

УДК 546.161; 546.654+546.655; 548.55, 544.6.018.47-039.6; 535.323; 539.53

ВЫРАЩИВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ ФЛЮОРИТОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La, Ce}$)

© 2019 г. Д. Н. Каримов^{1,*}, И. И. Бучинская¹, Н. И. Сорокин¹, Т. М. Глушкова², С. П. Чернов²,
П. А. Попов³

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

* E-mail: dnkarimov@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 24.04.2019 г.

Конгруэнтно плавящиеся кристаллы $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ флюоритовых твердых растворов в системах $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La, Ce}$) выращены из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере. Проведены исследования их оптических, механических, электро- и теплофизических характеристик. Кристаллы прозрачны в широком спектральном диапазоне, их показатели преломления равны $n_D = 1.468$ ($R = \text{La}$) и 1.479 ($R = \text{Ce}$), по величинам микротвердости ($H_V \sim 5.0$ ГПа) и ионной проводимости ($\sigma \sim 3 \times 10^{-3}$ См/см при 823 К) они существенно превышают параметры кристаллов CaF_2 и SrF_2 . Изученные материалы являются перспективными изоморфно-емкими кристаллическими матрицами для применения в фотонике и ионике твердого тела.

DOI: 10.1134/S0023476119050102

ВВЕДЕНИЕ

В материаловедении одним из путей поиска новых материалов является усложнение химического состава кристаллов при сохранении их структурного типа, т.е. переход к изоструктурному твердому раствору, ряд физических характеристик которого варьируется в широком диапазоне. Это позволяет эффективно управлять его физико-химическими свойствами и расширяет круг перспективных кристаллических материалов.

Нестехиометрические фазы флюоритовой структуры образуются в большинстве двойных систем практически значимых неорганических фторидов $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$; R – редкоземельные элементы – РЗЭ), тройных систем с обширными областями флюоритовых твердых растворов $(M_{1-y}M'_y)_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($M, M' = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$) прогнозируется на порядок больше [1].

Получение материалов в виде монокристаллов при увеличении количества компонентов в составе часто осложняется инконгруэнтным характером плавления и, как следствие, образованием характерной неоднородности, связанной с нарушением устойчивости фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения

(ячеистой субструктуры). Однородность химического состава кристаллов многокомпонентных твердых растворов определяет объемную однородность их свойств, что является одним из условий получения материалов высокого оптического качества для их практического использования в различных областях [1–4] и достигается в точках, отвечающих конгруэнтному плавлению, где коэффициенты распределения компонентов равны единице. Это точки температурных максимумов и минимумов на фазовых диаграммах двойных систем и, дополнительно к ним, седловинные (переходные) точки на фазовых диаграммах тройных систем. В частности, составы флюоритовых твердых растворов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ отвечают седловинным точкам на поверхности ликвидуса в тройных системах $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La, Ce}$) [4, 5]. Для изучения перспектив практического использования трехкомпонентных конгруэнтно плавящихся твердых растворов $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{La, Ce}$) в качестве оптических материалов необходимы сведения об их основных физических свойствах, зависимость которых от состава в общем виде не является аддитивной функцией и их априорные оценки не всегда надежны.

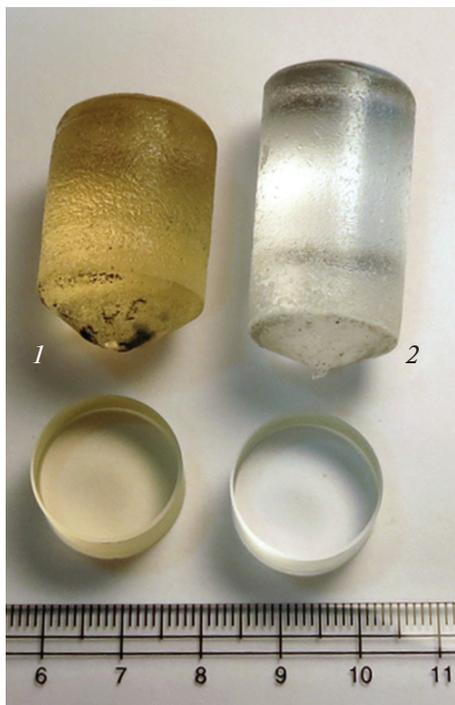


Рис. 1. Кристаллы состава $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, выращенные направленной кристаллизацией в условиях окислительной атмосферы (1) и со специальной термической обработкой в инертной атмосфере (2).

