

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 546.161+546.659; 544.344.015.4; 541.135.5

ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ 75 мол. % LiF + 25 мол. % SmF₃ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ SmF₃ В ОБЛАСТИ ПОЛИМОРФНОГО α – β -ПЕРЕХОДА

© 2020 г. Д. Н. Каримов¹, Н. И. Сорокин^{1,*}, В. В. Гребенев¹, А. Г. Иванова¹, Н. А. Архарова¹,
А. С. Орехов², Б. П. Соболев¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.07.2019 г.

После доработки 30.07.2019 г.

Принята к публикации 07.11.2019 г.

Эвтектический композит состава 75 мол. % LiF + 25 мол. % SmF₃ получен сплавлением компонентов в атмосфере CF₄. Композит многофазный, состоит из β -SmF₃ (пр. гр. *Pnma*, $a = 6.6703(2)$, $b = 7.0557(2)$, $c = 4.4005(2)$ Å), LiF (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* , $a = 4.0234(3)$ Å) и небольшого количества (до 4.5 мол. % от общего содержания трифторида) α -SmF₃ (пр. гр. *P $\bar{3}c1$* , $a = 6.946(1)$, $c = 7.136(1)$ Å). Кондуктометрические измерения проведены в цикле нагрев–охлаждение в интервале 463–827 К. При нагреве зафиксирован при $T_r = 763 \pm 15$ К фазовый переход первого рода, который увеличивает σ_{dc} композита в ~ 10 раз. После проведения эксперимента содержание фазы α -SmF₃ в композите возрастает практически в 3 раза. По данным дифференциально-сканирующей калориметрии полиморфный переход в чистом компоненте SmF₃ имеет место при $T_{\beta-\alpha} = 764.6 \pm 0.2$ К. Переход первого рода в композите отнесен к полиморфному переходу β -SmF₃ \rightarrow α -SmF₃. При охлаждении обратный переход из высокотемпературной формы α -SmF₃ (тип LaF₃) в низкотемпературную β -SmF₃ (тип β -YF₃) кинетически заторможен. Энтальпия активации σ_{dc} для α -SmF₃ равна $\Delta H_\sigma = 0.37 \pm 0.05$ эВ.

DOI: 10.31857/S0023476120030133

ВВЕДЕНИЕ

Трифторид самария диморфен. Переход SmF₃ из низкотемпературной формы (β) в высокотемпературную (α) по разным данным происходит при $T_{\beta-\alpha} = 743$ [1], 753 [2], 763 [3], 768 К [4]. Модификации α -SmF₃ и β -SmF₃ относятся к структурным типам LaF₃ (тисонита) и ромбического β -YF₃ соответственно. Существенный разброс в значениях $T_{\beta-\alpha}$ связывают с влиянием кислородсодержащих примесей на температуру перехода [5]. Максимальная величина $T_{\beta-\alpha}$ соответствует минимальному содержанию этой примеси. Взаимодействие трифторида самария с кислородом приводит к превращению β -SmF₃ в тисонитовую фазу SmO_xF_{3-2x}. Согласно [6, 7] высокотемпературная модификация α -SmF₃ в чистом виде не закаливается.

Непосредственное кондуктометрическое исследование полиморфного перехода в SmF₃ не проводилось. Трудность таких исследований связана с тем, что при полиморфном переходе в RF₃

($R = \text{Sm, Eu, Yb}$) происходит значительное увеличение объема (формульный объем равен 49.87 и 51.83 Å³ [8] для α -SmF₃ и β -SmF₃ соответственно), приводящее к деструкции образцов.

В [9] показано, что с помощью кондуктометрического метода можно наблюдать полиморфный $\beta \rightarrow \alpha$ -переход в SmF₃ ($T_{\beta-\alpha} = 769 \pm 5$ К), используя эвтектический композит 75LiF + 25SmF₃ (мол. %) в системе LiF–SmF₃. Композит состоит из смеси компонентов LiF и β -SmF₃. Поскольку ионная проводимость σ_{dc} трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) значительно выше σ_{dc} LiF [10–12], в первом приближении можно считать, что электропроводность композита 75LiF + 25SmF₃ при комнатной температуре соответствует σ_{dc} фазы β -SmF₃.

