

УДК 54.546.05

DOI: 10.17223/24135542/15/4

Л.А. Казанцева^{1,2}, Ю.А. Абзаев², А.А. Клопотов², И.А. Курзина¹

¹ Национальный исследовательский

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

² Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)

Особенности фазового состава нестехиометрических фторидных систем на основе редкоземельных металлов

Работа выполнена при финансовой поддержке программы конкурентноспособности ТГУ.

Редкоземельные металлы и соединения на их основе находят широкое практическое применение для получения различных композиционных материалов. Интересным представляется подход к созданию многокомпонентных модификаторов, имеющих в качестве матрицы несколько элементов в равных эквиатомных пропорциях. Особенностью многокомпонентных фторидных систем является то, что они имеют высокую энтропию смешения. Для синтеза фторидов использовали высокочистые оксиды с содержанием основного вещества не менее 99,99%. Важным требованием, предъявляемым к полученным порошкам фторидов редкоземельных элементов, является однофазность. В статье представлено исследование структурно-фазового состояния и количественный фазовый анализ многокомпонентной фторидной системы структурного типа тисонита (LaF_3) с редкоземельными элементами: $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$. Редкоземельные металлы вносят существенный вклад в изменение структуры и физико-химических свойств фторидных сплавов типа тисонита. Методом рентгенофазового анализа проводили идентификацию фазового состава. Установлены новые фазы. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что все входящие элементы в систему $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ распределяются по поверхности равномерно. Использование в работе предсказанных квазистабильных решеток на основе химических соединений в программном комплексе AIRSS интерфейсом GULP позволило в полном объеме описать фазовый состав и количественные характеристики фторидных соединений. Для предсказанных структур определена полная структурная информация, позволяющая моделирование дифрактограмм эталонных решеток стандартными методами. Проводилось сравнение модельных и экспериментальных дифрактограмм. Определена доля фаз и критерий расходимости между экспериментальными и теоретическими интенсивностями. Посредством комплекса AIRSS был составлен список прогнозных квазистабильных решеток фаз известного химического состава. Кристаллографическая база эталонов двойных и тройных фаз типа тисонита (LaF_3) для исследуемой фторидной системы была использована для определения количественного содержания фаз методом Ритвелда. Анализ вкладов в интегральную интенсивность отдельных фаз фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ показал, что с высокой степенью расходимости ($R_{\text{wp}} = 7,56\%$), основными фазами являются F_{15}La_6 , F_{18}Sm_6 , $\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$, суммарная доля которых превышает 0,96. Доминирующей

фазой является двойная фаза $F_{18}Sm_6$. Квазистабильная фаза $F_{12}Sc_4La_4Sm_4Gd_4Er_4$ была предсказана комплексом AIRSS.

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, рентгенофазовый анализ, многокомпонентные системы.

Редкоземельные металлы (РЗМ) и соединения на их основе находят широкое практическое применение для получения различных композиционных материалов. При получении сплавов с высокими функциональными свойствами, соединения РЗМ могут выступать в качестве легирующих или модифицирующих добавок. Модификаторы на основе РЗМ позволяют повысить прочностные характеристики сплавов, увеличить диапазон температур их использования, придать материалам набор необходимых и высокоценных свойств. Особое внимание исследователей в качестве модифицирующих добавок уделяется фторидам редкоземельных металлов, так как они значительно улучшают свойства сплавов при введении в расплав [1].

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) кристаллизуются в гексагональной или ромбической сингонии. Выше 555–1 100°C ромбические трифториды претерпевают структурное изменение и переходят в гексагональные модификации. По данным работы [2], высокотемпературная форма трифторидов элементов от Sm до Ho имеет структуру тизонитового типа и может быть получена в метастабильном состоянии при температуре ниже полиморфного перехода с помощью закалки. Однако гексагональные модификации трифторидов Er, Yb, Lu и Y отличаются от тизонитового типа.

Интересным представляется подход к созданию многокомпонентных модификаторов, имеющих в качестве матрицы несколько элементов в равных эквиатомных пропорциях. При получении новых сплавов возможно эффективно использовать многокомпонентные фторидные системы в качестве модификаторов. Особенностью многокомпонентных фторидных систем является то, что они имеют высокую энтропию смешения. Формирование высокоэнтропийной системы оценивается с использованием термодинамических параметров (разница атомных размеров (δ) и энтропия смешения ($\Delta S_{\text{смеш}}$)) [3, 4].

