

УДК 546.16:659

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

## СИНТЕЗ ФТОРЦИРКОНАТНОГО СКЛА ZBNL З ЧАСТКОВИМ АБО ПОВНИМ ЗАМІЩЕННЯМ ФТОРИДІВ БАРІЮ (ЛАНТАНУ) ФТОРИДОМ САМАРІЮ (II)

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізів та інфрачервоної спектроскопії визначено умови утворення скла та склокристалічних фаз, а також фазові переходи при частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію дифторидом самарію у фторцирконатних композиціях ZBNL (% мол.):  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20.0)\text{NaF}-(20.0)\text{BaF}_2-(6.5-x)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 6.5$ ) (композиція I) та  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20-x)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 20.0$ ) (композиція II). У композиції I безбарвне стійке скло формується при вмісті  $\text{SmF}_2$   $0 \leq x \leq 6.5$ , а в композиції II — при  $0 \leq x \leq 5.0$  % мол. При більш високому вмісті дифториду самарію ( $5.0 \leq x \leq 20.0$ ) у композиції II спостерігаються склокристалічні фази. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про каркасну будову синтезованих зразків фторцирконатного скла, утворену поліедрами  $\text{ZrF}_n$ , в якій катіони самарію, в залежності від ступеня окиснення, мають різне місце розташування.

*ВСТУП.* Фторцирконатні стекла завдяки незначним оптичним втратам, високій прозорості в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру відкривають привабливі перспективи створення нових оптичних матеріалів [1, 2]. Введення до їхнього складу сполук рідкісноземельних елементів збільшує інтервал пропускання світла в зазначених діапазонах спектру, а також різницю між температурами початку кристалізації ( $t_x$ ) та температурою склування ( $t_g$ ), що сприяє зростанню стійкості скла. Крім того, нестехіометричні сполуки рідкісноземельних елементів надають фторцирконатним композиціям властивостей уніполярних твердих електродитів з високою провідністю, яку забезпечують аніони фтору [3].

Незважаючи на значну кількість накопиченої інформації про фторцирконатне скло [4, 5] відомості про вплив фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення на склоутворення в таких системах та їх властивості вкрай обмежені.

У даній роботі приведено результати досліджень склоутворення в системі  $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{NaF}-\text{LaF}_3$  (ZBNL), рекомендованій до практичного використання [4, 5], при частковому або повному заміщенні фторидів лантану та барію дифторидом самарію.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Об'єктом досліджень вибрано розріз системи ZBLN (% мол.):  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3$ , для

якого характерна висока пропускна здатність у широкому інтервалі інфрачервоної області спектру [4, 5]. Щоб отримати склоподібні фази використовували фторид самарію (II), яким частково або повністю заміщували трифторид лантану або фторид барію. Дослідження виконані при наступному співвідношенні компонентів:  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20)\text{BaF}_2-(6.5-x)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 6.5$  % мол.) (композиція I) і  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{NaF}-(20-x)\text{BaF}_2-(6.5)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 10.0$  % мол.) (композиція II). Для синтезу застосовували фториди цирконію, натрію, барію, лантану кваліфікації х.ч. та фторид самарію (II), який отримували за методикою, описаною в роботі [6]. Зразки одержували, нагріваючи суміші компонентів в скловуглецевому тиглі при температурах  $650-850$  °С у середовищі аргону, в розплавленому стані витримували 0.5–1.0 год, після чого розплав виливали на платинову або скловуглецеву платівку.

Отримані фази досліджували методами диференціально-термічного (ДТА) та рентгенофазового аналізу (РФА), ІЧ-спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття.

Диференціально-термічний аналіз виконували на дериватографі марки Derivatograph Q1500 system: F.Paulik—J.Paulik—L.Erdey, у платинових тиглях і атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання —  $20-800$  °С, швидкість нагрівання — 10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$ -

випромінюванням методом порошку; фази ідентифікували за допомогою картотеки ASTM або Match [7].