Таким образом, композитный материал, в котором один из компонентов является связующей непроводящей фазой, – наиболее подходящий объект для изучения деструктивного полиморфного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ -SmF₃ методом импедансной

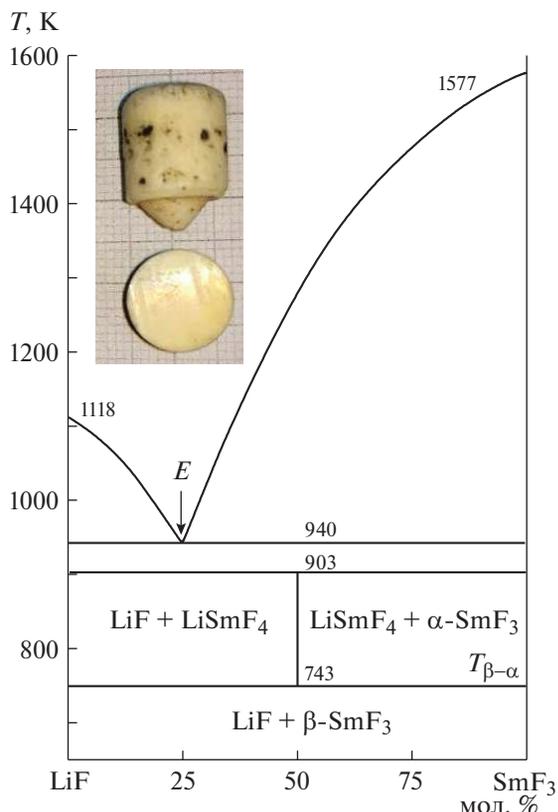


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы LiF–SmF₃ [13] и внешний вид изучаемого эвтектического композита.

спектроскопии. Однако в [9] зависимость $\sigma_{dc}(T)$ и энтальпия ее активации ΔH_σ для высокотемпературной фазы α -SmF₃ не были изучены, кондуктометрические измерения выполнены только при нагреве, а при охлаждении они не проводились.

Целью работы являются исследование ионной проводимости эвтектического композита 75LiF + 25SmF₃ в области полиморфного перехода α - β -SmF₃ в цикле нагрев–охлаждение и изучение ионпроводящих свойств высокотемпературной формы α -SmF₃.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система LiF–SmF₃ [13] относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектики E : состав 75 мол. % LiF + 25 мол. % SmF₃ и температура $T_E = 940$ К (рис. 1). LiF принадлежит к структурному типу NaCl. Температуры плавления LiF и SmF₃ равны 1118 и 1577 ± 10 К соответственно.

Эвтектический композит получен сплавлением предварительно фторированных реактивов LiF и SmF₃, взятых в мольном соотношении 1 : 3, в графитовом тигле. Гомогенизацию расплава проводили при $T = 1073$ К в течение 3 ч во фторированной атмосфере CF₄ с последующим инерционным охлаждением со скоростью ~ 15 К/мин. Внешний вид композита приведен на рис. 1. В отличие от чистого компонента SmF₃, который после плавления рассыпается на мелкие кристаллиты, композит 75LiF + 25SmF₃ сохраняет монолитную форму, но плотно заливает в ячейках тигля.

Морфологические особенности композита изучали с помощью сканирующей ионной микроскопии (СИМ) на растровом электронном микроскопе Scios (FEI Company, США) при ускоряющем напряжении ионов Ga⁺ 30 кВ. Композит имеет мелкоблочную структуру ламеллярного типа, состоящую из чередующихся пластин фаз LiF

