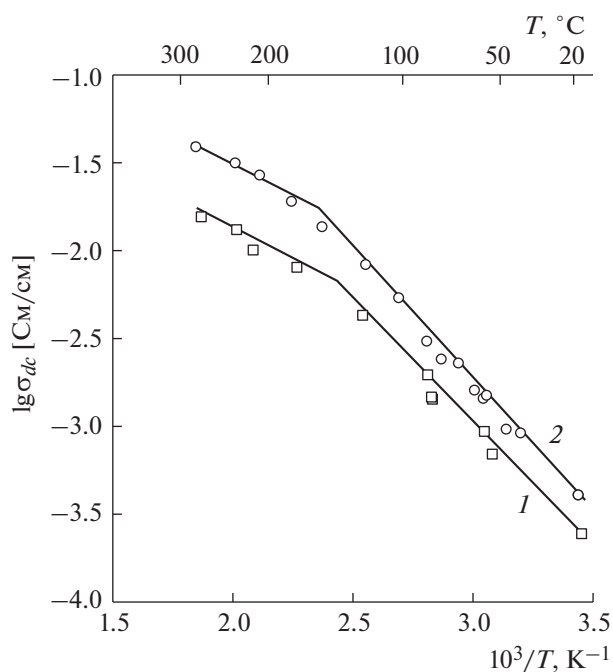


Рис. 3. Ионная проводимость двухфазной керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 (1) и однофазной керамики $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ (2).

Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для исходной керамики (кривая 1) и керамики, подвергнутой термической обработке (кривая 2), представлены на рис. 3. На зависимостях $\sigma_{dc}(T)$ наблюдаются изломы при 425 и 410 К для исходной и отожженной керамики соответственно. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса для $\sigma_{dc}(T)$ этих керамических образцов приведены в таблице. Значения σ_{dc} исходной керамики составляют 2.8×10^{-4} См/см (293 К) и 1.3×10^{-2} См/см (500 К), для отожженной они равны 4.1×10^{-4} См/см (293 К) и 3.4×10^{-2} См/см (500 К).

Температурные интервалы (ΔT) и параметры уравнения Френкеля–Аррениуса (A , ΔH_σ) для ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ исходной двухфазной керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 и отожженной однофазной керамики $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

Керамика	ΔT , К	A , 10^2 См К/см	ΔH_σ , эВ
Исходная керамика 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times$ $\times 5$ мол. % SrF_2	289–393	96	0.295
	441–535	5.3	0.19
Отожженная кера- мика $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	293–421	380	0.32
	445–541	14	0.19

После термической обработки проводимость керамического образца увеличивается в 1.5 и 2.6 раза при температурах 293 и 500 К соответственно. Эффект улучшения качества и ионпроводящих свойств также наблюдался в [32, 33] для полученных горячим прессованием керамических образцов BaF_2 при их отжиге в газовой среде, создаваемой продуктами пиролиза политетрафторэтилена (C_2F_4)_n.

Сравнение характеристик отожженной керамики (тисонитовый твердый раствор $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$) и выращенного из расплава кристалла $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ показывает, что ионная электропроводность керамики $\sigma_{cer} = 4 \times 10^{-4}$ См/см совпадает со значением $\sigma_{cr} = 4 \times 10^{-4}$ См/см [22] кристалла того же состава. Совпадение значений σ_{cer} и σ_{cr} указывает на то, что контактное (межзеренное) сопротивление не является лимитирующим фактором в ионном транспорте в керамическом образце. В результате электропроводность отожженной керамики определяется процессом электропереноса в объеме кристаллических зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгенографические данные указывают на двухфазность исходной керамики 95 мол. % $\text{CeF}_3 \times 5$ мол. % SrF_2 , полученной горячим прессованием в вакууме. Термическая обработка керамики в активной атмосфере SF_4 позволяет получить однофазные образцы (тисонитовый твердый раствор $\text{Ce}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$) и улучшает ионную проводимость в 1.5 и 2.6 раз при 293 и 500 К соответственно.

Авторы выражают благодарность А.Г. Ивановой, И.С. Волчковой, Н.А. Ивановской за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию и с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. P. 145.
2. Zalkin A., Templeton D.H., Hopkins T.E. // Inorgan. Chem. 1966. V. 5. № 8. P. 1466.
3. Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 96.
4. Greis O., Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. S. 1.
5. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachenko N.L. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 201.

6. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Калюканов А.И. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 391.
7. Хрыкина О.Н., Сорокин Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 559.
8. Sher A., Solomon R., Lee K., Muller M.W. // Phys. Rev. 1966. V. 144. № 2. P. 593.
9. Ngoepe P.E., Jordan W.M., Catlow C.R.A., Comins J.P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 6. P. 3815.
10. Case F.C., Mahendroo P.P. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 5. P. 385.
11. Tian C., Charnaya E.V., Sherman A.B. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 9. С. 1578.
12. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 280.
13. Мурин И.В., Глузов О.В., Соболев Б.П. // Вестн. ЛГУ. 1980. № 10. С. 84.
14. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
15. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Фистуль В.И. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 638.
16. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
17. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Volume 1 "Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials" Международного сборника "Progress in Fluorine Science", Eds. A. Tressaud, K. Poeppelmeier, Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
18. Потанин А.А. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58.
19. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
20. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 4943.
21. Gschwind F., Rodriguez-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
22. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
23. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 919.
24. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. // Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 2103.
25. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 7117.
26. Вольнец Ф.К. // Опт.-мех. пром-ть. 1978. № 11. С. 39.
27. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Смирнов А.Н. и др. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 7. С. 894.
28. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641.
29. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Part 1. The high temperature chemistry of rare earth trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
30. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952.
31. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
32. Кривандина Е.А., Смирнов А.Н., Лямина О.И., Соболев Б.П. // Тез. докл. VII Всесоюз. совещания "Кристаллические оптические материалы". Ленинград. 1989. С. 218.
33. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др. // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1265.