

УДК 544.6, 546.161, 548.55, 548.73

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y} (0 < y ≤ 0.31)

© 2019 г. Н. И. Сорокин¹, Д. Н. Каримов^{1,*}, Н. В. Самсонова¹, А. Г. Иванова¹,
В. А. Федоров¹, Б. П. Соболев¹

¹ Институт кристаллографии им. А.И. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: dnkarimov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.

После доработки 26.03.2018 г.

Принята к публикации 23.04.2018 г.

Из расплава методом направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере получены кристаллы Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y} (0 < y ≤ 0.31). Кристаллы изучены методами рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии, измерены их фтор-ионная проводимость σ_{dc} , плотность ρ и показатели преломления n_D . Установлено, что в условиях роста кристаллов не происходит восстановления ионов Sm³⁺ до Sm²⁺. Обратимый полиморфный переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ -SmF₃ не позволяет получить объемные (>1–3 мм³) образцы тисонитовой фазы (тип LaF₃) при y < 0.02. Зависимости $\rho(y)$ и $n_D(y)$ кристаллов носят убывающий характер. Зависимость $\sigma_{dc}(y)$ имеет немонотонный вид, максимальной $\sigma_{dc} = 1.6 \times 10^{-4}$ См/см при 293 К обладает кристалл Sm_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}. При y = 0.31 образуется эвтектический композит 69SmF₃ × 31SrF₂, проводимость которого $\sigma_{dc} = 6 \times 10^{-8}$ См/см, что ниже σ_{dc} кристалла с y = 0.02 в $\sim 3 \times 10^3$ раз. В рамках модели прыжковой проводимости рассчитаны концентрация n_{mob} и подвижность μ_{mob} носителей заряда для Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y} (0.02 ≤ y ≤ 0.25). Для наиболее проводящего кристалла Sm_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98 $n_{mob} = 4.0 \times 10^{20}$ см⁻³ и $\mu_{mob} = 2.5 \times 10^{-6}$ см²/Вс при T = 293 К.}

DOI: 10.1134/S0023476119030263

ВВЕДЕНИЕ

Выращиваемые из расплава в графитовых контейнерах кристаллы на основе фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) с переменной степенью окисления, к которым относятся самарий, европий и иттербий, подвержены частичному восстановлению (Sm³⁺ → Sm²⁺, Eu³⁺ → Eu²⁺, Yb³⁺ → Yb²⁺), степень которого трудно контролировать. В результате данные о высокотемпературной химии трифторидов РЗЭ, склонных к образованию нетипичной степени окисления R²⁺, отстают от состояния изученности химии трифторидов других РЗЭ, поскольку всегда оставался неясным вопрос о химическом составе таких кристаллов.

Нестехиометрические тисонитовые (тип LaF₃) фазы Sm_{1-y}M_yF_{3-y} на основе SmF₃ представляют интерес как фторпроводящие твердые электролиты (ФТЭЛ), нарушения стехиометрии которых достигаются гетеровалентными изоморфными замещениями Sm³⁺ на M²⁺ (M = Ca, Sr, Ba). При низкой степени восстановления Sm³⁺ такие кристаллы можно рассматривать как псевдобинарные.

Исходя из данных о частичном восстановлении расплава SmF₃ графитом [1], исследователи старались ограничивать опыты по росту кристаллов фторидов с его участием в качестве компонента. В результате для SmF₃ (и в меньшей степени для EuF₃ и YbF₃) возник пробел как в области знаний о его высокотемпературной химии, так и о возможностях получения и использования материалов с его участием. С этим ограничением на исследования Sm-содержащих фторидных кристаллов в ряде областей применения (особенно, фотонике) приходилось мириться.

Для предпринятой в работе оптимизации составов сильно нестехиометрических ФТЭЛ по величине ионной проводимости высокая чистота кристаллов по примесям не так критична, что подтолкнуло поставить эксперименты по росту нестехиометрических кристаллов на основе SmF₃. Ранее [2, 3] были изучены ионопроводящие свойства кристалла состава Sm_{0.875}Sr_{0.125}F_{2.875}, которые показали его высокие электролитические характеристики. Тисонитовая фаза Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y} представляет интерес как ФТЭЛ и по своим свойствам сопоставима с известными высокопрово-

дьящими твердыми электролитами $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = La-Nd$) [4–6].

Выполнение этого исследования помимо прикладной задачи оптимизации ФТЭЛ для нового поколения источников тока имеет большое значение для развития высокотемпературной химии фторидов РЗЭ переменной валентности и фторидного материаловедения.

Химическое семейство РЗЭ является самым многочисленным (17 элементов) во всей Периодической системе элементов. Оно характеризуется большим изменением размеров ионов R^{3+} по ряду РЗЭ. Эти изменения немонотонно меняются с ростом атомного номера: растут от Sc^{3+} к Y^{3+} и далее до La^{3+} , затем начинают уменьшаться до Lu^{3+} (эффект лантаноидного сжатия). На фоне изменений ионных радиусов происходит три смежных структурных типов соединений RF_3 (морфотропные превращения), разбивающие ряд трифторидов РЗЭ на пять структурных подгрупп. От типа структур, наличия (отсутствия) полиморфных превращений у соединений этих подгрупп и температур фазовых переходов зависит корректность фазовых диаграмм с участием RF_3 , на которых базируется фторидное материаловедение с участием ионов РЗЭ, важных для практических применений во многих областях физики.