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \times \sum x_i \times \ln x_i,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль $\times$ K), x_i – мольная доля i -го элемента в смеси

$$\delta r = 100 \times \sqrt{\sum x_i \times \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)},$$

где x_i – мольная доля i -того элемента в смеси, r_i – атомный радиус i -го элемента в смеси, $\bar{r} = \sum x_i \times r_i$ – средний атомный радиус смеси.

Многокомпонентные фториды на сегодня практически мало синтезированы и изучены. Отсутствует информация о пятикомпонентных фторидах вследствие сложной схемы получения и идентификации состава. Пятикомпонентные фториды могут проявлять высокие активные свойства и приме-

няться в качестве модифицирующих добавок. Поэтому актуальными являются выбор и отработка способа синтеза многокомпонентных фторидных систем и изучение их фазового состава.

В работе проведено исследование структурного состояния и количественный фазовый анализ фторидной системы структурного типа тисонита (LaF_3) [5] с редкоземельными элементами: $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ методами рентгеноструктурного анализа. РЗМ вносят определенный вклад в изменение структуры и свойств фторидных сплавов типа тисонита. Получение новых многокомпонентных фторидных систем и изучение их фазового состава являются актуальной задачей.

Цель данной работы – синтез и идентификация структурного состояния и фазового состава новой фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$.

Объекты и методы

Для синтеза фторидной системы использовались высокочистые реактивы РЗЭ с содержанием основного вещества не менее 99,99%. Фториды РЗЭ синтезировали по известным методикам [6, 7]. Методика приготовления образцов, содержащих однородные смеси фторидов, можно описать несколькими стадиями: получение нитратов РЗЭ из оксидов, получение многокомпонентной системы фторидов, осаждение азотнокислого раствора многокомпонентной системы раствором плавиковой кислоты, промывка полученного осадка, фильтрование, сушка и отжиг. Важным требованием, предъявляемым к полученным порошкам фторидов РЗЭ, является однофазность.

Морфологию поверхности полученных материалов исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка 5×10^{-2} Па, камера для образца 30–50 Па). Контроль качественного состава проводился при помощи микро-рентгеноспектрального анализа на приставке для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-Max 20. Рентгеноструктурные исследования фторидов производились на дифрактометре ДРОН-3М. Съемки производились на медном излучении ($\text{K}\alpha$) по схеме Брегга – Бретано с шагом $0,02^\circ$, время экспозиции в точке 1 с, угловой диапазон $15^\circ\text{--}99^\circ$. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА.

Результаты и их обсуждение

Идентификация структурного состояния и количественного содержания фаз осуществлялась методом Ритвельда с помощью Reflex [8]. В методе Ритвельда минимизируется нелинейным методом относительная разность между интегральной (модельной) интенсивностью и экспериментальной дифрактограммой в зависимости от вариации параметров структуры, профилей рефлексов, анизотропии, фона и т.д. В методе варьировалось максимально возможное количество параметров интегральной интенсивности.

Фоновое излучение на дифрактограммах аппроксимировалось многочленным 20-й степени. Полнопрофильная интегральная интенсивность рентгеновского отражения от эталонных решеток отдельных фаз оценивалась самосогласованным образом. В качестве эталонов использовались решетки из базы COD [9] и модельные структуры фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$, предсказанные кодом AIRSS с интерфейсом GULP [10, 11]. Список эталонов указанных систем в базе COD был недостаточным для полнопрофильного уточнения содержания фаз. В базе COD отсутствовали решетки двойных, тройных и т.д. фторидных систем с РЗМ, поэтому в работе был использован программный комплекс AIRSS для поиска эталонов на основе прогнозирования квазистабильных кристаллических решеток заданного химического состава $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$. В качестве внешней оболочки применялся GULP с потенциалами универсального силового поля (uff4mof.lib). В AIRSS генерируются случайные (sensible) структуры заданного химического состава, для которых определяются локальные минимумы. Для предсказанных структур определяется полная структурная информация, позволяющая моделирование дифрактограмм эталонных решеток стандартными методами. Посредством комплекса AIRSS [11] был составлен список прогнозных квазистабильных решеток фаз известного химического состава. Для каждой исследуемой фторидной системы было получено около 50 решеток фаз с разной пространственной группой, которые на следующих этапах исследования были использованы для качественного рентгеноструктурного анализа. Была составлена база эталонов кристаллических решеток, для которых расчетный спектр рефлексов на дифрактограммах хорошо согласовывался с экспериментальными значениями.