Кристаллы составов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ были получены ранее [5, 6], но их физические свойства (за исключением ионной проводимости) практически не исследовались.

Целью настоящей работы является выращивание кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, изучение их свойств и сравнение полученных характеристик трехкомпонентных кристаллов со свойствами кристаллов простых фторидов CaF_2 и SrF_2 и двухкомпонентных $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; R = \text{La}, \text{Ce}$).

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы составов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ имеют температуры плавления $T = 1655 \pm 10 \text{ K}$ [5] и $1663 \pm 10 \text{ K}$ [6] соответственно, что ниже температур плавления CaF_2 и SrF_2 [7].

Кристаллизация осуществлялась методом Бриджмена в графитовом тепловом узле в многоячейстых графитовых тиглях. В качестве исходных реактивов использовали CaF_2 в виде боя оптических кристаллов марки ФК-И, порошки SrF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich), LaF_3 и CeF_3 (чистота 99.99 мас. %, LANHIT). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные

порошки предварительно прокачивали в вакууме и переплавляли во фторирующей атмосфере. В качестве фторирующего агента использовали CF_4 . Температурный градиент в ростовой зоне составлял $\sim 75 \text{ K/см}$, скорость вывода тигля — 5 мм/ч .

При выращивании фторидных кристаллов, содержащих Ce^{3+} , в описанных окислительных условиях (использование газообразных фторирующих агентов) наблюдается их окрашивание в желто-коричневые оттенки, что связано с образованием центров окраски из-за частичного окисления ионов Ce^{3+} и приводит к дополнительному поглощению в коротковолновой части видимого диапазона спектра, что существенно снижает оптическое качество кристаллов [8].

Для устранения окрашивания и повышения прозрачности была применена специальная термическая обработка кристаллов в инертной среде непосредственно после кристаллизации [9]. Их охлаждение вели до $T \sim 850\text{--}900 \text{ K}$, затем ростовую камеру вакуумировали для удаления фторирующих агентов, которые влияют на окисление ионов Ce^{3+} , и заполняли инертным газом (He). Кристаллы отжигали в течение 5 ч при указанной температуре, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью $\sim 50 \text{ K/ч}$. Потери на испарение в процессе выращивания не превышали 1 мас. %.

В результате получены бесцветные кристаллы диаметром до 25 мм и длиной до 60 мм. Внешний вид кристаллов $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, выращенных в стандартных условиях без удаления фторирующей атмосферы (образец 1) и со специальной термической обработкой (образец 2), показан на рис. 1.

Для сравнительных исследований по описанной выше методике были выращены: номинально чистые кристаллы CaF_2 и SrF_2 ; кристаллы CaF_2 и $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$ (состав, отвечающий температурному минимуму в системе $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$), легированные ионами Ce^{3+} (содержание 0.05 моль. % по шихте); кристаллы двухкомпонентных твердых растворов $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; R = \text{La}, \text{Ce}$) с близким содержанием РЗЭ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Образцы для исследований толщиной $h = 1\text{--}10 \text{ мм}$ вырезали из центральных участков кристаллов и полировали (рис. 1).

Уточнить состав кристаллов флюоритового твердого раствора в системе $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--LaF}_3$ позволяет относительно простой неразрушающий метод, требующий нахождения параметра решетки a и молекулярной рефракции R . В [6] были найдены их зависимости от содержания

Таблица 1. Некоторые физические параметры исследуемых кристаллов

Параметр	Ca _{0.77} Sr _{0.07} La _{0.16} F _{2.16}	Ca _{0.7} Sr _{0.11} Ce _{0.19} F _{2.19}
n_D	1.468(1)	1.479(1)
A	1.135	1.163
λ_0 , мкм	0.073	0.079
a , Å	5.5715(2)	5.5936(3)
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	3.8514	4.0207
$\rho_{\text{эксп}}^*$, г/см ³	3.841(5)	3.971(5)
R	7.2419	7.4744
H_V ($P = 20$ Г), ГПа	5.34 ± 0.35	5.41 ± 0.26
σ ($T = 823$ К), См/см	2.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}
ΔH , эВ	0.90	0.93
k ($T = 300$ К), Вт/(м К)	2.16 ± 0.13	2.37 ± 0.14

* Измерено методом гидростатического взвешивания.