ІЧ-спектроскопію здійснювали на спектрофотометрі Sresord M-80 в області від 4000 до 200  $\text{см}^{-1}$  на таблетованих зразках з бромідом калію або іодидом цезію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на приладі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 2000—2500 нм.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Аналіз отриманих результатів показав, що суттєвий вплив на склоутворення в досліджуваній системі при заміщенні фторидів лантану і барію та на вміст в ній дифториду самарію чинить температура. При синтезі скла в температурному інтервалі 650—750  $^{\circ}\text{C}$  безбарвні зразки скла містили не більше 3.0 % мол.  $\text{SmF}_2$ . З підвищенням температури до 850  $^{\circ}\text{C}$  рівноважний вміст дифториду самарію в прозорих зразках скла збільшувався до 6.5 % мол. для композиції I та 5.0 — для композиції II.

На кривих ДТА зразків складу  $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20)\text{BaF}_2 - (6.5-x)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 6.5$  % мол.) (рис. 1) реєструється декілька термо ефектів: ендоефект склування  $t_g$  — при 234—250  $^{\circ}\text{C}$ ; 2 екзо ефекти кристалізації  $t_{x1}$  при 321—332 і  $t_{x2}$  — 376—414  $^{\circ}\text{C}$  та ендоефект плавлення  $t_{пл}$  при 460—470  $^{\circ}\text{C}$ . Зі збільшенням вмісту в склі  $\text{SmF}_2$  ( $x \geq 3.0$  % мол.) на термограмах спостерігається ендоефект в області 520  $^{\circ}\text{C}$ . Результати термографічних досліджень склоподібних фаз

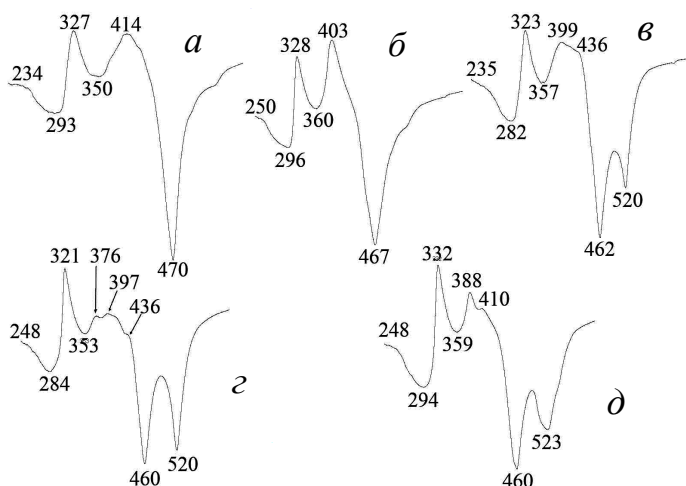


Рис. 1. Криві нагрівання зразків серії  $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20)\text{BaF}_2 - (6.5-x)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$ , де  $x$ , % мол.: а — 1; б — 2; в — 3; г — 4; д — 6.5

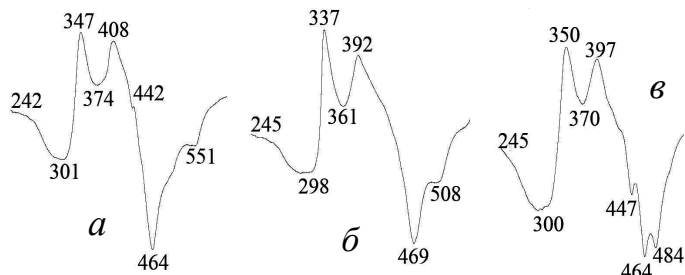


Рис. 2. Криві нагрівання зразків серії  $(53.5)\text{ZrF}_4 - (20)\text{NaF} - (20-x)\text{BaF}_2 - (6.5)\text{LaF}_3 - (x)\text{SmF}_2$ , де  $x$ , % мол.: а — 1; б — 3; в — 5.

композиції II, в яких частково заміняли фторид барію фторидом самарію, наведені на рис. 2. Температура склування ( $t_g$ ) при заміщенні барію самарієм до 10.0 % мол. практично однакова для всіх зразків — 242—245  $^{\circ}\text{C}$ . На термограмах спостерігаються два ефекти кристалізації:  $t_{x1}$  при 337—350,  $t_{x2}$  при 392—408  $^{\circ}\text{C}$  і термо ефекти плавлення ( $t_{пл}$ ) в області 464—469  $^{\circ}\text{C}$ .

