

УДК: 546.161, 548.32, 536.421

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА ФТОРИДОВ RF_3 ($R = La, Gd$) СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс
кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр*

“Курчатовский Институт”, Москва, Россия

** e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Поступила в редакцию 20.09.2023

После доработки 04.04.2024

Принята к публикации 17.04.2024

Методом модифицированной криоскопии из диаграмм плавкости конденсированных систем $RF_3-R_2O_3$ ($R = La, Gd$) рассчитаны термодинамические коэффициенты распределения кислорода k_0 в LaF_3 и $\alpha-GdF_3$ со структурой тисонита (пр. гр. $P3c1$). Рассчитанные коэффициенты k_0 равны 1.02 и 1.12 для трифторидов лантана и гадолиния соответственно. Значения коэффициентов k_0 удовлетворяют условию $k_0 > 1$, что подтверждает образование максимумов на кривых плавкости тисонитовых твердых растворов $Lu_x-RF_{3-2x}O_x$. Для LaF_3 близость коэффициента распределения к $k_0 = 1$ соответствует практически равномерному распределению кислорода в объеме кристаллизующего фторидного расплава. Знание коэффициентов распределения кислорода при кристаллизации из расплава является важным для выбора стратегии кристаллофизической очистки трифторидов RF_3 от примеси кислорода и получения оксофторидов $Lu_x-RF_{3-2x}O_x$ с заданным распределением примеси.

Ключевые слова: трифториды РЗЭ, оксиды РЗЭ, структура тисонита, фазовые диаграммы, метод модифицированной криоскопии, коэффициент распределения, гетеровалентный изоморфизм.

DOI: 10.31857/S0235010624040061

ВВЕДЕНИЕ

Трифториды RF_3 ($R = 17$ редкоземельных элементов (РЗЭ) $La-Lu, Y, Sc$ по классификации IUPAC) кристаллизуются в четырех структурных типах: LaF_3 (тисонита), $\alpha-YF_3$, $\beta-YF_3$ и ReO_3 [1]. Среди них кристаллы со структурой тисонита являются особенно важными для фторидного материаловедения и твердотельной электрохимии. Тисонитовые фазы RF_3 ($R = La-Gd$) и твердые растворы на их основе $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$) обладают высокой ионной проводимостью, достигающей 5×10^{-4} См/см ($Ca_{1-y}Sr_yF_{3-y}$) при комнатной температуре [2–5]. Они активно применяются как в фундаментальных исследованиях (модельные структурно-разупорядоченные кристаллы), так

и в прикладных разработках (твердые электролиты для химических сенсоров и источников тока, оптические элементы для фотоники, конденсированные среды для детекторов ионизирующих излучений) [1, 6–8].

Экспериментальным аспектам выращивания и исследованиям физико-химических свойств (особенно ионной проводимости) кристаллов трифторидов РЗЭ уделяется повышенное внимание [1, 7, 9]. Однако в проведенных исследованиях тисонитовых кристаллов RF_3 стехиометрического состава (катион:анион = 1 : 3) наблюдается сильный разброс в значениях ионной проводимости, выходящий за погрешность экспериментов [10, 11]. Это связано с тем, что на величину электропроводности и механизм ионного транспорта во фторидных кристаллах сильное влияние оказывают катионные и анионные примеси.

Основными катионными примесями в них являются щелочные (Na) и щелочноземельные элементы (Ca, Sr, Ba), главной анионной примесью является кислород [4, 5, 12]. Механизм гетеровалентного изоморфизма в кристаллах RF_3 может иметь катионную, анионную и смешанную катион-анионную природу. Анионные замещения $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ являются распространенным явлением во фторидном материаловедении и, как правило, представляют собой неконтролируемый процесс, вызываемый летучей примесью H_2O [12], в отличие от гетеровалентных замещений $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$ в катионной подрешетке.

Кислород во фторидах играет двойную роль – как позитивную, так и негативную [12, 13]. Так, использование фторидных материалов, содержащих кислород, является перспективным в кислородных сенсорах [14, 15]. Напротив, для выполнения фундаментальных исследований физико-химических свойств фторидов требуются номинально чистые (“беспримесные”) кристаллы. В [12] сделан вывод, что концентрация кислорода выше 100 ppm уже оказывает значительное влияние на теплофизические свойства кристаллов трифторидов РЗЭ.

Внедрение кислорода в кристаллическую решетку является одной из основных причин, приводящих к невоспроизводимости результатов по исследованию свойств фторидных кристаллов. Поэтому контроль содержания кислорода во фторидах является особенно острой проблемой во фторидном материаловедении. К сожалению, в исследованиях физических свойств фторидов он, как правило, не проводился [12, 13].

Монокристаллы трифторидов РЗЭ выращивают, главным образом, из расплава по методу Бриджмена – Стокбаргера или Чохральского [1, 16, 17]. Коэффициенты распределения (КР) k_0 примесей в кристаллах RF_3 (экстраполированные на бесконечное разбавление) являются важными технологическими характеристиками для процесса их выращивания. Значения КР основных катионных примесей (Ca, Sr, Ba) в кристаллах RF_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) были рассчитаны методом модифицированной криоскопии [18,19] на основе термодинамических данных (из кривых ликвидуса) для фторидных систем $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ [20–22].