компонентов (x, y) для флюоритового твердого раствора $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$:

$$\begin{cases} R = 6.391 + 1.305y + 5.299x. \\ a = 5.4626 + 0.3374y + 0.5970x - \\ - 0.1340x^2 - 0.0469xy - 0.1813x^2y. \end{cases} \quad (1)$$

Для нахождения молекулярной рефракции R достаточно измерить показатель преломления n_D и определить параметр решетки кристалла.

Рентгенофазовый анализ выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Расчет параметров элементарной ячейки в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы Jana2006.

Выращенные кристаллы принадлежат к структурному типу флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметры решетки a (таблица 1) незначительно менялись по их длине, что указывает на высокую степень однородности распределения компонентов в кристаллах и подтверждает их конгруэнтный (или близкий к нему) характер плавления.

Показатель преломления n_D и его дисперсию $n(\lambda)$ в видимой области спектра для кристаллов измеряли при помощи рефрактометра Пульфриха. Источниками света служили ртутная ($\lambda = 0.436$ и 0.546 мкм) и натриевая ($\lambda = 0.589$ мкм) лампы. Погрешность измерения $\Delta n \leq \pm 10^{-3}$. Математическую обработку полученных данных проводили по одночленной формуле Зельмеера:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (2)$$

где λ_0 — характеристическая длина волны, A — множитель, связанный с количеством и силой осцилляторов.

Дисперсионные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ для $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ представлены на рис. 2 (кривые 4, 6). Рассчитанные по формуле (2) значения коэффициентов A и λ_0 для показателей преломления n_D исследуемых кристаллов приведены в таблице.

На рис. 2 для сравнения представлены зависимости $n(\lambda)$ кристаллов SrF_2 , BaF_2 , $\text{Ca}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{F}_{2.15}$, $\text{Sr}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ [10–12]. Значения показателей преломления трехкомпонентных кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ существенно выше, чем для однокомпонентных MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) и двухкомпонентных $\text{M}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с близким содержанием x . Значения $n(\lambda)$ кристаллов $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ превышают значения показателей преломления для BaF_2 .

Молекулярную рефракцию вычисляли по формуле Лоренца–Лоренца:

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (3)$$

где n_D — показатель преломления, M — молекулярная масса, ρ — рентгеновская плотность, которую можно выразить как

$$\rho = ZM/Na^3, \quad (4)$$

где $Z = 4$ — число формульных единиц в элементарной ячейке твердого раствора, N — число Авогадро.

Рассчитанные значения плотности и рефракции приведены в таблице. Подставив их в систему уравнений (1), выявили, что состав кристалла от-