Первый морфотропный переход в ряду RF_3 приходится на участок ряда, охватывающий элементы Pm, Sm, Eu. Оказалось, что фториды всех этих трех РЗЭ ограничены для экспериментальных исследований. Фторид прометия недоступен из-за естественной радиоактивности, фториды самария и европия почти не получали для практического применения из-за частичного восстановления. В результате три РЗЭ подряд выпали из ряда, предельно затруднив интерполяцию свойств соединений Pm, Sm, Eu, которая хорошо работает как прием именно для РЗЭ на малых участках ряда.

В условиях, обычных для термического анализа скоростей нагрева в номинально чистом SmF_3 , происходит обратимый фазовый переход из непроводящей ромбической β -формы (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) в низкотемпературную фтор-проводящую тисонитовую форму α - l - SmF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$).

Отметим, что структура типа тисонита имеет две формы: тригональную (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) и гексагональную (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$), которые выделены в [7] и по этим данным соотносятся как высокотемпературная и низкотемпературная соответственно. Переход между ними может быть отнесен к типу “размытого”, затрагивающего только одну из подрешеток – анионную. Аналогичный переход наблюдается у соединений со структурой типа флюорита и не является реконструктивным полиморфным превращением. Для

того чтобы отделить “размытый” переход (между формами) от полиморфного (между модификациями) решено сохранить за модификациями общепринятые обозначения буквами греческого алфавита (α , β). Разные типы тисонитовой (в данном случае) структуры обозначим в соответствии с областью их температурной устойчивости как h - (*high* – высокотемпературная) и l - (*low* – низкотемпературная) формы. Они незначительно различаются на рентгенограммах порошка, не всегда определяются в работах и могут сосуществовать в одном кристалле. Когда эти формы определены (как в данной работе), возникают двойные обозначения, включающие в себя модификацию и форму.

Учитывая сказанное выше, тисонитовая модификация α - SmF_3 в свою очередь претерпевает “размытый” переход из низкотемпературной формы α - l - SmF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) в высокотемпературную форму α - h - SmF_3 (пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$) при $T \sim 1100^\circ C$ [8]. Из двух РЗЭ (Sm, Eu) полиморфный переход у EuF_3 происходит при $852 \pm 8^\circ C$ [7], т.е. в области температур, где расторможена объемная диффузия, и его наличие хорошо доказывается термическим анализом. У SmF_3 (температура плавления $T_{пл} = 1304 \pm 10^\circ C$ [7], порог “замораживания” объемной диффузии составляет $\sim 540^\circ C$) фазовое полиморфное превращение находится в области $495^\circ C$ [8], где объемная диффузия заторможена. Это вызывает разброс температур превращения по данным разных авторов на несколько десятков градусов [9]. В результате уверенно расположить морфотропный переход между PmF_3 и SmF_3 затруднительно.

Практическим значением проводимого исследования является получение концентрационной серии тисонитовых кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$, рост которых длительное время тормозился сообщениями о наличии у SmF_3 деструктивного полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения, что методически сделано впервые.

Особый интерес тисонитовые кристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($M = Sr, Ba$; R – РЗЭ) стали представлять недавно, после интенсификации работ по созданию новых фтор-ионных источников тока, способных по многим параметрам конкурировать с литий-ионными источниками тока [10–14].

Целью работы являются получение из расплава кристаллов тисонитовой фазы $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и эвтектического композита состава $69SmF_3 \times 31SrF_2$, их характеристика методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической спектроскопии, исследование зависимостей фтор-ионной проводимости $\sigma_{dc}(y)$, плотности $\rho(y)$ и показателя преломления $n_D(y)$ от состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание кристаллов и получение эвтектического композита. Фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--SmF}_3$ [15] показана на рис. 1. Эта система относится к эвтектическому типу с координатами эвтектики: температура $1312 \pm 10^\circ\text{C}$, состав 69 ± 2 мол. % SmF_3 . Процесс получения кристаллов флюоритовой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{F}_{2+x}$ (фаза F на рис. 1) и их комплексная аттестация приведены в [16, 17]. Добавление SrF_2 к SmF_3 приводит к образованию нестехиометрической фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с дефектной структурой типа тисонита (LaF_3), в которой содержание SrF_2 изменяется в интервале 0–23 мол. % при эвтектической температуре (фаза T на рис. 1). На кривых ликвидуса фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ наблюдается температурный максимум ($1340 \pm 10^\circ\text{C}$) для состава с 13 мол. % SrF_2 (мол. доля $y \approx 0.13$), который превышает температуру плавления компонента SmF_3 на $\sim 35^\circ\text{C}$.