Значения КР кислорода в тисонитовых трифторидах РЗЭ неизвестны. Поэтому представляет интерес использовать метод модифицированной криоскопии для расчета КР кислорода в трифторидах РЗЭ из кривых ликвидуса тисонитовых фаз $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$ во фторидно-оксидных системах $\text{RF}_3\text{--R}_2\text{O}_3$.

Исследования фазового состава продуктов взаимодействия RF_3 с R_2O_3 (см. обзор работ в [1]) показали образование оксофторидных соединений ROF и $\text{R}_4\text{O}_3\text{F}_6$ со сложным полиморфизмом, твердых растворов $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$, имеющих

разные структуры (типы LaF_3 , α - и β - YF_3). Как и в работе [12], будем обозначать оксофторидные фазы со структурой тисонита в виде $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$. Изучение фазовых диаграмм систем $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ осложняется высокими температурами плавления оксидов РЗЭ по сравнению с фторидами РЗЭ. Например, температуры плавления La_2O_3 (2280 °С) и Gd_2O_3 (2390 °С) значительно выше их значений для LaF_3 (1500 °С) и GdF_3 (1235 °С).

К настоящему времени доступны физико-химические данные для оксофторидных фаз $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$ в системах $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ с $\text{R} = \text{La, Gd, Dy, Ho, Er}$ и Y [23–26]. Анализ фазовых соотношений в системах $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ [25, 26] показывает, что фазы $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{La, Gd}$) образуются на основе тисонитовых матриц RF_3 и имеют конгруэнтный характер плавления (максимум на кривых плавкости).

Температуры плавления, полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода RF_3 (при $\text{R} = \text{Sm, Eu, Gd}$) и распада фаз $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ зависят от содержания кислорода. В [25] показано, что зависимость температуры фазового перехода $\alpha\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x \leftrightarrow \beta\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ от содержания кислорода позволяет количественно определять его концентрацию.

В трифторидах РЗЭ RF_3 с $\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho}$, не имеющих тисонитовой структуры, этот структурный тип стабилизируется образованием бертоллидных фаз $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$, отделенных двухфазной областью от компонента RF_3 , плавящихся инконгруэнтно и распадающихся при охлаждении (ниже 1082 °С при $\text{R} = \text{Ho}$). По этой причине бертоллидные фазы $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ не представляют большого практического интереса.

Диморфные трифториды РЗЭ RF_3 с $\text{R} = \text{Er-Lu, Y}$ не имеют тисонитовой структуры и относятся к типам $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$) и $\beta\text{-YF}_3$ для высоко- и низкотемпературных модификаций соответственно. Для этой группы трифторидов РЗЭ замещения $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ не происходят в модификациях $\beta\text{-RF}_3$ и не образуются твердые растворы $\beta\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$. Твердые растворы $\alpha\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ со структурой $\alpha\text{-UO}_3$ плавятся инконгруэнтно и распадаются при высоких температурах (ниже 1050 °С при $\text{R} = \text{Y}$).

Таким образом, из круга имеющих практический интерес оксофторидных фаз $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$ ($\text{R} = \text{La-Gd}$) изучены в разной степени только две системы – $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Знание КР кислорода k_0 при кристаллизации из расплава трифторидов RF_3 со структурой тисонита является важным для выбора стратегии кристаллофизической очистки от примеси кислорода и развития технологии процесса выращивания «бескислородных» кристаллов, получения образцов с заданным распределением примеси кислорода и практического применения тисонитовых оксофторидных материалов.

Целью работы являются расчет КР кислорода в тисонитовых трифторидах RF_3 ($\text{R} = \text{La, Gd}$) и сравнение их с аналогичной характеристикой дифторида CaF_2 со структурой флюорита.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Первичные термодинамические данные получены оцифровкой участков фазовых диаграмм состояния систем $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ вблизи три- фторидов РЗЭ (рис. 1 и 2). Гетеровалентные замещения анионов F^{1-} на

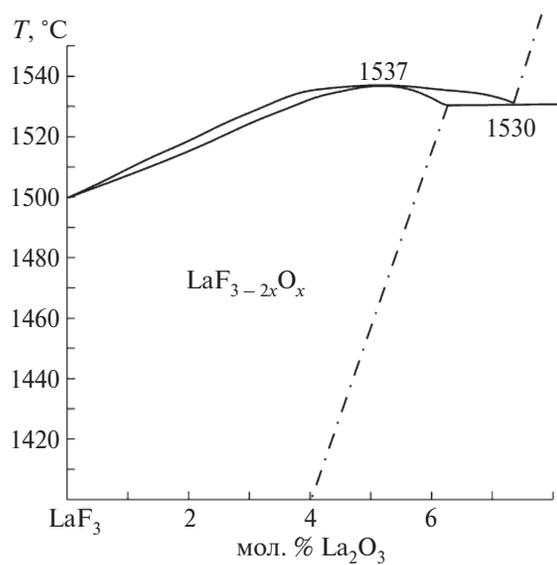


Рис. 1. Часть фазовой диаграммы системы LaF_3 - La_2O_3 , примыкающая к LaF_3 [12,26].