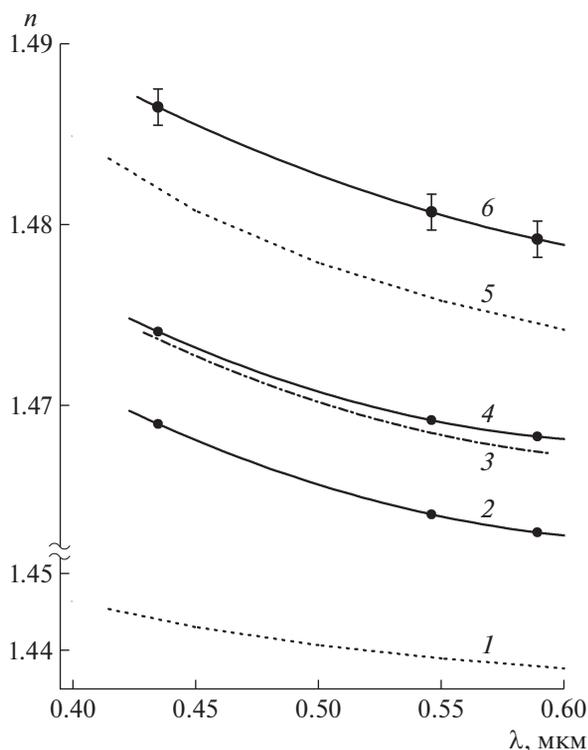


Рис. 2. Дисперсия показателей преломления кристаллов: SrF_2 [10] (1), $\text{Ca}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ (2), $\text{Sr}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ [11] (3), $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ (4), BaF_2 [12] (5), $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (6).

вечает формуле $\text{Ca}_{0.775}\text{Sr}_{0.075}\text{La}_{0.150}\text{F}_{2.150}$. Рассчитанная разница в содержании исходных компонентов по шихте и в выращенном кристалле не превышает 1 мол. % ($\Delta(x, y) < 0.01$). Отклонения рассчитанного состава кристаллов, вероятно, связаны с испарением расплава в процессе его кристаллизации и погрешностью методики расчета.

Однако выросшие кристаллы были визуально однородны (рис. 1) и не имели изменений показателя преломления при исследовании методом поляризационной микроскопии на уровне $\Delta n < 10^{-4}$. Это свидетельствует о том, что в тройной системе $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--LaF}_3$ в окрестности седловинной точки наблюдается довольно обширная область безъячейистой кристаллизации аналогично системе $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--NdF}_3$ [13]. В целом это облегчает выращивание $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ из расплава, поскольку небольшие погрешности в составе шихты не будут заметно влиять на свойства полученного кристалла. Приведенный расчет показывает возможность применения данной методики для экспрессной оценки химического состава выращиваемых многокомпонентных кристаллов.

Спектры пропускания исследуемых кристаллов регистрировали при комнатной температуре с по-

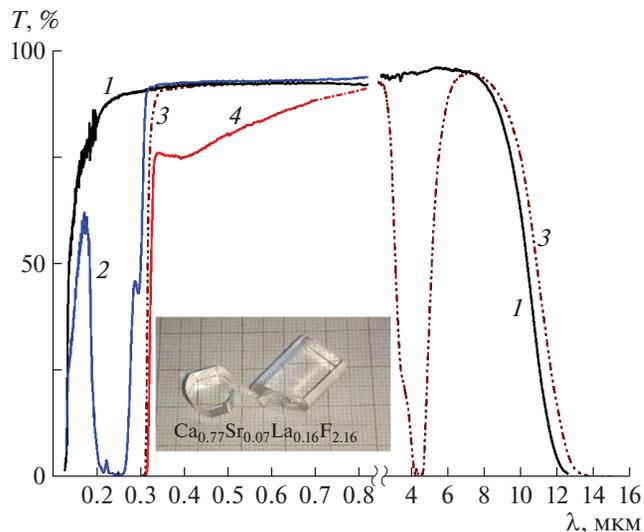


Рис. 3. Спектры пропускания кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, чистых (1) и легированных ионами Ce^{3+} (2), и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, бесцветных (3) и имеющих коричневую окраску (4). Толщина образцов 1 мм. Вставка: внешний вид оптических элементов, изготовленных из изучаемых кристаллов.

мощью вакуумного монохроматора ВМР-2 в диапазоне длин волн $\lambda = 0.12\text{--}0.21$ мкм, спектрофотометра Agilent Cary 300 ($\lambda = 0.20\text{--}0.90$ мкм) и фурье-спектрометра АФ-1 ($\lambda = 1.50\text{--}16$ мкм).

Коротковолновая граница пропускания кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ приходится на 0.132 мкм (рис. 3, кривая 1). Дополнительных полос, связанных с присутствием неконтролируемых примесей, в спектре пропускания не выявлено. Край пропускания флюоритовых кристаллов в области вакуумного ультрафиолета с учетом данных [7] смещается в длинноволновую сторону по ряду



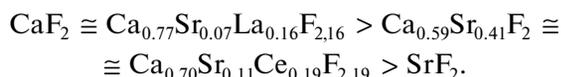
Изученные кристаллы $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ оказываются прозрачнее кристаллов SrF_2 в коротковолновом диапазоне спектра.