Для проведения ростовых экспериментов вы brano составы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с содержанием SrF_2 в диапазоне $y = 0\text{--}0.31$. Выращивание кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и композита $69\text{SmF}_3 \times 31\text{SrF}_2$ осуществлялось методом направленной кристаллизации в двухзонной установке с резистивным нагревом и графитовым тепловым узлом в смешанной атмосфере высокочистых гелия и CF_4 (до 50 об. %). Исходными реагентами служили порошки SmF_3 (чистота 99.99 мас. %, ЛАНХИТ) и SrF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich). Использовались многоячейстые графитовые тигли с затравочными каналами. Температурный градиент в ростовой зоне составлял $\sim 80^\circ\text{C}/\text{см}$. Скорость опускания тигля ~ 3 мм/ч. Средняя скорость охлаждения кристаллов после роста составляла $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Потери на испарение не превышали 0.5–0.8 мас. %.

Рентгенофазовый анализ выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Уточнение параметров элементарной ячейки проводили методом Ритвельда с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical, Нидерланды).

Образцы толщиной $h = 2$ мм для исследований вырезали из центральных участков кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.03 \leq y \leq 0.31$) и полировали. Образец с $y = 0.02$ имел размеры $h = 1 \times 3 \times 3$ мм³.

Плотность кристаллов ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре с точностью $\Delta\rho = \pm 0.005$ г/см³.

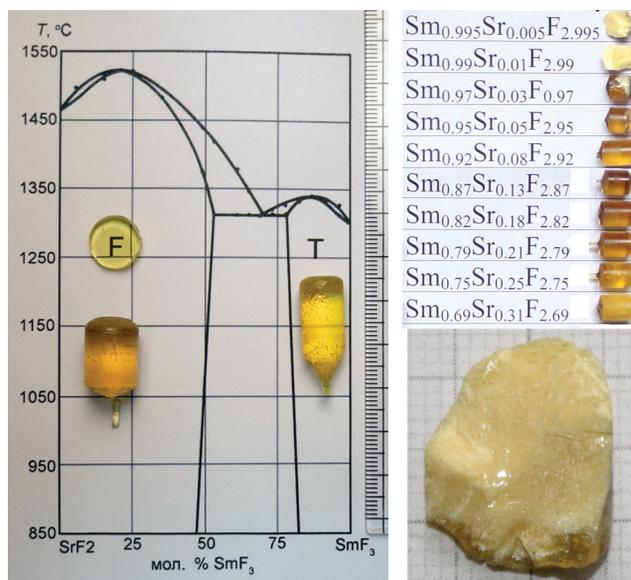


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--SmF}_3$ (а). Показаны кристаллы, полученные из составов максимумов для флюоритовой (F) и тисонитовой (T) фаз. Внешний вид серии образцов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и $\text{Sm}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{F}_{2.9995}$ (б).

Показатели преломления n_D (длина волны $\lambda = 0.589$ мкм) исследовали рефрактометрическим методом (иммерсионная жидкость α -бромнафталин) при комнатной температуре при помощи рефрактометра ИРФ-454.

Спектры оптического пропускания кристаллов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) и ИК фурье-спектрометра Nicolet Nexus 5700 (Thermo Scientific) в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2\text{--}15$ мкм.

Электрофизические измерения проводили на неориентированных образцах, так как величиной анизотропии проводимости кристаллов тисонитовых нестехиометрических фаз можно пренебречь [18, 19]. В качестве материала инертных электродов использовали графитовую пасту Dag-580 (Acheson Colloids). Электропроводность на постоянном токе σ_{dc} определяли методом импедансной спектроскопии. Методика электрофизических измерений приведена в [20]. Относительная погрешность измерений σ_{dc} составляла 5%.

Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ концентрационной серии кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ при комнатной температуре ($T = 293$ К) выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па. Для кристалла $\text{Sm}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ и эвтектического композита $69\text{SmF}_3 \times 31\text{SrF}_2$ проведены температурные исследования импеданса $Z^*(\omega)$ в интервале 290–541 К.

