

Поиск и исследование твердых растворов в системе $\text{BiF}_3 - \text{TeO}_2$

Притужалов Владимир Александрович

Аспирант 2-го г.о.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: prituzh@inorg.chem.msu.ru

Гетеровалентное легирование трифторидов РЗЭ и Вi является одним из способов получения анионпроводящих твердых растворов. При этом может происходить образование как тисонитоподобных ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$), так и флюоритоподобных ($\text{Bi}_{0.5+x}\text{Na}_{0.5-x}\text{F}_{2+2x}$) твердых растворов. Высокая подвижность ионов фтора при таком легировании обусловлена наличием в структуре анионных дефектов – вакансий и внедренных анионов. Таким образом, изменяя концентрацию и заряд допирующего катиона, можно влиять на транспортные свойства твердого электролита. **Вполне вероятно, что аналогичные процессы будут иметь место и при замещении М(III) в фазах MF_3 (М = РЗЭ, Вi) на М(IV), например Те.** При замещении в структуре части фтора на кислород ($\text{O}^{2-} \Rightarrow 2\text{F}^-$) также происходит образование примесных анионных вакансий. Поэтому появление в структуре даже небольших количеств кислорода может изменять проводящие характеристики твердых электролитов. В литературе влияние подобного замещения на транспортные характеристики твердых растворов подробно не исследовалось.

Таким образом, целью данной работы является поиск и исследование твердых растворов в системе $\text{BiF}_3 - \text{TeO}_2$. Выбор объектов обусловлен возможностью варьировать концентрации ионов кислорода и фтора в достаточно широких пределах. Висмут (III) и теллур (VI) выбраны как катионы, обладающие активной неподеленной парой электронов, также влияющей на проводящие свойства твердого раствора.

Образцы в исследуемых системах получали методом твердофазного синтеза. Смеси исходных веществ в виде порошка помещали в платиновые тигли, которые запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы. Условия отжига: температура $600 \pm 10^\circ\text{C}$, 3 часа, закаливание ампулы в холодную воду.

Идентификацию фаз осуществляли методом рентгенофазового анализа.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в системе происходит образование флюоритоподобного твердого раствора $\text{Bi}_{0.5+x}\text{Te}_{0.5-x}\text{O}_{1-2x}\text{F}_{1.5+3x}$ ($0.20 < x < 0.43$). Рентгенограммы образцов были проиндексированы методом гомологии в тетрагональной сингонии. Взаимосвязь с кубическим флюоритом: $a = \sqrt{2}/2a_{\text{флюорита}}$, $c = a_{\text{флюорита}}$. С увеличением концентрации Те(VI) параметры субъчейки закономерно уменьшаются от $a = 4.112(1) \text{ \AA}$, $c = 5.867(2) \text{ \AA}$ до $a = 4.107(1) \text{ \AA}$, $c = 5.830(4) \text{ \AA}$, что связано с различием ионных радиусов теллура и висмута. При анализе рентгенограмм было выявлено, что в некоторых образцах присутствовала фаза оксофторида висмута $\beta\text{-BiO}_y\text{F}_{3-2y}$. Вероятно, при синтезе, за счет процесса пирогидролиза, происходит небольшое изменение состава образцов. С позиций трехкомпонентной фазовой диаграммы системы $\text{BiOF} - \text{BiF}_3 - \text{TeO}_2$ это проявляется в смещении синтезированных образцов со стороны $\text{BiF}_3\text{-TeO}_2$ в центр треугольника $\text{BiOF} - \text{BiF}_3 - \text{TeO}_2$.

Полученные данные позволили уточнить триангуляцию изотермического сечения при 600°C фазовой диаграммы системы $\text{BiOF} - \text{BiF}_3 - \text{TeO}_2$.