Наблюдаемые полосы поглощения ионов Ce^{3+} в слабелегированной матрице $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, определяемые $4f\text{--}5d$ -переходами в этом ионе, показаны на рис. 3 (кривая 2). Коротковолновая граница пропускания кристалла $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ обусловлена электронными переходами в нижайшее состояние $4f\text{--}5d$ -конфигурации ионов Ce^{3+} . Край собственного пропускания этих кристаллов приходится на 0.312 мкм (рис. 3, кривая 3). Для сравнения приведен спектр пропускания окрашенного кристалла $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, полученного в окислительных ростовых условиях (кри-

вая 4), который характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом при 0.4 мкм.

Край ИК-пропускания кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ составляет порядка 10.5 мкм (по уровню $T = 50\%$), кристаллы $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ являются более прозрачными. Кристаллы $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ в отличие от кристаллов на основе La имеют широкую полосу поглощения в области 3–5 мкм (рис. 3, кривая 3), связанную с $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ -переходом в основной 4f-конфигурации иона Ce^{3+} , что может быть использовано для селективной фильтрации излучения в этом диапазоне.

Край ИК-пропускания изоструктурных флюоритовых кристаллов с учетом данных [7] смещается в длинноволновую сторону по ряду



Изученные трехкомпонентные кристаллы по прозрачности в ИК-диапазоне занимают промежуточное между кристаллами CaF_2 и SrF_2 положение.

Спектры люминесценции кристаллов, легированных Ce^{3+} , регистрировали с помощью спектрографа Oriel MS257 в диапазоне $\lambda = 0.25\text{--}0.45$ мкм при комнатной температуре. Источником возбуждения служила ксеноновая лампа (Spectral Luminator 69050, Newport Oriel Inc., USA) с первичным монохроматором.

Полученные спектры люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и CaF_2 , легированных ионами Ce^{3+} (0.05 мол. %), $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, $\text{Ca}_{0.81}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, приведены на рис. 4. Дублетный характер наблюдаемых полос люминесценции кристаллов связан с переходом с нижнего уровня возбужденного 5d-состояния на основной расширенный 4f-уровень иона Ce^{3+} .

Усложнение химического состава приводит к значительному уширению полосы люминесценции (полуширина 3900 см^{-1}) и ее сдвигу в коротковолновую сторону в случае кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ (кривая 1). Для кристаллов $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (кривая 2) наблюдается общий спад интенсивности люминесценции и ее перераспределение между линиями дублетной полосы в пользу длинноволновой компоненты. Результат спектроскопического исследования Ce^{3+} -содержащих трехкомпонентных кристаллов показывает их перспективность для использования в качестве широкополосных люминофоров в ближнем УФ-диапазоне спектра.

Ионную проводимость σ трехкомпонентных фторидных матриц измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla VM-507 при частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме ~ 1 Па в интерва-

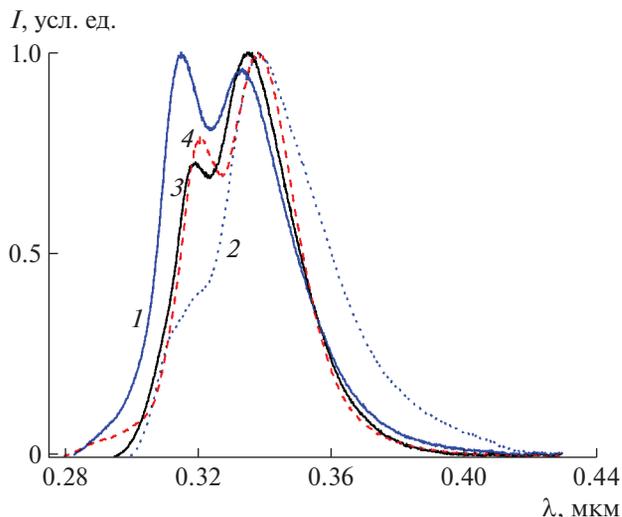


Рис. 4. Нормированные на максимум спектры люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.1595}\text{Ce}_{0.0005}\text{F}_{2.16}$ (1), $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (2), $\text{Ca}_{0.9995}\text{Ce}_{0.0005}\text{F}_{2.0005}$ [7] (3), $\text{Ca}_{0.81}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (4). Длина волны возбуждения люминесценции $\lambda = 0.248$ мкм.