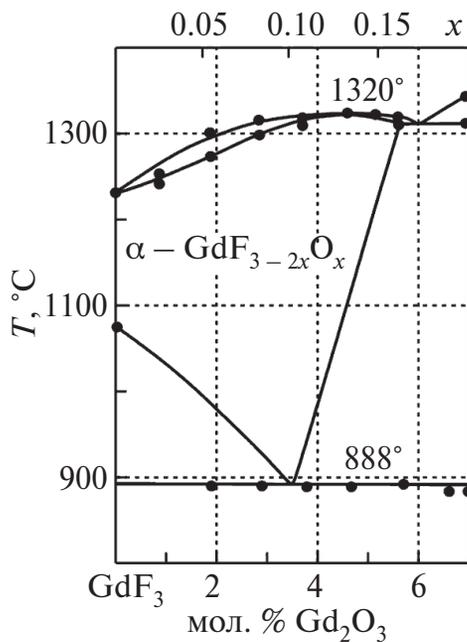


Рис. 2. Участок фазовой диаграммы системы GdF_3 - Gd_2O_3 вблизи GdF_3 [12, 25].

O²⁻ (в этом случае, по терминологии [12, 13], имеет место анионная нестехиометрия в неорганических фторидах) приводят к образованию тисонитовых оксофторидных фаз $tys-RF_{3-2x}O_x$ (R = La, Gd) и появлению точечных дефектов в анионной подрешетке:



где незаряженный дефект F_F^{δ} – фтор в решеточной позиции, отрицательно заряженный дефект O_F' – кислород в решеточной позиции и положительно заряженный дефект V_F^{\bullet} – вакансия фтора.

Расчет КР k_0 проводили по методу модифицированной криоскопии, предложенному в [18, 19]. В основе этого метода лежит предельное уравнение Вант-Гоффа в приближении бесконечного разбавления:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{dT}{dc} = \frac{R_0 T_{fus}^2 (k_0 - 1)}{\Delta H_{fus}}, \quad (2)$$

где T – температура ликвидуса при концентрации примеси оксида c в мольных процентах в системе $RF_3-R_2O_3$, T_{fus} и ΔH_{fus} – температура и энтальпия плавления тисонитового кристалла RF_3 , универсальная газовая постоянная $R_0 = 8.31$ Дж/(моль К). Экспериментальные данные, соответствующие кривой ликвидуса, обрабатывали теоретической зависимостью в виде полинома:

$$T = T_0 + a_1c + a_2c^2 + \dots + a_n c^n, \quad (3)$$

где первый коэффициент равен $a_1 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{dT}{dc}$.

В методе модифицированной криоскопии левую часть уравнения Вант-Гоффа определяют путем аппроксимации кривых ликвидуса в широком интервале концентраций с последующим дифференцированием аналитического выражения (3), в то время как в методе классической криоскопии левую часть уравнения Вант-Гоффа находят из прецизионных измерений величин температурной депрессии твердого раствора при введении малых концентраций примеси.

Методом модифицированной криоскопии были рассчитаны КР двух- и трехвалентных примесей при кристаллизации из расплавов фторидов LiF [27], MF₂ (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) [18, 28, 29], RF₃ (R = La, Ce, Pr, Nd) [18] и оксида ZrO₂ [19].

В системе LaF₃-La₂O₃ (рис. 1) область тисонитового твердого раствора простирается от 0 до 4 мол. % оксида лантана (y), что соответствует изменению состава $x = 3y/(1+y)$ в формуле твердого раствора $LaF_{3-2x}O_x$, равному $0 \leq x \leq 0.115$. Кривая ликвидуса тисонитовой фазы удовлетворительно описывается линейным уравнением:

$$T = T_0 + a_1c, \quad (4)$$

где тангенс угла наклона ликвидуса $a_1 = 9.5$ К/моль. Температура и энтальпия плавления для трифторида лантана равны $T_{fus} = 1773 \pm 8$ К [30] и $\Delta H_{fus} = (50.3$

$\pm 0.4) \times 10^3$ Дж/моль [31] соответственно. Рассчитанный по уравнениям (2–4) коэффициент КР кислорода в кристаллах LaF_3 равен $k_0 = 1.02$.

В системе $\text{GdF}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ (рис. 2) область тисонитового твердого раствора составляет от 0 до 5.5 мол. % оксида гадолиния, что соответствует диапазону $0 \leq x \leq 0.156$ в $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$. Кривая ликвидуса тисонитовой фазы $tys\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ описывается квадратичным уравнением:

$$T = T_0 + a_1c + a_2c^2, \quad (5)$$

где $a_1 = 44.3$ К/моль. Температура и энтальпия плавления для трифторида гадолиния равны $T_{\text{fus}} = 1508 \pm 8$ К [30] и $\Delta H_{\text{fus}} = (52.3 \pm 0.4) \times 10^3$ Дж/моль [32] соответственно. Рассчитанная из уравнений (2, 3, 5) величина КР кислорода в высокотемпературной модификации $\alpha\text{-GdF}_3$ равна $k_0 = 1.12$. Несмотря на то что тисонитовая фаза $tys\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ обладает большой областью гомогенности (предельная растворимость кислорода $x = 0.156$), она термически неустойчива и распадается при охлаждении [23, 25].