Результаты исследования методом растровой электронной микроскопии (рис. 1) показывают, что образец имеет сложную иерархически организованную структуру. Исследования методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) показали, что образец представлен следующими элементами: лантан, самарий, гадолиний, эрбий, скандий, фтор. В виде примесей в образце обнаружены углерод и кислород. Все элементы по поверхности распределены однородно (рис. 1).

На рис. 2 приведены графики модельных, экспериментальных дифрактограмм и разность между ними.

В таблице указаны параметры решеток, пространственная группа, доля фаз и критерий расходимости между экспериментальными и теоретическими интенсивностями (R_{wp}). Получилась удовлетворительная сходимость со сравнительно высокой долей объясненной интенсивности рентгеновского излучения. Относительно малые значения расходимости R_{wp} и разность между полнопрофильными интенсивностями, которые приведены на рис. 2, хорошо согласуются между собой.

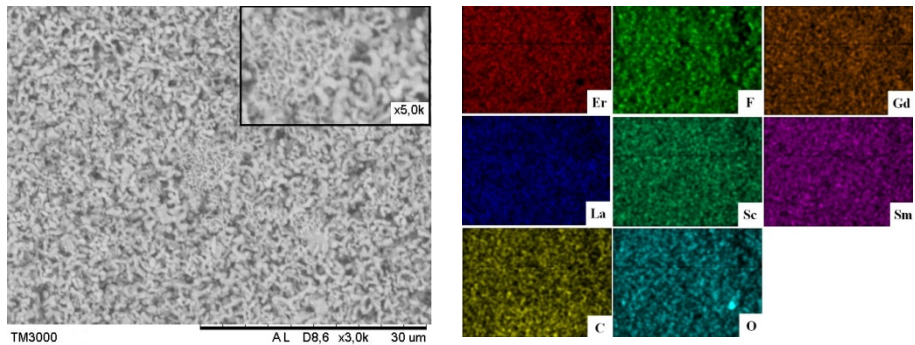


Рис. 1. РЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности

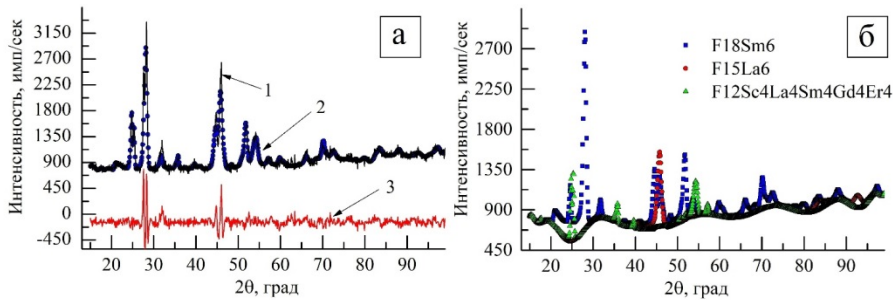


Рис. 2. Диффрактограммы фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$:
а: 1 – эксперимент, 2 – суммарная модельная интенсивность, 3 – разность между интенсивностями; б – модельные фазы: F_{18}Sm_6 ; F_{15}La_6 ; $\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$

Структурные параметры решеток, доля фаз и критерий сходимости фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$

Фаза	Состояние	a, Å	b, Å	c, Å	alpha	beta	gamma	Space group	Доля	$R_{wp}, \%$
F_{15}La_6	Исходное	7.160	7.160	7.360	90.00	90.00	120.00	P6mm,	7.56	
	Уточненное	7.156	7.156	7.480	90.00	90.00	120.00	Hexagonal		
F_{18}Sm_6	Исходное	6.990	6.990	7.160	90.00	90.00	120.00	P622		
	Уточненное	6.988	6.988	7.134	90.00	90.00	120.00	Hexagonal		
$\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$	Исходное	5.072	5.072	5.072	90.00	90.00	90.00	P-1,		
	Уточненное	5.082	5.039	5.07	89.70	90.52	88.76	Triclinic		

Кристаллографическая база эталонов двойных и тройных фаз типа тисонита (LaF_3) для исследуемой фторидной системы была использована для определения количественного содержания фаз методом Ритвельда. Анализ

вкладов в интегральную интенсивность отдельных фаз (см. табл. 1, рис. 2) фторидной системы $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ показал, что с высокой степенью расхожимости ($R_{\text{wp}} = 7,56\%$) основными фазами являются F_{15}La_6 , F_{18}Sm_6 , $\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$, суммарная доля которых превышает 0,96. Доминирующей фазой является F_{18}Sm_6 .