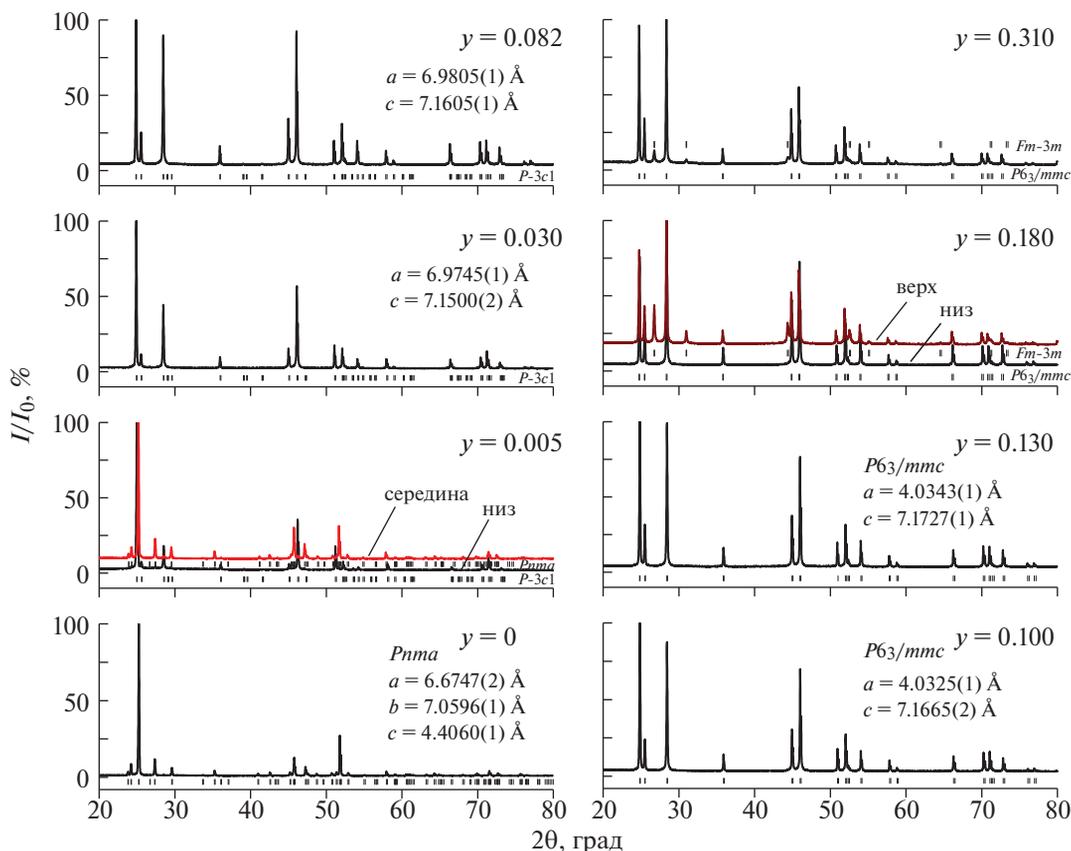


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Приведены положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов при низких частотах указывает на ионный характер электропереноса в кристаллах. Для эвтектического композита $69\text{SmF}_3 \times 31\text{SrF}_2$ найдена общая проводимость образца, ее разделение на объемно- и межкристаллитный вклады не проводилось.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены 14 кристаллических бул $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ диаметром 12 мм и длиной 25–35 мм с содержанием, равным $0.005 \leq y \leq 0.31$ (рис. 16). Кристаллы с $0.03 \leq y \leq 0.21$ не имели трещин и объемных включений. Для образцов составов с $0.005 \leq y \leq 0.02$ прозрачная фаза наблюдалась только в нижней части бул и составляла менее 2% от общей длины. Для составов в диапазоне $0.18 \leq y \leq 0.25$ в верхней части кристалла наблюдалась полупрозрачная отесненная фаза, а образец с составом $y = 0.31$ был двухфазным и визуально полупрозрачным. Отметим, что образцы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ для $0.005 \leq y \leq 0.02$ застревали в ячейках графитового тигля. Причиной такого «залипания» (механического застревания) кри-

сталлов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ является полиморфный переход $\beta\text{-SmF}_3$ (пр. гр. $Pnma$) \leftrightarrow $\alpha\text{-I-SmF}_3$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$), сопровождающийся уменьшением плотности.

РФА кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ показал, что они являются однофазными во всем объеме для составов $0.03 \leq y \leq 0.18$ (рис. 2). Кристаллические бул $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с $0.005 \leq y \leq 0.02$ являются двухфазными. Непрозрачные верхние участки этих бул (рис. 1а) отвечают ромбической фазе $\beta\text{-SmF}_3$ (пр. гр. $Pnma$), а прозрачные – тисонитовой фазе $\alpha\text{-I-Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$). Низкотемпературная фаза $\alpha\text{-I-Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ образуется при кристаллизации составов с $0.005 \leq y \leq 0.08$. Для составов с $y > 0.08$ наблюдаются переход из тисонитовой формы $\alpha\text{-I-Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$) в высокотемпературную форму $\alpha\text{-h-Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$) и ее стабилизация.

Полупрозрачная отесняемая субстанция в верхней части образцов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ для $0.18 \leq y \leq 0.25$ состоит из смеси «примесной» флюоритовой фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{F}_{2+x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 5.775(1)$ Å и ос-

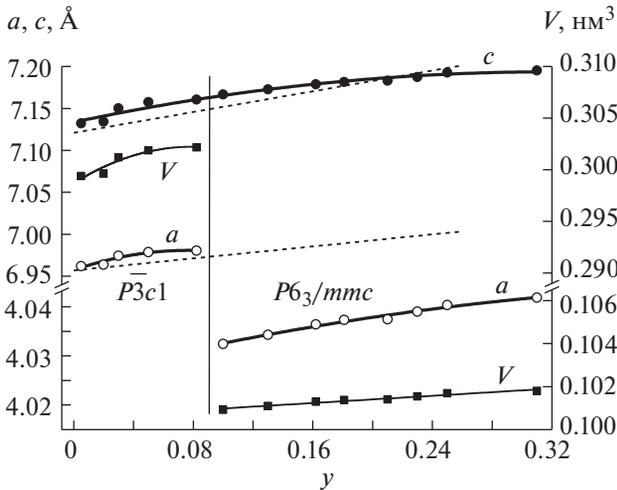


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров решетки (○, ●) и объемов элементарной ячейки (■) тисонитовой фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Пунктир – аналитические зависимости $a(y)$ и $c(y)$ по данным [21].