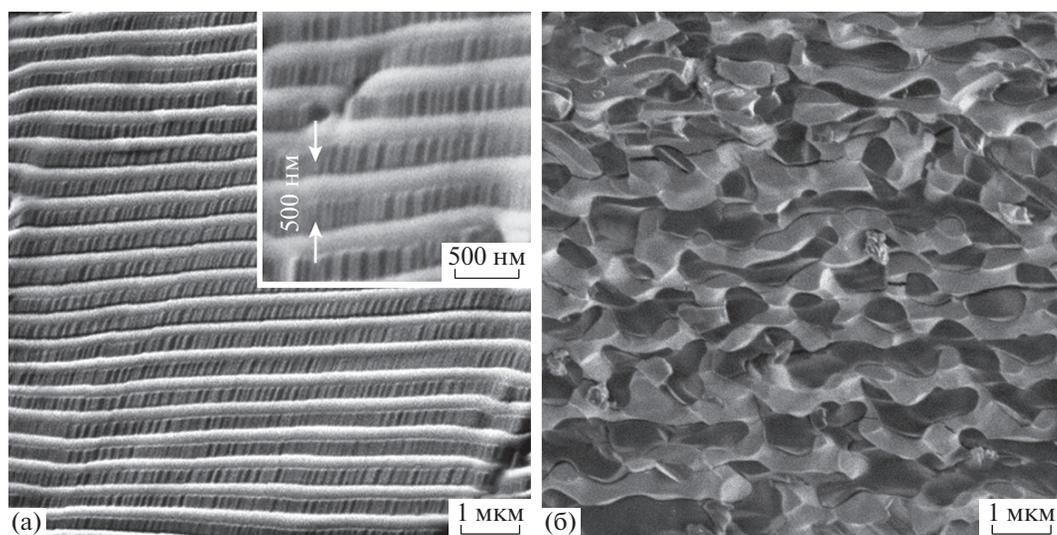


Рис. 2. СИМ-изображения композита 75LiF + 25SmF₃ в продольном (а) и поперечном сечении (б) относительно направления кристаллизации. Светлые участки – фаза LiF.

и SmF_3 , которая формируется вследствие быстрой кристаллизации (рис. 2). Характерное межламельное расстояние составляет ~ 500 нм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α) в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10^\circ - 120^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Расчет параметров элементарных ячеек и количественное соотношение фаз определяли методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды).

Фазовый состав композита приведен в табл. 1 и содержит ромбическую фазу $\beta\text{-SmF}_3$ (тип $\beta\text{-YF}_3$), кубическую LiF (тип NaCl), а также некоторое количество тисонитовой фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ (до 4.5 мол. % относительно общего количества SmF_3 (рис. 3, кривая 2). Соединение LiSmF_4 в системе LiF-SmF_3 (рис. 1) существует в узком интервале температур, не выходит на кривую плавления и не закаливается при охлаждении.

Оценочное соотношение компонентов удовлетворительно соответствует составу исходной шихты (табл. 1). Присутствие метастабильной

Таблица 1. Фазовый состав композита

| Фаза | Пр. гр. | Параметры решетки, Å | Содержание фаз, (мол. %) |
|-----------------------|--------------|---|--------------------------|
| LiF | $Fm\bar{3}m$ | $a = 4.0234(3)$ | 78 |
| $\beta\text{-SmF}_3$ | $Pnma$ | $a = 6.6703(2)$ $b = 7.0557(2)$ $c = 4.4005(2)$ | 21 |
| $\alpha\text{-SmF}_3$ | $P\bar{3}c1$ | $a = 6.946(1)$ $c = 7.136(1)$ | 1 |

высокотемпературной модификации $\alpha\text{-SmF}_3$ (тип LaF_3) в исходном реактиве трифторида самария обнаружено ранее в [4]. По данным настоящей работы в плавленом SmF_3 высокотемпературная модификация не детектируется (рис. 3, кривая 1), ее присутствие в композите определяется кинетикой охлаждения и составом эвтектического расплава.

Измерения электропроводности σ_{dc} проводили методом импедансной спектроскопии ($5-5 \times 10^5$ Гц, прибор Tesla BM-507) в кондуктометрической установке (СКБ ИК РАН) в вакууме $\sim 10^{-1}$ Па в интервале 463–827 К. Электрофизические измерения выполнены на образце диамет-