ле $T = 450\text{--}823$ К. Погрешность определения σ равна 5%. Некоторые результаты электрофизических измерений кристаллов $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ приведены в [14].

Характеристики ионной проводимости (величина проводимости σ и энтальпия активации ионного транспорта ΔH) кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$, $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ даны в таблице. Ионная проводимость этих трехкомпонентных кристаллов твердых растворов с неоднородной поликатионной (Ca^{2+} , Sr^{2+} , R^{3+}) подрешеткой, образованной вследствие изо- и гетеро-валентных замещений в структурном типе флюорита, практически одинакова и достигает $\sigma \sim 3 \times 10^{-3}$ См/см (при $T = 823$ К), что в $\sim 10^2$ раз выше электропроводности изовалентного флюоритового твердого раствора $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$ [14].

Высокие ион-проводящие свойства изучаемых кристаллов обусловлены их фторной нестехиометрией (x) и появлением подвижных (примесных по механизму образования) ионов фтора. Ионный транспорт в двухкомпонентных твердых растворах на основе флюоритовых матриц CaF_2 и SrF_2 изучен всесторонне [15–17]. В кристаллах $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ доминирующими среди двухзарядных катионов являются ионы Ca^{2+} , поэтому их ион-проводящие свойства ближе к электропроводности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (с одинаковой степенью отклонения от стехиометрии), чем кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Полученные кондуктометрические данные свидетельствуют о сохранении механизма фтор-ион-

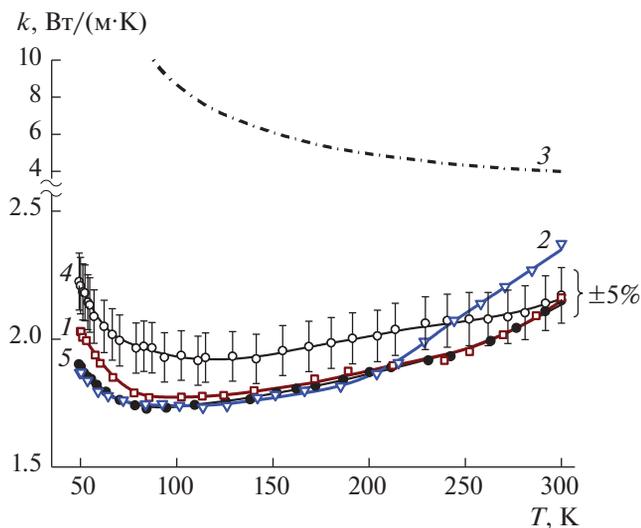


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ (1), $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (2), $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$ (3), $\text{Ca}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ (4), $\text{Ca}_{0.81}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (5).

ного транспорта при усложнении состава флюоритовых твердых растворов. Конгруэнтно плавящиеся кристаллы $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ могут быть рекомендованы в качестве фторпроводящих твердых электролитов для высокотемпературных термодинамических исследований [18].

Измерение теплопроводности $k(T)$ кристаллов проводили в интервале $T = 50\text{--}300$ К абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [19]. Образцы представляли собой неориентированные параллелепипеды размером $6 \times 6 \times 20$ мм³. Значения коэффициента теплопроводности k рассчитывали из уравнения Фурье:

$$Q/t = -k(dT/dl)S, \quad (5)$$

где Q/t – тепловой поток, dT/dl – градиент температуры, S – площадь поперечного сечения кристалла. Погрешность определения величины k не превышала 5%.

Зависимости $k(T)$ изучаемых кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, двухкомпонентных кристаллов $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$ [20], $\text{Ca}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.81}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ представлены на рис. 5.