новной тисонитовой фазы α - h - $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, что согласуется с полученным в [15] значением предельной растворимости SrF_2 в матрице SmF_3 ($y \approx 0.23$).

Образец с $y = 0.31$ представляет собой двухфазный во всем объеме эвтектический композит, состоящий из смеси нестехиометрических фаз с предельными составами для флюоритовой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.774(1)$ Å) и тисонитовой (пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 4.0419(1)$ и $c = 7.1951(1)$ Å) структур.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости параметров решетки $a(y)$, $c(y)$ и объема элементарной ячейки V кристаллов нестехиометрической фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Данные удовлетворительно совпадают с результатами [21]. Значения параметра $c(y)$ слабо квадратично возрастают от 7.1323(1) до 7.1951(1) Å в диапазоне составов $0.005 \leq y \leq 0.31$. В области $y = 0.08$ – 0.10 отчетливо наблюдаются смена форм структуры типа тисонита и переход от “большой ячейки” (α - l - $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) к “малой ячейке” (α - h - $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $Z = 2$). Наблюдаемый концентрационный структурный переход с изменением объема элементарной ячейки и пространственной группы симметрии характерен для тисонитовых нестехиометрических фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = \text{La} - \text{Nd}$, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [22, 23].

Результаты измерения плотности $\rho(y)$ кристаллов тисонитовой фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ приведены на рис. 4а. Зависимость $\rho(y)$ имеет практически линейный (с погрешностью $\Delta\rho = \pm 0.02$ г/см³) убывающий характер в диапазоне $0.03 \leq y \leq 0.23$. Данные по плотностям тисонитовой α - l - SmF_3 и ром-

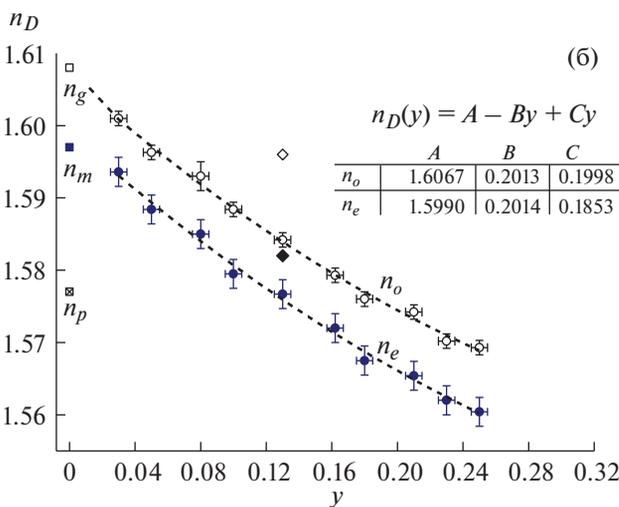
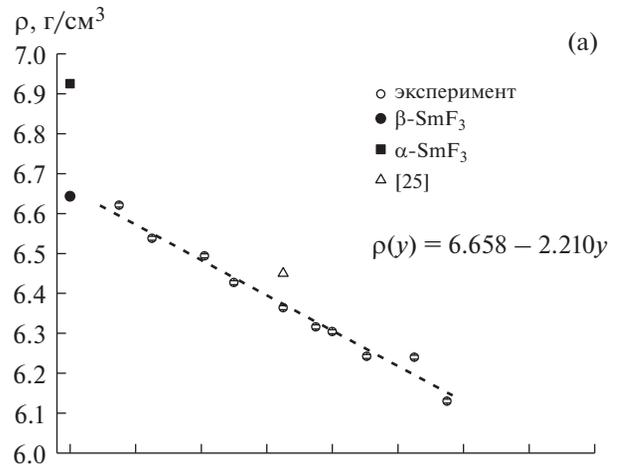


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности (а) и показателей преломления (б) для кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ при $T = 293$ К. Обозначения: ○ – экспериментальные значения; рентгеновская плотность для α - SmF_3 (■) и β - SmF_3 (●) [24], Δ – данные [25] для $\text{Sm}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$; ○, ● – экспериментальные значения для n_o и n_e соответственно; ◇, ◆ – n_o и n_e для $\text{Sm}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ для $\lambda = 0.635$ мкм [25]; □, ■, ☒ – главные показатели преломления для β - SmF_3 [26].

бической β - SmF_3 модификаций [24] и кристалла $\text{Sm}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ [25] приведены для сравнения.