Исходя из принципа непрерывности химии твердофазных материалов [33], можно предположить, что для всего ряда тисонитовых трифторидов $\text{LaF}_3\text{--CeF}_3\text{--PrF}_3\text{--NdF}_3\text{--}\alpha\text{-SmF}_3\text{--}\alpha\text{-EuF}_3\text{--}\alpha\text{-GdF}_3$ значения k_0 будут монотонно увеличиваться от 1.02 до 1.12, удовлетворять условию $k_0 > 1$ и иметь конгруэнтно

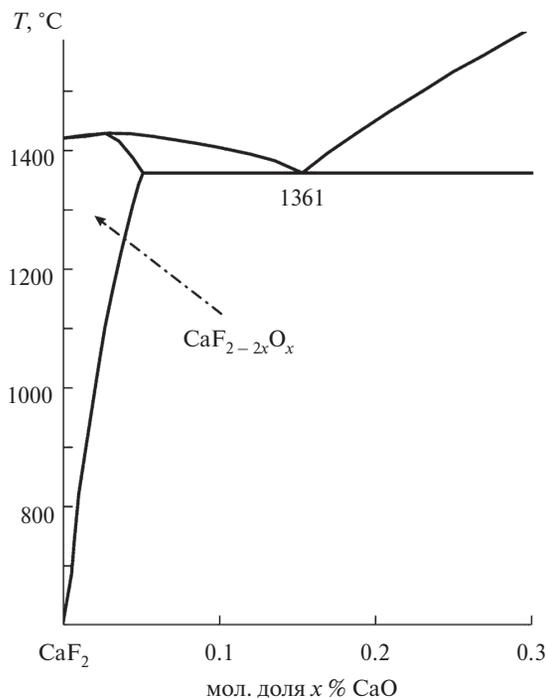


Рис. 3. Часть фазовой диаграммы системы $\text{CaF}_2\text{--CaO}$, примыкающая к CaF_2 [13, 40].

плавящиеся составы оксофторидных фаз, соответствующие максимумам на кривых плавкости.

Кристаллы LaF_3 и CaF_2 занимают особое место во фторидном материаловедении: они являются родоначальниками структурных типов тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$) и флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) соответственно. Поэтому представляет интерес сравнить коэффициенты распределения кислорода k_0 в кристаллах индивидуальных фторидов лантана и кальция.

На сегодня система $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ является единственной исследованной фторидно-оксидной системой с участием дифторидов со структурой флюорита. В этой системе образуется флюоритовая оксофторидная фаза $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ с низким содержанием кислорода (рис. 3). Область гомогенности флюоритовой фазы $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ простирается от 0 до 3–5 мол. % CaO при эвтектической температуре $T_{\text{eut}} = 1634 \pm 4 \text{ K}$ [34–36]. Флюоритовые фазы $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) не только обладают малыми областями гомогенности ($x = 0.03\text{--}0.05$), но и термически неустойчивы. При охлаждении они распадаются [13].

Гетеровалентные замещения анионов F^{1-} на O^{2-} приводят к значительным изменениям (достигающим нескольких порядков) фтор-ионной проводимости кислородсодержащих кристаллов $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$ по отношению фторидным прототипам MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) [37, 38].

В ранних работах [35, 39] значение КР кислорода в кристаллах CaF_2 , определенное методом классической криоскопии (прецизионные измерения величин температурной депрессии при введении малых концентраций примеси), равно

Таблица 1. Характеристики тисонитовых фаз $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ ($R = \text{La, Gd}$) и флюоритовой фазы $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$

Характеристики	$\text{LaF}_{3-2x}\text{O}_x$	$\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$	$\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$
Пр. гр.	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$Fm\bar{3}m$
Протяженность фазы	$0 \leq x \leq 0.115$ [12,26] при 1703 К	$0 \leq x \leq 0.156$ [25] при $T_{\text{eut}} = 1593 \text{ K}$	$0 \leq x \leq 0.03$ [35,36] $0 \leq x \leq 0.05$ [34] при $T_{\text{eut}} = 1634 \text{ K}$
Характер плавления	Конгруэнтный	Конгруэнтный	Конгруэнтный
Координаты максимума на кривых ликвидуса	$x_{\text{max}} = 0.056$ [12,26] при $T_{\text{max}} = 1710 \text{ K}$	$x_{\text{max}} = 0.13$ [25] при $T_{\text{max}} = 1598 \text{ K}$	Есть [34,40]
Характер охлаждения	Область фазы уменьшается	При охлаждении распадается	При охлаждении распадается
Температура плавления фторидов	$T_{\text{fus}} = 1773 \text{ K}$ для LaF_3	$T_{\text{fus}} = 1508 \text{ K}$ для GdF_3	$T_{\text{fus}} = 1691 \text{ K}$ для CaF_2
Коэффициент распределения кислорода	$k_0 = 1.02$	$k_0 = 1.12$	$k_0 = 0.8$ [35,39] $k_0 > 1$ [34,40]

$k_0 = 0.8$, т.е. выполняется условие $k_0 < 1$. Однако согласно более поздним работам [34, 40] методом термодинамического моделирования показано, что для оксофторидной фазы $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ имеется тангенциальный максимум на кривых плавкости вблизи чистого компонента CaF_2 . Это позволяет сделать вывод, что $k_0 > 1$.