Среди перечисленных фаз, квазистабильная фаза $\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$ была предсказана комплексом AIRSS, пространственное распределение атомов приведено на рис. 3, а. Двойные фазы F_{15}La_6 , F_{18}Sm_6 были обнаружены в базе COD [3].

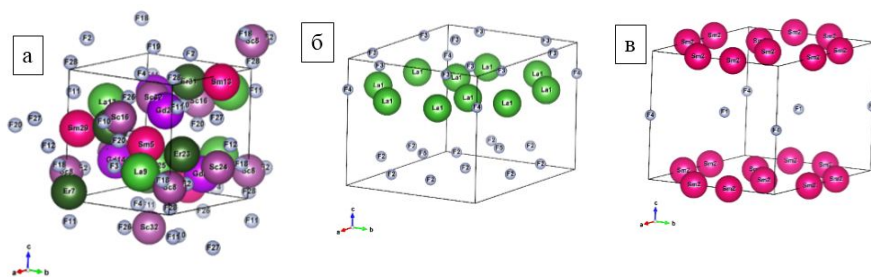


Рис. 3. Пространственное распределение атомов в решетках, которые использовались для количественного фазового анализа: а – предсказанная решетка $\text{F}_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$; б – эталонная решетка F_{15}La_6 ; в – эталонная решетка F_{18}Sm_6

Заключение

Проведен синтез многокомпонентных фторидов, содержащих до пяти редкоземельных элементов. Методом Ритвельда установлено количественное содержание фаз в исследуемой фторидной системе $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$. Показано, что в исследуемом соединении доминирует двойная фаза F_{18}Sm_6 . Для обнаруженных фаз выявлена полная структурная информация, позволяющая проведение дальнейших исследований физико-химических структурных свойств. Использование в работе предсказанных квазистабильных решеток на основе химических соединений в программном комплексе AIRSS интерфейсом GULP позволило в полном объеме решить задачу о количественном содержании фаз в системе $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$.

Литература

1. Influence of scandium fluoride on the structure and phase composition of Al-Si alloy // MATEC Web of Conferences. 2018. № 243. P. 00020-1–00020-5.
2. Toma R., Brunton G. Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides // Inorganic Chemistry. 1966. № 5 (11). P. 1937–1939.
3. Swalin R.A. Thermodynamics of solids, 2nd edn / eds E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl. Wiley, NY, 1991. P. 21–87.

4. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014. 218 p.
5. Соболев Б.П. Нестехиометрия в неорганических фторидах. 1. Нестехиометрия в системах MF_m-RF_n ($m < n \leq 4$) // Кристаллография. 2012. № 57 (3). С. 490–511.
6. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журнал неорганической химии. 2011. № 56 (10). С. 160–161.
7. Бацанова Л.Р. Фториды редкоземельных элементов // Успехи химии. 1971. № 6 (XL). С. 945–979.
8. Abzaev Yu.A., Syzrantsev V.V., Bardakhanov S.P. Simulation of the Structural State of Amorphous Phases in Nanoscale SiO_2 Synthesized via Different Methods // Physics of the Solid State. 2017. № 59 (9). P. 1874–1878.
9. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> (дата обращения: 27.02.2020).
10. Pickard C J., Needs R.J. High-Pressure Phases of Silane // Physical review letters. 2006. № 97. P. 045504-1-045504-4.
11. Materials Theory Group. URL: <https://www.mtg.msm.cam.ac.uk/Codes/AIRSS> (дата обращения: 27.02.2020).

Информация об авторах:

Казанцева Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). Учебный мастер кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kazantseva2911@mail.ru

Абзаев Юрий Афанасьевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: abzaev@tsuab.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Курзина Ирина Александровна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 15, 36–44. DOI: 10.17223/24135542/15/4

L.A. Kazantseva^{1,2}, Yu.A. Abzaev², A.A. Klopotov², I.A. Kurzina¹

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

Features of phase composition of non-stoichiometric fluoride systems based on rare earth metals