Зависимости показателей преломления n_D кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ от состава ($0.03 \leq y \leq 0.25$) показаны на рис. 4б. Кристаллы являются одноосными и оптически отрицательными ($n_o > n_e$). Значения n_o на длине волны $\lambda = 0.589$ мкм монотонно уменьшаются в диапазоне от 1.601(1) до 1.569(1) в исследованном диапазоне составов y . Зависимости $n_D(y)$ могут быть описаны полиномами второй степени, параметры которых указаны на рис. 4б. Двулучепреломление $\Delta n_D \sim 0.008$ и практически не зависит от состава кристаллов y . Как видно из рис. 4б, оптические данные для кри-

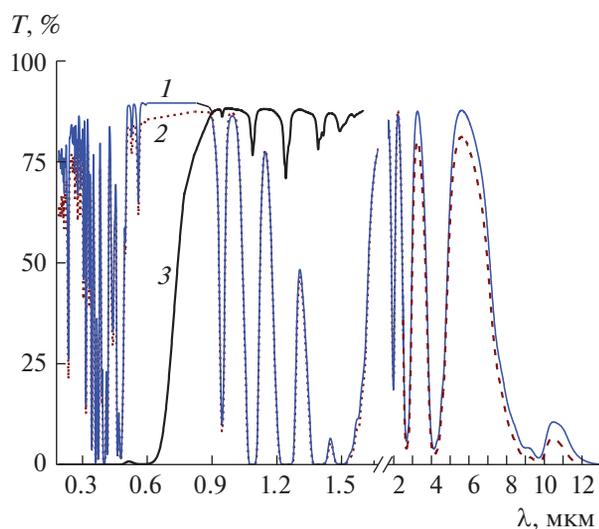


Рис. 5. Спектры пропускания кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ для $y = 0.13$ (1), 0.18 (2) и кристалла $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{F}_3$, выращенного в восстановительных условиях (3). Толщина образцов 2 мм.

сталла $\text{Sm}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$, выращенного в [25] методом Чохральского, существенно отличаются от настоящих, что указывает, по-видимому, на ошибку в определении его химического состава. Для сравнения приведены значения главных показателей преломления кристалла $\beta\text{-SmF}_3$ [26].

Спектры оптического пропускания кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ показаны на рис. 5. Кристаллы прозрачны в ИК-диапазоне до 13 мкм. В спектрах наблюдаются переходы из основного $^6H_{5/2}$ -состояния на расположенные выше мультиплеты $4f^6$ -конфигурации Sm^{3+} . Характерные для ионов Sm^{2+} полосы поглощения, связанные $4f^6-4f^5d^1$ -переходами, расположены в видимой и УФ-областях спектра [27]. Для сравнения на рис. 5 (кривая 3) приведен спектр пропускания кристалла $\text{La}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{F}_3$, выращенного в восстановительной атмосфере. В спектре этого кристалла наблюдается поглощение в области $\lambda < 0.7$ мкм, указывающее на наличие в нем доли восстановленных ионов Sm^{2+} , чего не наблюдается для изучаемых кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Таким образом, в окислительно-восстановительных условиях выращивания кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ из расплава в графитовых тиглях, реализуемых в проводимых экспериментах, значимого восстановления ионов Sm^{3+} до состояния (2+) не происходит.

Концентрационная зависимость фтор-ионной проводимости кристаллов тисонитовой фазы $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.02 \leq y \leq 0.25$) имеет монотонно убывающий характер (рис. 6). Максимальная проводимость $\sigma_{dc} = 1.6 \times 10^{-4}$ См/см обнаружена

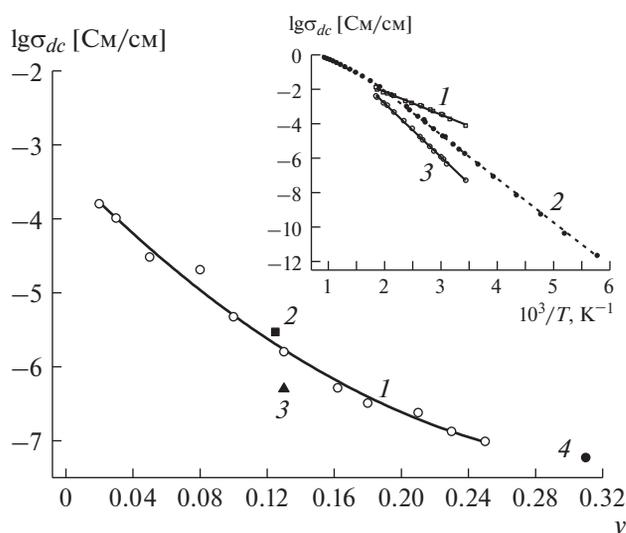


Рис. 6. Концентрационная зависимость ионной проводимости $\sigma_{dc}(y)$ для кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (1–3) и композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$ (4) при $T = 293$ К: 1, 4 – данная работа, 2 – [6], 3 – [28]. Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для кристаллов $\text{Sm}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ (1), $\text{Sm}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{F}_{2.875}$ [6] (2) и композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$ (3) показаны на вставке.