В таблице 1 для сравнения приведены характеристики тисонитовых фаз $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ ($R = \text{La, Gd}$) и флюоритовой фазы $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$. Для кристаллов LaF_3 и, возможно, CaF_2 близость полученной величины КР к значению $k_0 = 1$ указывает на практически равномерное распределение примеси кислорода в объеме выращенной кристаллической були. В этом случае при наличии кислорода в рабочей атмосфере невозможна направленной кристаллизацией расплава «отогнать» его в начальный ($k_0 > 1$, кислород будет захватываться из расплава) или конечный ($k_0 < 1$, кислород будет оттесняться в расплав) участки выращенной кристаллической були, поэтому «кислородное» загрязнение кристаллов LaF_3 и CaF_2 неизбежно. В результате направленной кристаллизацией можно очистить кристалл до минимальной концентрации кислорода, соответствующей точке максимума. Поэтому для получения направленной кристаллизацией «бескислородных» образцов (например, для исследования их ионной электропроводности и других свойств) необходима эффективная химическая очистка расплава фторированием.

Коэффициенты распределения кислорода при кристаллизации из расплава трифторидов RF_3 со структурой тисонита являются важными характеристиками для выбора стратегии кристаллофизической очистки от примеси кислорода и получения оксофторидных материалов на основе $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ с заданным распределением примеси кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны термодинамические КР кислорода k_0 в трифторидах лантана и гадолиния со структурой тисонита. Расчеты выполнены методом модифицированной криоскопии на основе термодинамических данных, взятых из диаграмм плавкости систем $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{La, Gd}$). Найдено, что величина коэффициента k_0 равна 1.02 и 1.12 для LaF_3 и $\alpha\text{-GdF}_3$ соответственно. Предположено, что для всего ряда тисонитовых трифторидов ПЗЭ $\text{LaF}_3\text{-CeF}_3\text{-PrF}_3\text{-NdF}_3\text{-}\alpha\text{-SmF}_3\text{-}\alpha\text{-EuF}_3\text{-}\alpha\text{-GdF}_3$ значения k_0 будут монотонно увеличиваться от 1.02 до 1.12 и иметь конгруэнтно плавящиеся составы оксофторидных фаз, соответствующие максимумам на кривых плавкости ($k_0 = 1$).

Тисонитовые твердые растворы $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ на основе трифторидов ПЗЭ из второй ($R = \text{Gd}$) и третьей ($R = \text{Dy, Ho}$) структурных групп при охлаждении распадаются. Тисонитовые твердые растворы $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ на основе RF_3 из первой структурной группы ($R = \text{La-Nd}$) представляют наибольший практический интерес.

Близость полученных КР к значению $k_0 = 1$ указывает на практически равномерное расположение примеси кислорода в объеме выращиваемых из расплава кристаллов LaF_3 и, вероятно, CeF_3 , PrF_3 и NdF_3 . Направленной кристаллизацией можно очистить кристалл до минимальной концентрации кислорода, соответствующей точке максимума, поэтому для получения «бескислородных» образцов для физико-химических исследований требуется эффективная

химическая очистка расплава фторированием. Наличие неконтролируемой примеси кислорода, по-видимому, является одной из основных причин существенного разброса значений ионной электропроводности в проведенных исследованиях тисонитовых кристаллов RF_3 ($R = La-Nd$).

Знание КР кислорода в RF_3 является важным для выращивания из расплава оксофторидных кристаллов $tys-RF_{3-2x}O_x$ с заданным распределением примеси кислорода. Трифториды РЗЭ семейства тисонита являются особенно важными для поиска на их основе новых оксидно-фторидных материалов с высокой ионной проводимостью. Фазы $tys-RF_{3-2x}O_x$ с $R = La-Nd$ можно использовать в качестве модельных систем для изучения связи дефектной структуры и физико-химических свойств многокомпонентных оксофторидных кристаллов со структурой тисонита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans. 2000–2001. 980 p.
2. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. Проводимость твердых электролитов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) со структурой тисонита // Электрохимия. 2021. **57**. № 8. С. 465–472.
3. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conducting materials // J. Solid State Electrochem. 2020. **24**. P. 2219–2232.
4. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3): 1. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$) // Кристаллография. 2014. **59**. № 4. С. 609–622.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита (LaF_3): 2. Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$) // Кристаллография. 2015. **60**. № 1. С. 123–129.
6. Karkera G., Anji Reddy M.A., Fichtner M. Recent developments and future perspectives of anionic batteries // J. Power Sources. 2021. **481**. P. 228877.
7. Tressaud A., Poeppelmeier K. (Eds.). Photonic and electronic properties of fluoride materials. Amsterdam: Elsevier. 2016. 495 p.
8. Sobolev B.P. (Ed.) Multicomponent crystals based heavy metal fluorides for radiation detectors. Institut d'Estudis Catalans. 1994. 261 p.
9. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design and applications // J. Phys. Cond. Mater. 2023. **35**. № 29.
10. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Собственная фтор-ионная проводимость кристаллических матриц фторидных супериоников: BaF_2 (тип флюорита) и LaF_3 (тип тисонита) // ФТТ. 2019. **61**. № 1. С. 53–58.
11. Сорокин Н.И., Жмурова З.И., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. Влияние чистоты монокристаллов NdF_3 на ионную проводимость // Кристаллография. 2012. **57**. № 3. С. 518–519.