На кривих ДТА після ефекту плавлення мають місце ендоефекти в інтервалі 484—550  $^{\circ}\text{C}$ . Додаткові ендоефекти для композицій I та II можна пояснити нерівноважним станом зразків, які обумовлені утворенням та фазовими переходами складних фторцирконатних сполук натрію, барію, самарію:  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{BaZrF}_6$ ,  $\text{NaZrF}_5$ ,  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ,  $\text{SmZrF}_7$  та  $\text{SmZrF}_6$  [3, 8]. РФА показав, що при повному заміщенні трифториду лантану (композиція I) або частковому заміщенні фториду барію фторидом самарію II до 5.0 % мол. (композиція II) отримані зразки скла — рентгеноаморфні.

Для склокристалічних фаз композиції II при вмісті фториду самарію II більше 5.0 % мол. на дифрактограмах реєструється „гало” або збільшується площа рефлексів, які характерні для сполук  $\alpha$ - $\text{BaZrF}_6$ ,  $\text{ZrF}_4$ .

Ідентифікацію фаз, які формуються у склі при синтезі, проводили, термічно обробляючи зразки в ізотермічних умовах у вакуумі. Рентгенофазовий аналіз здійснювали після витримки при заданій температурі кристалізації кожного зразка. РФА показав, що перший ефект кристалізації скла можна пояснити утворенням фаз  $\alpha$ - та  $\beta$ - $\text{BaZrF}_6$ ,  $\text{NaZrF}_5$ ,  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ , другий — сполук складу  $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$  і  $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ , а також фторцирконатів самарію  $\text{SmZrF}_7$  та  $\text{SmZrF}_6$ . Інформація про утворення сполук такого складу

приведена в роботах [3, 8].

Для отриманих зразків був розрахований критерій Грубі ( $K$ ) [9], який характеризує стійкість скла до кристалізації. З таблиці видно, що критерій Грубі має максимальне значення 0.65 для композиції I із вмістом фториду самарію (II) 1.0 % мол. і 0.78 для композиції II з концентрацією фториду самарію (II) 5.0 % мол..

Типові ІЧ-спектри зразків скла, що відповідають композиціям I та II приведено на рис. 3. На спектрах реєструється смуга поглинання в області  $500\text{ см}^{-1}$ , яка відноситься до валентних коливань місткових та немісткових зв'язків  $\text{Zr-F}$  і характеризує коливання угруповань  $\text{ZrF}_n$  ( $n = 6-8$ ) [8]. Смуги в області  $270-420\text{ см}^{-1}$  відносяться не тільки до деформаційних коливань зв'язків  $\text{Zr-F}$ , але й до валентних  $\text{Sm-F}$ .

Результати ІЧ-спектроскопії дають підстави вважати, що в досліджених композиціях скло побудоване з фторцирконатних каркасів, які скла-

**Критерій Грубі  $K$  для синтезованих зразків у системах ZBNL з різним вмістом  $\text{SmF}_2$**

Композиція I				Композиція II			
$\text{SmF}_2$ , % мол.	$\Delta t$	$t_{\text{пл}} - t_{\text{xl}}$	$K$	$\text{SmF}_2$ , % мол.	$\Delta t$	$t_{\text{пл}} - t_{\text{xl}}$	$K$
0.0	120	150	0.80	0.0	120	150	0.80
1.0	93	143	0.65	1.0	105	204	0.51
2.0	78	138	0.56	3.0	92	171	0.54
3.0	88	197	0.45	5.0	105	134	0.78
4.0	73	199	0.37				
6.5	84	191	0.44				

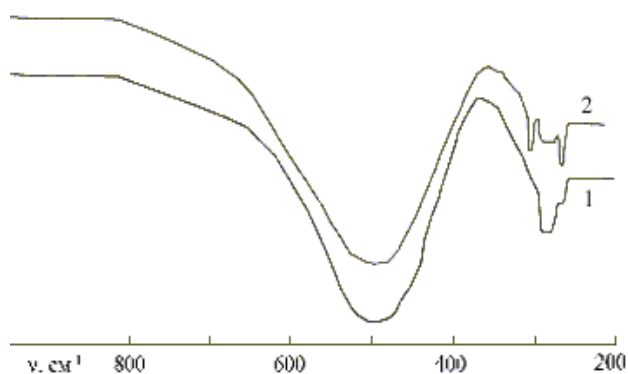


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків складу (% мол.):  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{BaF}_2-(20)\text{NaF}-(5.5)\text{LaF}_3-(1)\text{SmF}_2$  (1);  $(53.5)\text{ZrF}_4-(10)\text{BaF}_2-(20)\text{NaF}-(6.5)\text{LaF}_3-(10)\text{SmF}_2$  (2).