для состава кристалла $\text{Sm}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$. Его проводимость в ~ 3 раза ниже, чем у наиболее проводящего среди $R_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ кристалла $\text{Ce}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ [3, 5]. Проводимость эвтектического композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$ равна $\sigma_{dc} = 6 \times 10^{-8}$ См/см, что значительно (в 2.7×10^3 раз) ниже значения σ_{dc} кристалла $\text{Sm}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$. Для сравнения на рис. 6 приведены данные по проводимости кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.125$ [6] и 0.13 [28]).

Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ для кристалла $\text{Sm}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ и эвтектического композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$ в интервале температур 290–541 К показаны на вставке рис. 6 (кривые 1 и 3). Зависимости $\sigma_{dc}(T)$ обрабатывали по уравнению Френкеля–Аррениуса:

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель проводимости, ΔH_{σ} – энтальпия активации ионного транспорта, k – константа Больцмана, T – температура. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса составляют: $A = 3.5 \times 10^3$ См К/см, $\Delta H_{\sigma} = 0.30 \pm 0.03$ эВ для кристалла $\text{Sm}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ и $A = 2.7 \times 10^6$ См К/см, $\Delta H_{\sigma} = 0.65 \pm 0.02$ эВ для композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$.

Для сравнения на вставке рис. 6 (кривая 2) показана зависимость $\sigma_{dc}(T)$ для кристалла конгруэнтно плавящегося состава $\text{Sm}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{F}_{2.875}$, исследованная ранее [6] в широком интервале тем-

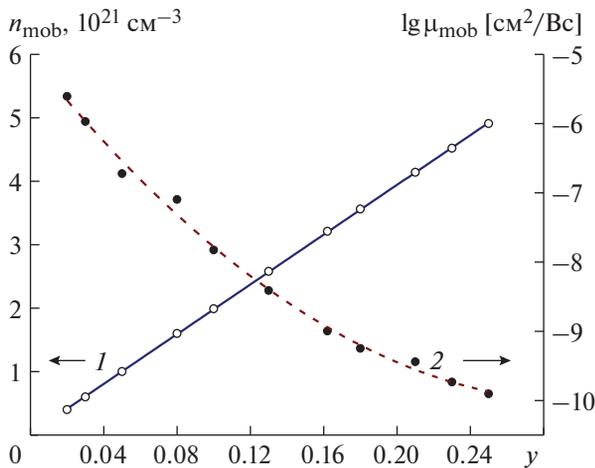
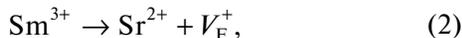


Рис. 7. Зависимости концентрации $n_{mob}(y)$ (1) и подвижности $\mu_{mob}(y)$ при $T = 293$ К (2) для кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ от содержания SrF_2 .

ператур 173–1073 К. В этом интервале σ_{dc} возрастают от 2×10^{-12} до 7×10^{-1} См/см (на 11 порядков). При 573 К зависимость $\sigma_{dc}(T)$ разделяется на два участка. Параметры уравнения Френкеля–Аррениуса составляют: $A = 9.1 \times 10^5$ См К/см, $\Delta H_\sigma = 0.53 \pm 0.01$ эВ при 173–573 К и $A = 5.6 \times 10^4$ См К/см, $\Delta H_\sigma = 0.39 \pm 0.02$ эВ при 573–1073 К.

Результаты исследования тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba$) методом F^{19} ЯМР [29–31] указывают на то, что ионный перенос в них происходит в анионной подрешетке. Механизм ионной проводимости в кристаллах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ связан с миграцией фторных вакансий V_F^+ , кластеры дефектов не обнаружены [2–6, 28, 32–34].

Гетеровалентные замещения в катионной подрешетке $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ обуславливают появление в анионной подрешетке подвижных вакансий фтора:



где V_F^+ – ионный носитель заряда. Ионный транспорт в кристаллах $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ определяется характеристиками подвижных V_F^+ :

$$\sigma_{dc} = qn_{mob}\mu_{mob}, \quad (3)$$

где q , n_{mob} и μ_{mob} – заряд, концентрация и подвижность вакансий V_F^+ . Концентрация носителей заряда в ионных проводниках $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ не зависит от температуры и определяется механизмом образования “примесных” вакансий (2). С учетом структурных данных рассчитана концентрация носителей:

$$n_{mob} = 2Zy/(\sqrt{3}a^2c), \quad (4)$$

и далее из (3) и (4) вычислена их подвижность μ_{mob} .