Видно, что значения теплопроводности двойных и тройных твердых растворов, содержащих близкие количества ионов РЗЭ, мало различаются. Это указывает на доминирующий вклад в теплопроводность изученных кристаллов именно редкоземельной составляющей. Снижение теп-

лопроводности трехкомпонентных кристаллов по сравнению с CaF_2 и изовалентным твердым раствором $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$ (кривая 3) связано с рассеянием фононов на кластерах дефектов, содержащих РЗЭ (которые являются более эффективными рассеивающими центрами фононов, чем изолированные точечные дефекты). В области самых низких исследованных температур на всех графиках $k(T)$ наблюдается явный выход на максимум, однозначно свидетельствующий о наличии в материале дальнего порядка.

С другой стороны, наблюдаемое при $T > 110$ К стеклоподобное температурное поведение теплопроводности (монотонное возрастание $k(T)$ с температурой) кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ является характерной особенностью гетеровалентных флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$; $R = \text{РЗЭ}$) при $x > 0.1$. Возрастание теплопроводности связано с антибатным характером изменения следующих температурных зависимостей: уменьшением средней длины свободного пробега фононов и продолжающимся значительным увеличением теплоемкости кристаллов.

Стеклоподобное поведение $k(T)$ и высокая фтор-ионная проводимость кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ (как и кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$) связаны со структурными изменениями вследствие гетеровалентного изоморфизма, приводящими к процессам кластерообразования дефектов. Структурные кластеры, встраиваясь в пространственную решетку флюорита, практически не изменяют мотив плотнейшей кубической упаковки катионов, в то время как анионная (фторная) подрешетка претерпевает сильные локальные структурные изменения. Высокая изоморфная емкость флюоритовых матриц MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$ и др.) при получении твердых растворов позволяет в широких пределах изменять состав кристаллов (это свойство сближает их со стеклами) и модифицировать их физические характеристики под конкретные практические задачи.

Твердость кристаллов H_V исследовали при комнатной температуре методом микроиндентирования на микротвердомере ПМТ-3 с пирамидой Виккерса в качестве индентора. Значения микротвердости рассчитывали по формуле

$$H_V [\text{кгс}/\text{мм}^2] = 1.854P/d^2, \quad (6)$$

где P – нагрузка на индентор, г; d – диаметр диагонали отпечатка индентора, мм. Измерения проводили при $P = 20$ г и времени выдержки индентора 10 с. Погрешность измерения H_V не превышала 6%. Отметим, что спайность в трехкомпонентных кристаллах в сравнении с чистыми MF_2 заметно ухудшается за счет гетеровалентных замещений и сохраняет преимущественное направление [111]

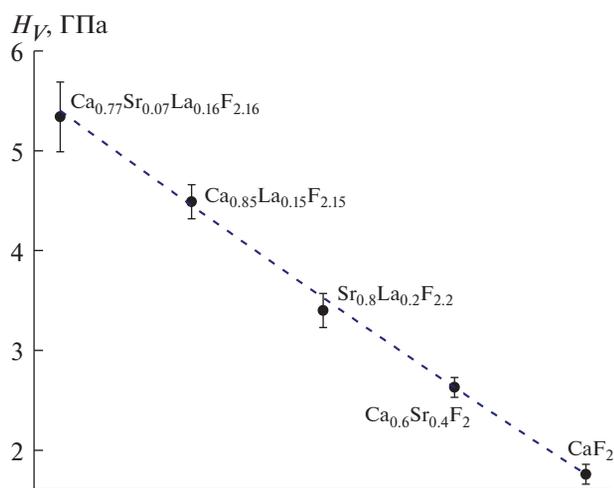


Рис. 6. Зависимость величины твердости изоструктурных флюоритовых кристаллов от их химического состава.

(рис. 3, вставка). Полученные значения H_V исследованных трехкомпонентных кристаллов приведены в таблице.

На рис. 6 показана практически линейная зависимость величины H_V от качественного состава ряда кристаллов со структурой флюорита. Величины H_V кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ максимальны среди всех изученных гетеровалянтных твердых растворов и превышают твердость кристаллов CaF_2 практически в 2.5 раза. В общем виде твердость флюоритовых твердых растворов увеличивается по ряду $\text{CaF}_2 < < \text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ [21] < $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ [22] < $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ < $(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ для одинаковых R и близких по значению x .