12. Соболев Б.П. Нестехиометрия в неорганических фторидах: 4. Начальная стадия анионной нестехиометрии в RF_3 ($R = Y, La, Ln$) // Кристаллография. 2021. **66**. № 3. С. 369–380.
13. Соболев Б.П. Нестехиометрия в неорганических фторидах: 3. Анионная нестехиометрия в MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) // Кристаллография. 2020. **65**. № 5. С. 705–714.
14. Fergus J.W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors // Sensors and Actuators. В. 1997. **42**. P. 119–130.
15. Yamazoe N., Hisamoto J., Miura N., Kuwata S. Potentiometric solid-state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature // Sensors and Actuators. 1987. **12**. P. 415–423.
16. Vasylyev V., Molina P., Nakamura M., Vhllora E.G., Shimamura K. Magneto-optical properties of $Tb_{0.81}Ca_{0.19}F_{2.81}$ and $Tb_{0.76}Sr_{0.24}F_{2.76}$ // Optical Mater. 2011. **33**. P. 1710–1714.
17. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. Об изменении примесного состава кристаллов LaF_3 при выращивании методом Бриджмена – Стокбаргера // Кристаллография. 2001. **46**. № 4. С. 756–758.
18. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П. Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем MF_2 - RF_3 // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67–72.
19. Федоров П.П., Чернова Е.В. Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации расплава диоксида циркония // Неорган. материалы. 2021. **57**. № 9. С. 949–953.
20. Sobolev B.P., Fedorov P.P. Phase diagrams of the CaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems: 1. Experimental // J. Less-Common Metals. 1978. **60**. № 1. P. 33–46.
21. Sobolev B.P., Seiranian K.B. Phase diagrams of systems SrF_2 -(Y, Ln) F_3 ; 2. Fusibility of systems and thermal behavior of phases // J. Solid State Chem. 1981. **39**. № 2. P. 17–24.
22. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. Phase diagrams of the BaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems // J. Less-Common Metals. 1982. **85**. № 2. P. 155–170.
23. de Kozak A., Samouel M., Chretien A. Les systemes GdF_3 - MF ($M = K, Rb, Cs$) et GdF_3 - Gd_2O_3 // Rev. Chim. Miner. 1973. **10**. № 1–2. P. 259–271.
24. de Kozak A., Samouel M., Erb A. Le systeme DyF_3 - Dy_2O_3 // Rev. Chim. Miner. 1980. **17**. № 5. P. 440–444.
25. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B., Sinitsyn B.V., Shakhkalamian G.S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides: 1. The influence of oxygen on phase transition temperatures // J. Solid State Chem. 1976. **17**. № 2. P. 191–199. <https://ppfedorov.narod.ru/index/phase-diagrams>
26. Федоров П.П., Жмурова З.И., Бондарева О.С., Ловецкая Г.А., Соболев Б.П. Взаимодействие фторида лития с фторидами магния и марганца // ЖНХ. 1994. **39**. № 6. С. 1010–1013.
27. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. Коэффициенты распределения примесей во фториде кадмия // Неорган. матер. 2000. **36**. № 4. С. 484–488.
28. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и его взаимодействие с другими неорганическими фторидами // Успехи химии. 2004. **73**. № 4. С. 404–434.
29. Greis O., Cader M.S.R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides // Thermochim. Acta. 1985. **87**. № 1. P. 145–150.
30. Spedding F.H., Henderson D.C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earth Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho and Lu // J. Chem. Phys. 1971. **54**. № 6. P. 2476–2483.
31. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm and Yb // J. Chem. Phys. 1974. **60**. № 4. P. 1578–1588.
32. Третьяков Ю. Д. Принципы создания новых твердофазных материалов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1985. № 5. С. 693–701.

33. Kim D.G., van Hoek C., Liebske C., van der Laan S., Hudon P., Jung I.H. Phase diagram study of the CaO–CaF₂ system // ISIJ International. 2012. **52**. № 11. P. 1945–1950.
34. Bollmann W. Solubility and distribution coefficient of oxygen in CaF₂ // Cryst. Res. Technol. 1982. **17**. № 11. P. K107–K108.
35. Bollmann W. Solubility of CaO in CaF₂ crystals // Kristall und Technik. 1977. **B. 12**. № 9. P. 941–944.
36. Bollmann W. Incorporation of O²⁻ and OH⁻ ions in CaF₂ crystals by reaction with the surrounding atmosphere // Phys. Stat. Solidi (a). 1980. **57**. P. 601–607.
37. Svantner M., Mariani E. Influence of oxygen on electrical properties of CaF₂ crystals // Kristall und Technik. 1978. **B. 13**. № 12. P. 1431–1434.
38. Delbove F. Application de la methode cryometrique a haute temperature abetude de la formation de solutions solides dans les fluorures alcalino-terreux, a la limite de dilution infinie // Silicates Industriels. 1967. **32**. № 7–8. P. 259–267.
39. Kim D.G. Experimental study and thermodynamic model of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–CaF₂ system // Thesis. McGill University. Montreal. 2011. 95 p.