Рассчитанные значения n_{mob} и μ_{mob} для кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ приведены на рис. 7. Концентрация носителей заряда при $T = 293$ К для наиболее проводящего кристалла $Sm_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ составляет $n_{mob} = 4.0 \times 10^{20}$ см⁻³ при подвижности $\mu_{mob} = 2.5 \times 10^{-6}$ см²/Вс. С ростом содержания SrF_2 поведение зависимостей $n_{mob}(y)$ и $\mu_{mob}(y)$ разнонаправлено. С увеличением y от 0.02 до 0.25 значения n_{mob} возрастают в 12 раз, в то время как значения μ_{mob} падают в 2×10^4 раз. Снижение величины σ_{dc} кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ в интервале изученных составов $0.02 \leq y \leq 0.25$ вызвано уменьшением подвижности носителей заряда вследствие ионных взаимодействий между ними.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые из расплава методом Бриджмена получена серия кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0 < y \leq 0.31$). Показано, что полиморфное $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение в SmF_3 не позволяет получить объемные образцы тисонитовой фазы $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (тип LaF_3) для составов $y < 0.02$. В реализованных условиях выращивания кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ из расплава в графитовом тигле во фторирующей атмосфере (CF_4) не происходит существенного восстановления ионов Sm^{3+} до состояния Sm^{2+} .

Низкотемпературная тисонитовая фаза α - l - $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$) образуется для кристаллов $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ с $0.005 \leq y \leq 0.08$. Начиная с содержания $y > 0.08$ рентгенографически наблюдается стабилизация высокотемпературной тисонитовой фазы α - h - $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$). Образец с $y = 0.31$ является двухфазным эвтектическим композитом, состоящим из смеси нестехиометрических фаз с насыщенными при эвтектической температуре составами для флюоритовой ($Sr_{1-x}Sm_xF_{2+x}$) и тисонитовой ($Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$) структур.

Установлено, что концентрационный переход в тисонитовых модификациях α - l - $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y} \leftrightarrow \alpha$ - h - $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ при $y = 0.08$ – 0.1 не проявляется на концентрационных зависимостях плотности $\rho(y)$, показателя преломления $n_D(y)$ и проводимости $\sigma_{dc}(y)$. Для нестехиометрической тисонитовой фазы $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0.03 \leq y \leq 0.25$) значения плотности $\rho(y)$ и показателя преломления $n_D(y)$ монотонно уменьшаются в диапазоне составов $0.03 \leq y \leq 0.25$.

Исследована концентрационная зависимость ионной проводимости кристаллов нестехиометрической фазы $Sm_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ в интервале составов $0.02 \leq y \leq 0.25$ и композита $69SmF_2 \times 31SrF_2$.

Проводимость при комнатной температуре эвтектического композита $69\text{SmF}_2 \times 31\text{SrF}_2$ равна $\sigma_{dc} = 6 \times 10^{-8}$ См/см, а для наиболее проводящего кристалла твердого раствора состава $\text{Sm}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$ ($y = 0.02$) $\sigma_{dc} = 1.6 \times 10^{-4}$ См/см.

В рамках модели прыжковой проводимости для кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ рассчитаны концентрация и подвижность носителей заряда (вакансий фтора), которые составляют $n_{mob} = 4.0 \times 10^{20}$ см⁻³ и $\mu_{mob} = 2.5 \times 10^{-6}$ см²/Вс ($T = 293$ К) для кристалла $\text{Sm}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{F}_{2.98}$. Антибатное поведение зависимостей $n_{mob}(y)$ и $\mu_{mob}(y)$ определяет снижение величины σ_{dc} кристаллов $\text{Sm}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с ростом содержания y .

Авторы выражают благодарность Н.А. Ивановской, Б.В. Набатову и Т.Б. Косовой за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-03-00707, 17-00-00118) в части выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части исследования характеристик кристаллов с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirhenbaum A.D., Cahill J.A. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1960. V. 14. № 1–2. P. 148.
2. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
3. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
4. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 889.
5. Соболев Б.П., Сорокин Н.И. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891.
6. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
7. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. P. 145.
8. Rotereau K., Daniely Ph., Desert A., Gesland J.Y. // J. Phys. Cond. Matter. 1998. V. 10. № 6. P. 1431.
9. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
10. Потанин А.А. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58.
11. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
12. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. // J. Phys. Chem. 2013. V. 117. P. 4943.
13. Gschwind F., Rodriguez-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
14. Dieudonne B., Chable J., Mauvy F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 25170.
15. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
16. Соболев Б.П., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 129.
17. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 708.
18. Roos A., Aalders A.F., Schoonman J. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 571.
19. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
20. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
21. Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 1. С. 95.
22. Болотина Н.Б., Черная Т.С., Калюканов А.И. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 391.
23. Хрыкина О.Н., Сорокин Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 559.
24. Бацанова Л.Р. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 6. С. 945.
25. Ананьева Г.В., Баранова Е.Н., Заржицкая М.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 68.
26. Staritzky E., Asprey L B. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 5. P. 855.
27. Раджабов Е.А., Козловский В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 275.
28. Мурин И.В., Глузов О.В., Подколзина И.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 2. С. 300.
29. Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 135.
30. Aalders A.F., Polman A., Arts A.F.M., de Wijn H.W. // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10. P. 539.
31. Denecke M.A., Gunser W., Privalov A.V., Murin I.V. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 327.
32. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 2. P. 280.
33. Мурин И.В., Глузов О.В., Амелин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
34. Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191.