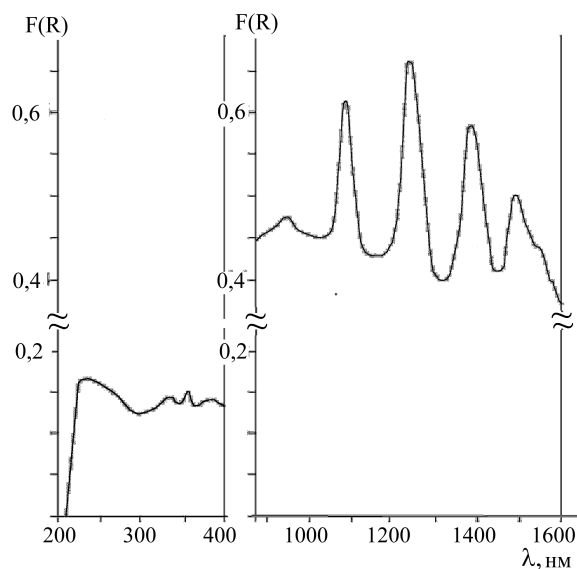


Рис. 4. Спектр дифузного відбиття зразка складу (% мол.):  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20)\text{BaF}_2-(20)\text{NaF}-(3.5)\text{LaF}_3-(3)\text{SmF}_2$ .

даються з поліедрів  $\text{ZrF}_n$ , з'єднаних між собою містковими зв'язками. Одночасна зміна відношення  $\text{Zr/Ba}$  і  $\text{Zr/Sm}$  (композиція II) приводить до появи смуг поглинання, характерних для зв'язків  $\text{Sm-F}$ . Відсутність смуг поглинання  $\text{Ba-F}$  свідчить про те, що катіони барію розміщуються в порожнинах фторцирконатного каркасу, утворюючи з аніонами фтору іонні зв'язки. При значному заміщенні барію на самарій з'являються додаткові смуги поглинання, що говорить про локалізацію катіонів самарію різних ступенів окиснення в різних порожнинах фторцирконатного каркасу [10].

Про те, що синтезовані зразки скла містять сполуки самарію різних ступенів окиснення, свідчать результати спектроскопії дифузного відбиття (рис. 4). На спектрах в області  $200-400\text{ нм}$  реєструється смуга, характерна для  $4f-5d$  електронних переходів в іонах  $\text{Sm}^{2+}$ , а в області  $2000-2200\text{ нм}$  — пов'язані з  $4f-4f$  переходами в іонах  $\text{Sm}^{3+}$  [11].

**ВИСНОВКИ.** При частковому або повному заміщенні фториду лантану дифторидом самарію безбарвне прозоре фторцирконатне скло утворюється при наступному співвідношенні компонентів (% мол.):  $(53.5)\text{ZrF}_4-(20,0)\text{NaF}-(20)\text{BaF}_2-(6.5-x)\text{LaF}_3-(x)\text{SmF}_2$  ( $0 \leq x \leq 6.5$ ) (композиція I). При заміщенні фториду барію в аналогічних умовах скло відповідає складу (% мол.):  $\text{ZrF}_4-$

(20)NaF—(20-x)BaF<sub>2</sub>—(6.5)LaF<sub>3</sub>—(x)SmF<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 5.0) (композиція II). При більш високому вмісті дифториду самарію (5.0 ≤ x ≤ 20.0) у даній композиції утворюються склокристалічні фази.