**CALCULATION OF OXYGEN DISTRIBUTION COEFFICIENTS
OF RF₃ (R = LA, GD) FLUORIDES WITH THE TYSONITE
STRUCTURE DURING THEIR CRYSTALLIZATION FROM A MELT**

Sorokin N. I.*

*Kurchatov Crystallography and Photonics Complex, National Research Center “Kurchatov
Institute”, Moscow, Russia*

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Using the method of modified cryoscopy, the thermodynamic distribution coefficients of oxygen k_0 in LaF₃ and α -GdF₃ with a tysonite structure (sp. gr. $P\bar{3}c1$) were calculated from the fusibility diagrams of condensed systems RF₃–R₂O₃ (R = La, Gd). The calculated coefficients k_0 are 1.02 and 1.12 for lanthanum and gadolinium trifluorides, respectively. The values of the coefficients k_0 satisfy the condition $k_0 > 1$, which confirms the formation of maxima in the fusibility curves of tysonite solid solutions $ty\text{-}RF_{3-2x}O_x$. For LaF₃, the proximity of the distribution coefficient to $k_0 = 1$ corresponds to an almost uniform distribution of oxygen in the volume of the crystallized fluoride melt. Knowledge of oxygen distribution coefficients during crystallization from a melt is important for choosing a strategy for crystallophysical purification of trifluorides RF₃ from oxygen impurities and obtaining oxofluorides $ty\text{-}RF_{3-2x}O_x$ with a given impurity distribution.

Keywords: rare earth trifluorides, rare earth oxides, tysonite structure, phase diagrams, modified cryoscopy method, distribution coefficient, heterovalent isomorphism.

REFERENCES

1. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans. 2000–2001. 980 p.

2. Sorokin N.I., Karimov D.N., Buchinskaya I.I. Conductivity of $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$) solid electrolytes with the tysonite structure // Russian Journal of Electrochemistry. 2021. **57**. № 8. P. 833–839.
3. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conducting materials // J. Solid State Electrochem. 2020. **24**. P. 2219–2232.
4. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. 293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure (LaF_3): I. Nonstoichiometric phases $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y$) // Crystallography Reports. 2014. **59**. № 4. P. 550–562
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. Optimizatsiya po provodimosti pri 293 K monokristallov tverdykh elektrolitov so strukturoy tisonita (LaF_3): 2. Nestekhiometricheskiye fazy $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$) (293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure (LaF_3): II. Nonstoichiometric phases $R_{1-y}MyF_{3-y}$ ($R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$)) // Crystallography Reports. 2015. **60**. № 1. C. 123–129. [In Russian].
6. Karkera G., Anji Reddy M.A., Fichtner M. Recent developments and future perspectives of anionic batteries // J. Power Sources. 2021. **481**. P. 228877.
7. Tressaud A., Poeppelmeier K. (Eds.). Photonic and electronic properties of fluoride materials. Amsterdam: Elsevier. 2016. 495 p.
8. Sobolev B.P. (Ed.) Multicomponent crystals based heavy metal fluorides for radiation detectors. Institut d'Estudis Catalans. 1994. 261 p.
9. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design and applications // J. Phys. Cond. Mater. 2023. **35**. № 29.
10. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Sobstvennaya ftor-ionnaya provodimost' kristallicheskih matrits ftoridnykh superionikov: BaF_2 (tip flyuorita) i LaF_3 (tip tisonita) (The intrinsic fluorine-ion conductivity of crystalline matrices of fluoride superionics: BaF_2 (fluorite type) and LaF_3 (tysonite type)) // Fizika tverdogo tela (Solid State Physics) 2019. **61**. № 1. C. 53–58. [In Russian].
11. Sorokin N.I., Zhmurova Z.I., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Influence of purity of NdF_3 single crystals on their ionic conductivity // Crystallography Reports. 2012. **57**. № 3. P. 461–462.
12. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides. IV. The initial stage of anionic nonstoichiometry in RF_3 ($R = Y, La, Ln$) // Crystallography Reports. 2021. **66**. № 3. P. 349–360.
13. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides. III. Anionic nonstoichiometry in MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$) // Crystallography Reports. 2020. **65**. № 5. P. 678–686.
14. Fergus J.W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors // Sensors and Actuators. B. 1997. **42**. P. 119–130.
15. Yamazoe N., Hisamoto J., Miura N., Kuwata S. Potentiometric solid-state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature // Sensors and Actuators. 1987. **12**. P. 415–423.
16. Vasylyev V., Molina P., Nakamura M., Vhllora E.G., Shimamura K. Magneto-optical properties of $Tb_{0.81}Ca_{0.19}F_{2.81}$ and $Tb_{0.76}Sr_{0.24}F_{2.76}$ // Optical Mater. 2011. **33**. P. 1710–1714.
17. Krivandina E.A., Zhmurova Z.I., Sobolev B.P. On the variation of the impurity composition in LaF_3 crystals grown by the bridgman-stockbarger method // Crystallography Reports. 2001. **46**. № 4. P. 687–689.
18. Fedorov P.P., Turkina T.M., Lyamina O.I., Tarasova E.V., Zibrov I.P., Sobolev B.P. Raschet koefitsiyentov raspredeleniya primesi iz krivykh likvidusa binarnykh sistem $MF_2 - RF_3$ (Calculation of impurity distribution coefficients from liquidus curves of binary systems $MF_2 - RF_3$) // Visokochistye veshchestva (High purity substances). 1990. № 6. P. 67–72. [In Russian].