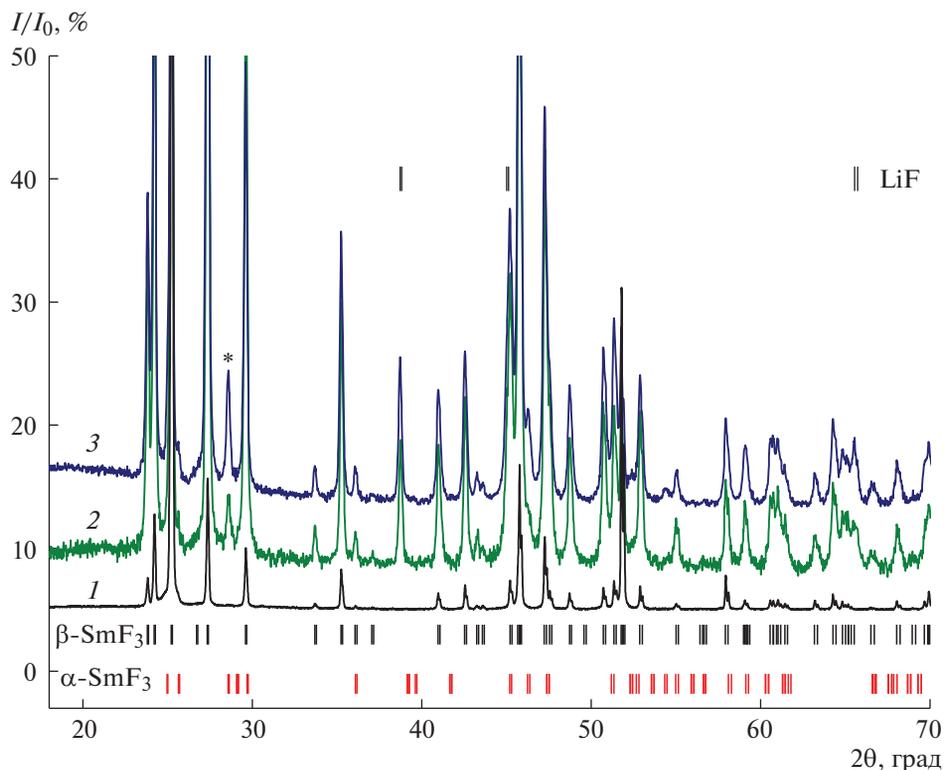


Рис. 3. Дифрактограммы образцов плавленого SmF_3 (1), композита $75\text{LiF} + 25\text{SmF}_3$ в исходном состоянии (2) и после термической обработки (3). Показаны положения рефлексов Брэгга для LiF, α - и $\beta\text{-SmF}_3$. Положение интенсивного рефлекса (211) для фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ обозначено*.

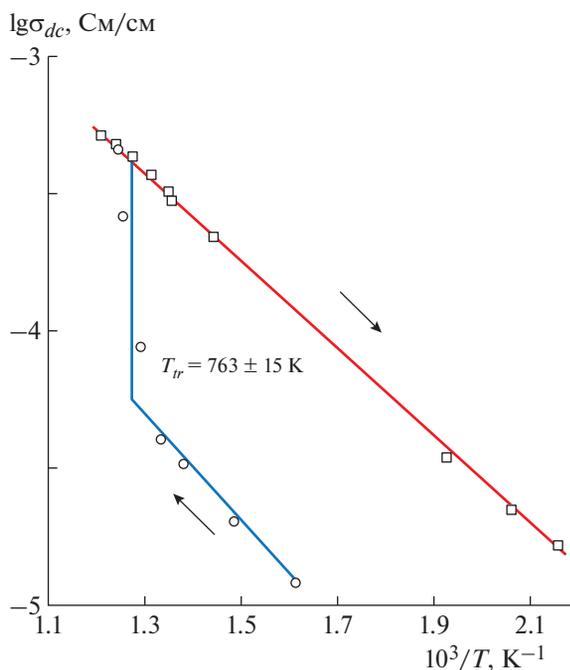


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости эвтектического композита $75\text{LiF} + 25\text{SmF}_3$ в цикле нагрев–охлаждение.

ром 9 мм и толщиной 2.5 мм. В качестве электродов использовали графитовую пасту Dag-580. Измерения проведены по стабилизированным температурным точкам, время стабилизации точки составляло 0.5 ч.

Объемное сопротивление R_b композита находили из частотных зависимостей комплексного импеданса по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Относительная погрешность измерений импеданса составляла менее 5%. Статическую объемную электропроводность σ_{dc} рассчитывали по формуле

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

где h – толщина образца, S – площадь электрода.