Наблюдаемое упрочнение кристаллов связано с существенными микроискажениями кристаллической решетки, возникающими при гетеровалянтном замещении катионов M^{2+} на R^{3+} . Поликатионные замещения и переход от двухкомпонентных $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ к трехкомпонентным твердым растворам приводят в данном случае к дополнительному положительному эффекту. Изученные трехкомпонентные кристаллы можно отнести к группе твердых материалов с высокой склонностью к хрупкому разрушению.

ВЫВОДЫ

Кристаллы $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$, составы которых соответствуют седловинным точкам на поверхности плавкости флюоритовых твердых растворов, представляют несомненный интерес как перспективные многофункциональные фторидные материалы. Твердость и показатели преломления кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ значительно

превосходят аналогичные характеристики простых фторидов CaF_2 и SrF_2 , а также двухкомпонентных кристаллов $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; R = \text{La}, \text{Ce}$) с близким содержанием РЗЭ.

Кристалл $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ может служить изоморфноемкой матрицей для введения примесей активных ионов РЗЭ. Состав $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ может быть интересен как поглощающий фильтр для диапазона длин волн $\lambda = 3-5$ мкм. Наблюдаемая широкополосная УФ-люминесценция изученных Ce^{3+} -содержащих кристаллов дает возможность использовать их в качестве коротковолновых люминофоров.

Величина ионной проводимости кристаллов $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{R}_y\text{F}_{2+y}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}$) достигает $\sigma = 3 \times 10^{-3}$ См/см (при 823 К), что в 100 раз выше σ изовалентного твердого раствора $\text{Ca}_{0.59}\text{Sr}_{0.41}\text{F}_2$. Они могут быть рекомендованы в качестве фторпроводящих твердых электролитов для термодинамических исследований.

Температурное поведение теплопроводности кристаллов $\text{Ca}_{0.77}\text{Sr}_{0.07}\text{La}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ и $\text{Ca}_{0.70}\text{Sr}_{0.11}\text{Ce}_{0.19}\text{F}_{2.19}$ носит гибридный характер, свойственный как кристаллическим, так и стеклообразным материалам.

Авторы выражают благодарность А.В. Кривандину, О.М. Кугаенко, О.Н. Ильиной и Н.А. Ивановской за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-20064 мк, 19-02-00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН и Брянского государственного университета им. акад. И.Г. Петровского (№ 3.8326.2017/8.9) в части исследования физических свойств кристаллов с использованием оборудования Центров коллективного пользования Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН и Брянского государственного университета им. акад. И.Г. Петровского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides, Part I. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. 520 p.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain. 2001. 460 p.

3. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
4. *Федоров П.П., Бучинская И.И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1.
5. *Стасюк В.А., Бучинская И.И., Федоров П.П., Арбекина В.В.* // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 8. С. 1372.
6. *Стасюк В.А.* // Изучение седловинных точек на поверхности ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1998. 147 с.
7. *Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.
8. *Каримов Д.Н., Ивановская Н.А., Самсонова Н.В. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 744.
9. *Каримов Д.Н., Киреев В.В., Соболев Б.П., Ивановская Н.А.* // Патент на изобретение RU 2659274, приоритет от 29.06.2018.
10. *Li H.H.* // J. Phys. Chem. Data. 1980. V. 9. № 1. P. 161.
11. *Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
12. *Malison I.N.* // J. Opt. Soc. Am. 1964. V. 54. № 5. P. 628.
13. *Федоров П.П., Стасюк В.А., Ивановская Н.А. и др.* // Докл. РАН. 1999. Т. 369. С. 217.
14. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 297.
15. *Сорокин Н.И.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 7. С. 828.
16. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 891.
17. *Сорокин Н.И., Голубев А.М., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 275.
18. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.* // Патент на изобретение RU 2639882, приоритет от 22.11.2016.
19. *Rorov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al.* // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233.
20. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116.
21. *Марычев М.О., Чупрунов Е.В., Кривандина Е.А. и др.* // Вестн. Нижегород. ун-та. Сер. ФТТ. 2001. Вып. 1(4). С. 111.
22. *Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.