19. Fedorov P.P., Chernova E.V. Distribution coefficients of rare-earth oxides in zirconium dioxide melt crystallization // *Inorganic Materials*. 2021. **57**. № 9. P. 901–905.
20. Sobolev B.P., Fedorov P.P. Phase diagrams of the CaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems: 1. Experimental // *J. Less-Common Metals*. 1978. **60**. № 1. P. 33–46.
21. Sobolev B.P., Seiranian K.B. Phase diagrams of systems SrF_2 -(Y, Ln) F_3 ; 2. Fusibility of systems and thermal behavior of phases // *J. Solid State Chem*. 1981. **39**. № 2. P. 17–24.
22. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. Phase diagrams of the BaF_2 -(Y, Ln) F_3 systems // *J. Less-Common Metals*. 1982. **85**. № 2. P. 155–170.
23. de Kozak A., Samouel M., Chretien A. Les systemes GdF_3 -MF ($M = \text{K, Rb, Cs}$) et GdF_3 - Gd_2O_3 // *Rev. Chim. Miner*. 1973. **10**. № 1–2. P. 259–271.
24. de Kozak A., Samouel M., Erb A. Le systeme DyF_3 - Dy_2O_3 // *Rev. Chim. Miner*. 1980. **17**. № 5. P. 440–444.
25. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B., Sinitsyn B.V., Shakhkalamian G.S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides: 1. The influence of oxygen on phase transition temperatures // *J. Solid State Chem*. 1976. **17**. № 2. P. 191–199. <https://ppfedorov.narod.ru/index/phase-diagrams>
26. Fedorov P.P., Zhmurova Z.I., Bondareva O.S., Lovetskaya G.A., Sobolev B.P. Vzaimodeystviye florida litiya s floridami magniya i margantsa (Interaction of lithium fluoride with magnesium and manganese fluorides) // *Zhurnal neorganicheskoi khimii* (*Journal of Inorganic Chemistry*). 1994. **39**. № 6. P. 1010–1013 [In Russian].
27. Ivanov S.P., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Distribution coefficients of impurities in cadmium fluoride // *Inorganic Materials*. 2000. **36**. № 9. P. 392–396.
28. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Lead difluoride and related systems // *Russian Chemical Reviews*. 2004. **73**. № 4. C. 371–400.
29. Greis O., Cader M.S.R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides // *Thermochim. Acta*. 1985. **87**. № 1. P. 145–150.
30. Spedding F.H., Henderson D.C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earth Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho and Lu // *J. Chem. Phys*. 1971. **54**. № 6. P. 2476–2483.
31. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm and Yb // *J. Chem. Phys*. 1974. **60**. № 4. P. 1578–1588.
32. Tretyakov Yu.D. Printsipy sozdaniya novykh tverdogfaznykh materialov (Principles of creating new solid-phase materials) // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* (*Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*). 1985. № 5. P. 693–701. [in Russian].
33. Kim D.G., van Hoek C., Liebske C., van der Laan S., Hudon P., Jung I.H. Phase diagram study of the CaO - CaF_2 system // *ISIJ International*. 2012. **52**. № 11. P. 1945–1950.
34. Bollmann W. Solubility and distribution coefficient of oxygen in CaF_2 // *Cryst. Res. Technol*. 1982. **17**. № 11. P. K107–K108.
35. Bollmann W. Solubility of CaO in CaF_2 crystals // *Kristall und Technik*. 1977. **B. 12**. № 9. P. 941–944.
36. Bollmann W. Incorporation of O^{2-} and OH^- ions in CaF_2 crystals by reaction with the surrounding atmosphere // *Phys. Stat. Solidi (a)*. 1980. **57**. P. 601–607.
37. Svantner M., Mariani E. Influence of oxygen on electrical properties of CaF_2 crystals // *Kristall und Technik*. 1978. **B. 13**. № 12. P. 1431–1434.
38. Delbove F. Application de la methode cryometrique a haute temperature abetude de la formation de solutions solides dans les fluorures alcalino-terreux, a la limite de dilution infinie // *Silicates Industriels*. 1967. **32**. № 7–8. P. 259–267.
39. Kim D.G. Experimental study and thermodynamic model of the CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 system // Thesis. McGill University. Montreal. 2011. 95 p.