Температурная зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для $75\text{LiF} + 25\text{SmF}_3$ в цикле нагрев–охлаждение показана на рис. 4. В режиме нагрева на кривой $\sigma_{dc}(T)$ при $T_{tr} = 763 \pm 15$ К наблюдается скачкообразное увеличение проводимости σ_{dc} в ~ 10 раз, которое указывает на фазовый переход первого рода. По данным РФА после проведения эксперимента содержание фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ в композите возрастает практически в 3 раза (до 14 мол. %) от общего количества SmF_3 (рис. 3, кривая 3).

Для исследования природы фазового перехода первого рода изучено термическое поведение компонента SmF_3 методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термические измерения (прибор Netsch STA 449 F1) проведены

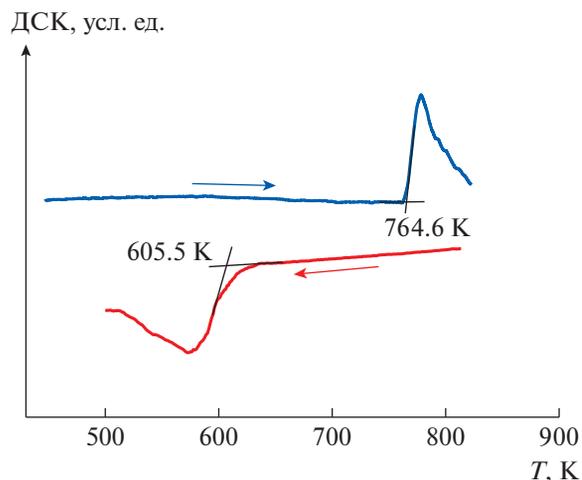


Рис. 5. Термограмма поликристаллического SmF_3 .

в атмосфере Ar (99.999%) со скоростью изменения температуры 5 К/мин (рис. 5). При нагреве $T_{\beta-\alpha} = 764.6 \pm 0.2$ К, при охлаждении переход $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдался при 605.2 ± 0.2 К, гистерезис перехода составляет 160 К.

Поскольку температура перехода T_{tr} совпадает с $T_{\beta-\alpha} = 764.6 \pm 0.2$ К (по данным ДСК), его можно отнести к полиморфному $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в SmF_3 . В кондуктометрических экспериментах обратный переход $\alpha\text{-SmF}_3 \rightarrow \beta\text{-SmF}_3$ кинетически заторможен и не наблюдается вплоть до нижней температурной границы измерений. Этот вывод подтверждается полученными данными ДСК о сильном гистерезисе $\alpha\text{-}\beta$ -перехода. О температурном гистерезисе (~ 200 К) полиморфного $\alpha\text{-}\beta\text{-SmF}_3$ также сообщалось ранее в [4, 14].

Высокотемпературный участок зависимости $\sigma_{dc}(T)$, отвечающий проводимости тисонитовой фазы $\alpha\text{-SmF}_3$, при охлаждении описывается уравнением типа Аррениуса–Френкеля (рис. 4):

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

где предэкспоненциальный множитель электропроводности $A = 1.4 \times 10^2$ СмК/см и энтальпия активации ионного переноса $\Delta H_{\sigma} = 0.37 \pm 0.05$ эВ. Энтальпия активации σ_{dc} для тисонитовой фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ хорошо коррелирует с энтальпией ионного транспорта в тисонитовом кристалле $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($\Delta H_{\sigma} = 0.34$ эВ [15, 16]). Значение σ_{dc} в $\alpha\text{-SmF}_3$ достигает 5×10^{-4} См/см при 827 К.

Фазовый переход в SmF_3 является низкоэнергетичным ($\Delta H_{\alpha-\beta} = 0.5$ ккал/моль [1]). Малая величина теплоты перехода по сравнению с энтальпией плавления SmF_3 ($\Delta H_{fus} = 12.5$ ккал/моль [1]) указывает на близость строения ромбической и тисонитовой модификаций трифторида самария. Близость этих двух основных структурных типов,

в которых кристаллизуется подавляющее большинство трифторидов РЗЭ, отмечалась в [17–20].

Прототипом координационных полиэдров для катионов в этих структурных типах служит тригональная призма (что обеспечивает координационное число $KЧ = 6$). Увеличение $KЧ$ катионов связано со взаимным расположением тригональных призм, в результате которого увеличивается координация катионов РЗЭ до $KЧ = 9$ в структурном типе $\beta\text{-YF}_3$ и до $KЧ = 11$ в структурном типе LaF_3 . Переход высокосимметричной (гексагональной) формы типа LaF_3 в низкосимметричную (ромбическую) форму типа $\beta\text{-YF}_3$ связан с подвижками как анионов, так и катионов. При этом происходит искажение катионной подрешетки, приводящее к исчезновению тройных осей симметрии, к понижению симметрии до ромбической и отношения параметров элементарной ячейки от $a/c = \sqrt{3} \approx 1.732$ до $a/c = 1.515$.

Сохранение метастабильной фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ в композите при охлаждении вызвано, по-видимому, попаданием SmF_3 в область “кристаллохимической нестабильности” в ряду трифторидов РЗЭ [21]. Причиной нестабильности структуры SmF_3 (EuF_3 , GdF_3) является кристаллохимическая и “энергетическая” близость их полиморфных (α , β) форм. К гистерезису полиморфного перехода может привести неравновесное существование высокотемпературной α -модификации в некотором интервале температур ниже полиморфного превращения SmF_3 у эвтектического композита $75\text{LiF} + 25\text{SmF}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена ионная проводимость композита $75\text{LiF} + 25\text{SmF}_3$ в области структурного α – β -перехода из ромбической формы $\beta\text{-SmF}_3$ (тип $\beta\text{-YF}_3$) в тисонитовую $\alpha\text{-SmF}_3$ (тип LaF_3) в цикле нагрев–охлаждение. Композит состоит из фаз $\beta\text{-SmF}_3$, LiF и небольшого количества $\alpha\text{-SmF}_3$. При измерениях температурной зависимости проводимости полиморфный переход в $\beta\text{-SmF}_3 \rightarrow \alpha\text{-SmF}_3$ приводит к скачкообразному увеличению σ_{dc} композита в ~ 10 раз при $T_{tr} = T_{\beta-\alpha}$. Обратный переход $\alpha\text{-SmF}_3 \rightarrow \beta\text{-SmF}_3$ при охлаждении заторможен. После проведения эксперимента содержание фазы $\alpha\text{-SmF}_3$ в композите возрастает в ~ 3 раза. Значение σ_{dc} в $\alpha\text{-SmF}_3$ достигает 5×10^{-4} См/см при 827 К при энтальпии активации ионного переноса $\Delta H_G = 0.37$ эВ. Показана перспективность использования эвтектических композитов для изучения полиморфных переходов в RF_3 ($R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) методом ионной проводимости и использования режимов охлаждения для повышения проводимости.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию с использованием оборудования Центра коллективного пользования (проект RFMEFI62119X0035) Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1578.
2. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachenko N.L.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 201.
3. *Greis O., Cadar M.S.R.* // Thermochimica Acta. 1985. V. 7. P. 145.
4. *Rotureau K., Daniel Ph., Desert A., Gesland J.Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 1431.
5. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 191.
6. *Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск: Институт физики СО АН СССР. 1978. С. 90.
7. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
8. *Greis O., Petzel T.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1974. B. 403. S. 1.
9. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Barta C. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 173.
10. *O’Keeffe M.* // Science. 1973. V. 180. P. 1276.
11. *Трновева В., Федоров П.П., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 731.
12. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 272.
13. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
14. *Yan Q.C., Guo X.M.* // Solid State Commun. 2018. V. 272. P. 63.
15. *Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
16. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Самсонова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 457. <https://doi.org/10.1134/S0023476119030263>
17. *O’Keeffe M., Hyde V.G.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 172.
18. *Буквецкий Б.В., Гарашина Л.С.* // Координац. химия. 1977. Т. 3. № 7. С. 1024.
19. *Haschke J.M.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. № 3. P. 205.
20. *Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С.* // Кристаллография. 1980. Т. 25. Вып. 2. С. 294.
21. *Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1315.