Зразки скла, в яких дифторидом самарію заміщено від 0 до 3.0 % мол. LaF<sub>3</sub> (або BaF<sub>2</sub>) мають температуру склування в інтервалі 230—250 °С. На кривих ДТА фіксуються 2 екзоэффекти кристалізації (при 320—350 та 375—415 °С), температури плавлення знаходяться в інтервалі 460—484 °С. Якщо вміст SmF<sub>2</sub> перевищує 3.0 % мол., на кривих ДТА зразків, які відносяться до композиції I, в температурному інтервалі 520—523 °С з'являються додаткові термoeffекти. Аналогічні термoeffекти в цьому ж інтервалі температур реєструються на кривих ДТА всіх зразків композиції II незалежно від вмісту дифториду самарію. Це може свідчити про утворення складних фторцирконатних сполук натрію, барію та самарію, а також фазові переходи деяких з них. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що фторцирконатне скло зазначених композицій має каркасну будову, утворену поліедрами ZrF<sub>n</sub>, серед яких локалізовані катіони самарію в різних позиціях в залежності від ступеня окиснення.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціально-термічного, рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії визначено умови утворення скла та склокристалічних фаз, а також фазові переходи при частичному або повному заміненні фторидів лантану та барію дифторидом самарію в фторцирконатних композиціях ZBNL (% мол.): (53.5)ZrF<sub>4</sub>—(20)NaF—(20)BaF<sub>2</sub>—(6.5-x)LaF<sub>3</sub>—(x)SmF<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 6.5) (композиція I) та (53.5)ZrF<sub>4</sub>—(20)NaF—(20-x)BaF<sub>2</sub>—(6.5)LaF<sub>3</sub>—(x)SmF<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 20.0) (композиція II). В композиції I безбарвне стійке скло формується при вмісті SmF<sub>2</sub> 0 ≤ x ≤ 6.5, а в композиції II — при 0 ≤ x ≤ 5.0 % мол. При більш високому вмісті дифториду самарію (5.0 ≤ x ≤ 20.0) в композиції II спостерігаються склокристалічні фази. Результати ІК-спектроскопії свідчать про наявність каркасної будови утворених фторцирконатних сполук, які складаються з поліедрів ZrF<sub>n</sub>, в яких катіони самарію займають різні позиції в залежності від ступеня окиснення.

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

катионы самария, в зависимости от степени окисления, имеют разное местоположение.

**SUMMARY.** The formation conditions of glass and glass-crystalline phases as well as phase transitions in the partial or complete substitution of samarium difluoride for lanthanum and barium fluorides in ZBNL fluorozirconate compositions (% mol.): (53.5)ZrF<sub>4</sub>—(20)NaF—(20)BaF<sub>2</sub>—(6.5-x)LaF<sub>3</sub>—(x)SmF<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 6.5) (composition I) and (53.5)ZrF<sub>4</sub>—(20)NaF—(20-x)BaF<sub>2</sub>—(6.5)LaF<sub>3</sub>—(x)SmF<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 20.0) (composition II) have been determined by a differential thermal and an X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. In the composition I, colorless resistant glass is formed at a SmF<sub>2</sub> content of 0 ≤ x ≤ 6.5 and in the composition II at 0 ≤ x ≤ 5.0 % mol. At higher samarium difluoride content (5.0 ≤ x ≤ 20.0), glass-crystalline phases are formed in the composition II. The results of IR spectroscopy indicate the skeleton structure of the synthesized fluorozirconate glass samples (which is formed by ZrF<sub>n</sub> polyhedra), in which the samarium cations have different position depending on oxidation state.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2001. -**XLV**, № 5-6. -С. 51—57.
2. Раков Э.Г. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 4. -С. 828—838.
3. Калинин В.Б., Гречко Е.Г., Сигаев В.Н. и др. // Физика и химия стекла. -1987. -**13**, № 2. -С. 163—167.
4. Poulain M., Soufiane A., Messaddeq Y., Aegerter M.A. // Brazilian J. Phys. -1992. -**22**, № 3. -P. 205—217.
5. Phebus B., Getman B., Kiley S. et al. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 35-36. -P. 2631—2638.
6. Іваненко А.П., Компаніченко Н.М., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорган. химии. -2010. -**55**, № 6. -С. 902—908.
7. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. -Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia. 1989.
8. Бабицька А.А., Емельянова Т.А., Федоров В.А. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 87—92.
9. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. -М.: Мир, 1986.
10. Ігнат'єва Л.Н., Стремюсова Е.А., Мельниченко Е.І. и др. // Физика и химия стекла. -1994. -**20**, № 2. -С. 216—220.
11. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. -М.: Наука. 1976.

Надійшла 25.11.2014