

УДК: 546.16:659+544.623

Н.М.Компаніченко, О.П.Іваненко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

## ІОННА ПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФТОРИДІВ ІТЕРБІЮ

Мостовим методом на змінному струмі частотою 70 кГц у температурному інтервалі 773—298 К вивчено провідність нестехіометричних сполук ітербію різного складу ( $\text{YbF}_{1.91-2.37}$ ), а також  $\text{YbF}_3$ . На логарифмічних залежностях провідності від оберненої температури для всіх досліджених сполук спостерігається перегин, що є типовим для фарадеївського фазового переходу. Максимальне значення провідності спостерігається для фториду ітербію складу  $\text{YbF}_{2.03}$  з низькою щільністю упаковки флюоритоподібних кристалів.

*ВСТУП.* Виконані останнім часом дослідження показали, що унікальні транспортні властивості мають тверді електроліти на основі фторидів рідкісноземельних елементів, іонна провідність яких в інтервалі 200—300 °С знаходиться у межах десятих долей  $(0.8-2.0) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Слід зазначити, що електронна провідність на 3–4 порядки менша за іонну. Фторпровідні тверді електроліти (ФТЕЛ) з успіхом можуть бути використані в різних електрохімічних пристроях: для розробки та створення хімічних джерел струму, сенсорів з метою визначення кисню та сірки в газовому середовищі, а також біосенсорів для визначення окремих ферментів і т.п. [1–5].

Окрім кристалічних фаз, провідність по фтору має велика група склоподібних та склокристалічних речовин як перспективних матеріалів для широкого практичного використання в сучасній науці та техніці.

Найбільш високу іонну провідність мають фторпровідні тверді електроліти, які кристалізуються в двох структурних типах — флюориті та тісоніті: в першому кристалізується ~50 %, в другому — ~27 % від усіх знайдених нестехіометричних фаз. У цих же фазах спостерігається найбільш сильне порушення стехіометрії [4]. Вважають, що провідність та рухливість фторидних аніонів пов'язана саме з порушенням стехіометрії в кристалах, яка викликана гетеровалентними ізоморфними заміщеннями, і залежить від концентрації дефектів у зазначених структурах та ступеня їх впорядкованості. Таке заміщення може реалізовуватись вже в системі  $\text{MF}_3-\text{MF}_2$ , метал якої змінює валентність від 3 до 2 при утво-

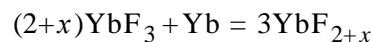
ренні нестехіометричних сполук [4, 5].

Низька щільність упаковки флюоритоподібних кристалів, складний характер ізоморфного заміщення, значна власна неупорядкованість при підвищених температурах дозволяють отримувати в системах  $\text{MF}_3-\text{MF}_2$  тверді розчини з широким інтервалом гомогенності [6].

На жаль, закономірності, що відображають залежність транспортних характеристик у фторидних фазах з різним якісним та кількісним складом, у бінарних системах  $\text{MF}_3-\text{MF}_2$  не виявлені. Інформація щодо впливу зазначених факторів на провідність нестехіометричних фаз вкрай обмежена.

З огляду на викладене вище, дослідження, спрямовані на виявлення фундаментального взаємозв'язку між складом, структурою та транспортними властивостями фторидних фаз, є, безумовно, не тільки науковою, але й прикладною проблемою. З цією метою досліджували провідність фаз різного складу та структури системи  $\text{YbF}_3-\text{YbF}_2$ .

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Фториди ітербію нижчих ступенів окислення  $\text{YbF}_{2+x}$  одержували відновленням  $\text{YbF}_3$  (кваліфікації х.ч.) однойменним металом за реакцією:



при різних співвідношеннях компонентів. Металічний ітербій (марки М-1) подрібнювали до розмірів частинок 0.1—0.15 мм надфілем у сухому боксі. Після цього метал обробляли 0.1 н.  $\text{HCl}$ , промивали ацетоном і сушили у вакуумі. Суміш металу і трифториду завантажували в кварцеву

ампулу, нагрівали у вакуумі до повного видалення повітря і герметизували. Ампулу з сумішшю нагрівали в печі шахтного типу і витримували в інтервалі температур 700—800 °С у залежності від маси реакційної суміші протягом 7—28 год.

Завдяки випаровуванню ітербію та утворенню на поверхні кварцевої ампули металічного „дзеркала” [7] взаємодії між компонентами суміші та SiO<sub>2</sub> не відбувалось.

Ідентифікацію фаз, отриманих в результаті синтезу, проводили за допомогою хімічного і рентгенофазового (РФА) аналізів, інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття (ДВ). РФА здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-випромінювання) методом порошку, ідентифікацію фаз — за допомогою картотеки ASTM. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 см<sup>-1</sup> на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200—2500 нм.

Електропровідність вивчали за допомогою мосту змінного струму Р5083 в інтервалі температур 773—298 К при частоті 70 кГц в атмосфері аргону. Зразки пресували в таблетки діаметром 10 мм і товщиною 2.0—2.5 мм при 150—200 атм, на поверхню яких для зменшення перехідного опору та забезпечення надійного контакту з струмопідводами наносили срібло. Досліджуваний об'єкт поміщали в трубчасту кварцеву піч з терморегулятором, в якій створювали захисну атмосферу.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:  $\sigma = l/S \cdot R$ , де  $l$  — товщина таблетки;  $S$  — площа контакту;  $R$  — опір таблетки.

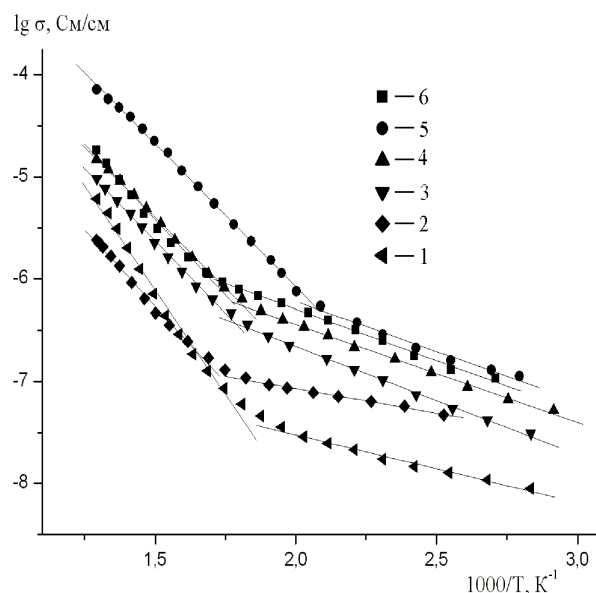
**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Електронперенос у фторидів стехіометричного складу, які мають флюоритову структуру і не містять домішок та не збуджені електромагнітним випромінюванням, визначається рухом іонних дефектів за механізмом Френкеля [8]. Для них власна електронна провідність дуже низька (10<sup>-7</sup>—10<sup>-9</sup> См/см) через високий ступінь іонності та велике значення ширини забороненої зони. Збільшення величини провідності ( $\sigma$ ) можна досягнути лише при дії збуджуючих факторів, наприклад, при надлишку або недостатці по відношенню до стехіометрії кількості фтору або при підвищенні температури.

При синтезі сполук ітербію нижчих ступенів окиснення утворюються як базові структури, так і надструктури. Аналіз отриманих рентгенографічних даних за допомогою програм Match та Index дозволив визначити сингонію кристалічної ґратки, її параметри. Так, фаза YbF<sub>1.91</sub> з надлишком металу і сполуки майже стехіометричного складу YbF<sub>2.01–2.03</sub> кристалізуються в кубічній структурі з параметрами:  $a = 5.6078, 5.5886, 5.5978 \text{ \AA}$  з об'ємом елементарної комірки  $V = 176.35, 174.55, 175.41 \text{ \AA}^3$  відповідно. Фаза YbF<sub>2.07</sub> кристалізується в кубічній базовій структурі:  $a = 5.5949 \text{ \AA}$ ,  $V = 175.265 \text{ \AA}^3$ . Всі ці фази відносяться до твердого розчину заміщення [9]. Фаза YbF<sub>2.37</sub>, що кристалізується також у кубічній структурі ( $a = 5.5737 \text{ \AA}$ ,  $V = 173.15 \text{ \AA}^3$ ), індексується як окрема сполука [9].

ІЧ-спектри поглинання та спектри ДВ синтезованих сполук ітербію YbF<sub>2+x</sub> приведені в роботі [10].

На рисунку наведені температурні залежності електропровідності досліджених зразків. Параметри провідності розраховували за рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta E_a}{kT}$$



Залежність логарифму провідності фторидних сполук ітербію від оберненої температури: 1 — YbF<sub>3.00</sub>; 2 — YbF<sub>2.01</sub>; 3 — YbF<sub>2.37</sub>; 4 — YbF<sub>2.07</sub>; 5 — YbF<sub>2.03</sub>; 6 — YbF<sub>1.91</sub>.

**Характеристики іонної провідності сполук ітербію з кубічною структурою**

Склад сполуки і параметри ґратки, Å	$\Delta T$ , К	$\Delta E_a$ , eV	$\lg A$ , (См/см)·К	$\sigma$ , См/см	$T$ , К
YbF <sub>1.91</sub> , $a = 5.6078$	369–595	$0.24 \pm 0.01$	-1.15	$1.2 \cdot 10^{-7}$ $1.2 \cdot 10^{-6}$	369 595
	618–773	$0.68 \pm 0.02$	2.50	$1.5 \cdot 10^{-6}$ $1.4 \cdot 10^{-5}$	618 773
	396–549	$0.14 \pm 0.004$	-3.00	$4.1 \cdot 10^{-8}$ $1.1 \cdot 10^{-7}$	396 549
YbF <sub>2.01</sub> , $a = 5.5886$	572–773	$0.63 \pm 0.02$	1.30	$1.3 \cdot 10^{-7}$ $2.2 \cdot 10^{-6}$	572 773
	358–479	$0.20 \pm 0.01$	-1.58	$1.4 \cdot 10^{-7}$ $4.4 \cdot 10^{-7}$	358 479
YbF <sub>2.03</sub> , $a = 5.5978$	499–773	$0.62 \pm 0.01$	2.87	$5.2 \cdot 10^{-7}$ $5.3 \cdot 10^{-5}$	499 773
	343–533	$0.23 \pm 0.005$	-1.39	$5.5 \cdot 10^{-8}$ $4.9 \cdot 10^{-7}$	343 533
YbF <sub>2.07</sub> , $a = 5.5949$	573–773	$0.63 \pm 0.01$	2.15	$6.4 \cdot 10^{-7}$ $1.1 \cdot 10^{-5}$	573 773
	353–565	$0.25 \pm 0.007$	-1.39	$3.5 \cdot 10^{-8}$ $4.7 \cdot 10^{-7}$	353 565
YbF <sub>2.37</sub> , $a = 5.5737$	587–773	$0.65 \pm 0.01$	2.11	$6.3 \cdot 10^{-7}$ $6.5 \cdot 10^{-6}$	587 773
	353–553	$0.19 \pm 0.01$	-2.89	$9.0 \cdot 10^{-9}$ $6.4 \cdot 10^{-8}$	353 553
YbF <sub>3</sub> *	593–773	$0.94 \pm 0.02$	3.83	$1.3 \cdot 10^{-7}$ $4.6 \cdot 10^{-6}$	593 773

\* Структура тісоніта.

де  $A$  — передекспоненціальний множник;  $\Delta E_a$  — енергія активації провідності.

Дослідження електропровідності порошкоподібних зразків фторидів ітербію, які кристалізуються у флюоритовій структурі, дозволяють на приведених залежностях виділити дві лінійні ділянки. На логарифмічних залежностях провідності від оберненої температури для всіх сполук спостерігається зміна температурного ходу, що є типовим для фарадеївського фазового переходу. Його пов'язують з виходом частини іонів фтору у великі октаедричні порожнини флюоритової структури з утворенням дефектів по Френкелю [8]. Розраховані значення енергій активації представлені в таблиці.

Максимальна фтор-іонна провідність хара-

ктерна для фториду ітербію складу YbF<sub>2.03</sub>, що є наслідком низької щільності упаковки флюоритоподібних кристалів [6] ( $a = 5.5978$  Å) у порівнянні зі складом YbF<sub>2.01</sub> ( $a = 5.5886$  Å), одержаного при більш високій температурі синтезу (800 °С) і витримуванні 28 год при 750 °С, а також зі сполукою YbF<sub>2.37</sub> ( $a = 5.5737$  Å), структура яких ущільнена. Через більшу впорядкованість катіонів ітербію в структурі сполук складу YbF<sub>2.01</sub> та YbF<sub>2.37</sub> значення величин провідності наближаються до YbF<sub>3</sub>.

**ВИСНОВКИ.** Електропровідність нестехіометричних сполук ітербію складу YbF<sub>2.01–2.07</sub> залежить від щільності кубічної структури, яка зменшується при зміні параметру ґратки (наприклад,  $a$  від 5.5978 до 5.5886 Å). При збільшенні вмісту фтору в сполуці YbF<sub>2.37</sub> величини електропровідності наближаються до значень трифториду ітербію. На температурних залежностях електропровідності усіх досліджених сполук у координатах  $\ln \sigma - 1/T$  реєструються дві лінійні ділянки. Зміна кута нахилу обумовлена фарадеївським фазовим переходом.

Близькі значення електропровідності сполук ітербію різного складу, які кристалізуються в базових структурах з кубічною ґранецентрованою ґраткою, дають підстави вважати, що частка електронної провідності в них незначна.

**РЕЗЮМЕ.** Мостовим методом при переменном токе частотой 70 кГц в температурном интервале 773—298 К исследована проводимость нестехиометрических соединений иттербия различного состава (YbF<sub>1.91–2.37</sub>), а также YbF<sub>3</sub>. На логарифмических зависимостях проводимости от обратной температуры для всех исследованных соединений наблюдается перегиб, который является типичным для фарадеевского фазового перехода. Максимальное значение проводимости имеет фторид иттербия состава YbF<sub>2.03</sub> с низкой плотностью упаковки флюоритоподобных кристаллов.

**SUMMARY.** The conductivity of nonstoichiometric ytterbium compounds of different composition

( $\text{YbF}_{1.91-2.37}$ ) and  $\text{YbF}_3$  has been studied by the bridge method with 70 kHz alternating current in a temperature range of 773—298 K. Logarithmic plots of conductivity against reciprocal temperature exhibit a kink for all investigated compounds, which is typical of faradaic phase transition. The maximum conductivity value is observed for ytterbium fluoride  $\text{YbF}_{2.03}$  with low packing density of fluoride-like crystals.

ЛІТЕРАТУРА

1. Потанин А.А. // Рос. хим. журн. -2001. -**45**, № 5-6. -С. 58—63.
2. Соболев Б.П. // Рост кристаллов. -1990. -**18**. -С. 223.
3. Сорокин Н.И. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 7. -С. 828—844.

4. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. -Moscow: Institute of Crystallography; Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5. -С. 870—892.
6. Муринов И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. науки. -1984. -**1**, № 2. -С. 53—61.
7. Круглых А.А. Павлов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. -1966. -**1**, № 1. -С. 178—189.
8. Укше Е.А., Букунов Н.Г. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1977.
9. Greis O. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1977. -**430**. -S. 175—198.
10. Kompanichenko N.M., Omel'chuk A.O., Ivanenko O.P., Zinchenko V.F. // J. Fluor. Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 282—287.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 15.10.2013