Abstract. *Rare earth metals and compounds based on them are widely used to produce various composite materials. An interesting approach is to create multicomponent modifiers that have several elements as a matrix in equal equiatomic proportions. A feature of multicomponent fluoride systems is that they have a high entropy of mixing. For the synthesis of fluorides, high-purity oxides with a base substance content of at least 99.99% were used. An important requirement for the obtained rare-earth fluoride powders is single-phase. The arti-*

cle presents a study of the structural-phase state and a quantitative phase analysis of a multi-component fluoride system of the structural type of tisonite (LaF_3) with rare earth elements: $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$. Rare earth metals make a significant contribution to changing the structure and physical and chemical properties of fluoride alloys of the tisonite type. X-ray phase analysis was used to identify the phase composition. New phases are installed. Microrentgenospectral analysis found that all the elements included in the $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ system are distributed evenly over the surface. The use of predicted quasi-stable lattices based on chemical compounds in the AIRSS - GULP software package made it possible to fully describe the phase composition and quantitative characteristics of fluoride compounds. For the predicted structures, complete structural information is determined that allows modeling of diffractograms of reference lattices using standard methods. A comparison was made of model and experimental diffraction patterns. The proportion of phases and the criterion of divergence between experimental and theoretical intensities are determined. Using the AIRSS complex, a list of predicted quasi-stable phase lattices of known chemical composition was compiled. The crystallographic base of standards of double and triple phases of the tisonite type (LaF_3) for the studied fluoride system was used to determine the quantitative content of phases by the Rietveld method. Analysis of contributions to the integral intensity of individual phases of the $\text{LaF}_3\text{-SmF}_3\text{-GdF}_3\text{-ErF}_3\text{-ScF}_3$ fluoride system showed that with a high degree of divergence ($R_{wp} = 7.56\%$), the main phases are $F_{15}\text{La}_6$, $F_{18}\text{Sm}_6$, $F_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$, the total share of which exceeds 0.96. The dominant phase is the $F_{18}\text{Sm}_6$ double phase. The quasi stable phase $F_{12}\text{Sc}_4\text{La}_4\text{Sm}_4\text{Gd}_4\text{Er}_4$ was predicted by the AIRSS complex.

Keywords: fluorides, rare earth elements, X-ray phase analysis, multicomponent systems

References

1. Influence of scandium fluoride on the structure and phase composition of Al-Si alloy. MATEC Web of Conferences. 2018, 243, 00020-1– 00020-5.
 2. Toma R., Brunton G. Equilibrium Dimorphism of the Lanthanide Trifluorides. Inorganic Chemistry. 1966, 5 (11), 1937–1939.
 3. Swalin R.A. Thermodynamics of solids, 2nd edn. Eds.: E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl. Wiley, NY, 1991, 21–87.
 4. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. Butterworth-Heinemann (Elsevier). 2014, 218.
 5. Sobolev B. P. Nestehiometrija v neorganicheskih floridah. 1. Nestehiometrija v sistemah MFm–RFn ($m < n \leq 4$). Kristallografija. 2012, 57 (3), 490–511.
 6. Fedorov P.P., Kuznecov S.V., Majakova M.N., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., Osiko V.V. Sintez binarnyh floridov metodom soosazhdenija iz vodnyh rastvorov [Binary fluorides Synthesis by coprecipitation from aqueous solutions]. Zhurnal neorganicheskoy himii. 2011, 56 (10), 160–161.
 7. Bacanova L.R. Ftoridy redkozemel'nyh jelementov [Rare Earth Fluorides]. Uspehi himii. 1971, 6 (XL), 945–979.
 8. Abzaev Yu. A., Syzrantsev V. V., Bardakhanov S. P. Simulation of the Structural State of Amorphous Phases in Nanoscale SiO_2 Synthesized via Different Methods. Physics of the Solid State. 2017, 59 (9), 1874–1878.
 9. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> (accessed 27.02.2020).
 10. Pickard C. J., Needs R. J. High-Pressure Phases of Silane. Physical review letters. 2006, 97, 045504-1-045504-4.
- Materials Theory Group. URL: <https://www.mtg.msm.cam.ac.uk/Codes/AIRSS> (accessed 27.02.2020).

Information about the authors:

Kazantseva Lyudmila, Postgraduate, Inorganic Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia); Educational Master of the Department of Physics, Chemistry and Theoretical Mechanics Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: kazantseva2911@mail.ru

Abzaev Yurii, PhD, Professor, Department of Higher Mathematics, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: abzaev@tsuab.ru

Klopotov Anatolii, PhD, Professor, Department of Applied Mechanics and Materials Science Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Kurzina Irina, PhD, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru