

УДК 546.161; 546.656+546.657; 548.55; 54-165.2

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА В СИСТЕМАХ PbF_2-RF_3 ($R = Pr, Nd$)

© 2020 г. И. И. Бучинская^{1,*}, Н. А. Архарова¹, А. Г. Иванова¹, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 07.05.2019 г.

После доработки 28.06.2019 г.

Принята к публикации 28.06.2019 г.

Кристаллы твердых растворов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ тисонитовой структуры (пр. гр. $P\bar{3}c1$) с $R = Pr$ ($0 \leq y \leq 0.09$) и Nd ($0 \leq y \leq 0.10$) впервые получены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере с использованием тигля специальной конструкции, позволяющего удерживать избыточное давление. На основе экспериментальных данных рассчитаны концентрационные зависимости параметров решетки твердых растворов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$).

DOI: 10.31857/S0023476120010063

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические флюоритовые $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и тисонитовые $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$) фазы образуются в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – редкоземельные элементы). Они интересны большой изоморфной емкостью (возможность введения в кристаллы высоких концентраций структурных дефектов путем изоморфных замещений катионов). Способы получения и свойства флюоритовых нестехиометрических фаз изучены детально, в то время как кристаллические тисонитовые фазы изучены значительно меньше [1–6].

Фторидные нестехиометрические тисонитовые кристаллы представляют интерес как оптические материалы [2], сцинтилляторы, фторионные твердые электролиты [1, 6–12]. В [1–5, 13] приведены сведения о получении и исследовании тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $M = Ca, Sr, Ba, Cd$. Основным способом их получения является кристаллизация из расплава [2, с. 210–215]. Большинство из этих фаз имеет температурный максимум на кривых плавкости, а это означает конгруэнтный характер плавления и возможность выращивания из расплава однородных по составу кристаллов. Фаза $La_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ получена механохимическим синтезом [14].

Фазы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ образуются в системах с $R = La-Nd, Y$. Однако в литературе отсутствуют сведения об их целенаправленном получении в виде объемных кристаллов. В [4] было обнаружено, что при использовании PbF_2 в качестве фто-

рирующего агента расплавов $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ в этих кристаллах остается до 0.03(1) мас. % свинца независимо от его содержания в исходной шихте. В [15] получена фаза $Ce_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ путем твердофазного синтеза в золотых ампулах с промежуточным перетиранием и выявлено, что $y = 0.04(1)$ при 1073 К.

В [7] отмечен максимум ионной проводимости тисонитовых фаз $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = La, Pr, Nd$), также высокой ионной проводимостью обладают PbF_2 и материалы на его основе. Для изучения фундаментальных характеристик ионного транспорта представляют интерес объемные кристаллы. Добавление PbF_2 в твердые растворы позволяет варьировать физические свойства материала – увеличивать его плотность, показатель преломления и влиять на радиационные характеристики.

Поэтому цель настоящей работы – получение кристаллических тисонитовых фаз $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$). Составы с $R = La$ были исключены из эксперимента из-за слишком большой разницы ($\Delta T \sim 667$ К) в температурах плавления компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение кристаллов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ из расплава затруднено большой разницей в температурах плавления RF_3 ($T_{пл}(LaF_3) = 1766$ К) и PbF_2 ($T_{пл} = 1099 \pm 5$ К) и высокой летучестью последнего. Для кристаллизационных экспериментов были выбраны составы $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$), так как разница в температурах плавления компо-

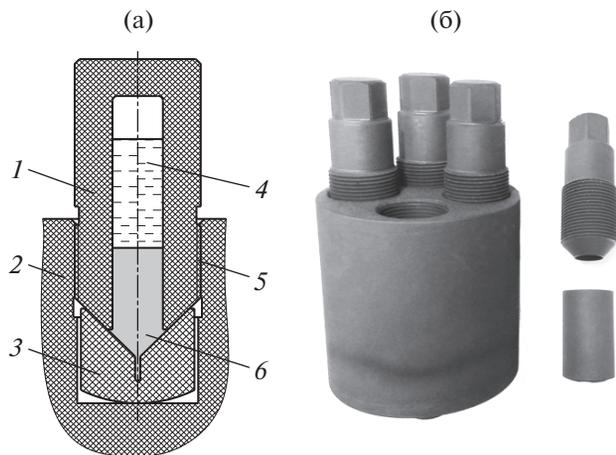


Рис. 1. Конструкция тигля, позволяющего удерживать избыточное давление паров: а – схематическое изображение ростовой ячейки тигля: 1 – верхняя часть ростовой ячейки, 2 – нижняя часть тигля, 3 – нижняя прижимная часть ячейки, 4 – внутренняя полость ячейки с расплавом, 5 – резьбовое соединение, 6 – растущий кристалл; б – четырехячейчатый тигель, использованный в настоящей работе.

нентов несколько меньше ($T_{пл} = 1677$ К для PrF_3 и 1645 К для NdF_3 [2]).

Работать с PbF_2 сложнее, чем с фторидами других щелочноземельных металлов от Mg до Ba, так как он имеет более высокую реакционную способность, сильнее подвержен гидролизу, а катион Pb^{2+} склонен к восстановлению [16]. Это предъявляет повышенные требования к материалам теплового узла и ростовой атмосфере. Как было сказано выше, тисонитовые фазы $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ образуются во всех системах с $R = \text{La}-\text{Ho}, \text{Y}$, но для $R = \text{Tb}-\text{Ho}, \text{Y}$ они имеют бертоллидный характер плавления и область их существования сокращается с уменьшением ионного радиуса R^{3+} , что тоже затрудняет их получение из расплава. Для кристаллов со структурой тисонита характерны переохлаждение расплава и спонтанное зародышеобразование, приводящее к получению мелкозернистых слитков. Избежать этого позволяют использование в работе длинных затравочных каналов и снижение скорости вывода тигля из горячей зоны установки.

Из-за высокой летучести PbF_2 выращивание кристаллов желаемого состава в стандартном тигле с открытыми ячейками невозможно. При получении летучих полупроводниковых соединений или при легировании их летучим компонентом используются квазигерметичные реакторы (контейнеры), в том числе из графита [17].

В [18, 19] для работы с высоколетучими фторидами применялся графитовый тигель специальной конструкции, позволяющий удерживать внутри некоторое избыточное давление паров,

который условно можно назвать квазигерметичным. Схема тигля приведена на рис. 1а. Для целей настоящей работы был изготовлен аналогичный тигель с четырьмя ростовыми ячейками для сокращения временных затрат на проведение кристаллизации и гарантии наиболее близких условий получения сразу нескольких образцов (рис. 1б).

В остальном выращивание кристаллов осуществлялось так же, как и в открытых графитовых тиглях, методом вертикальной направленной кристаллизации. В качестве исходных реактивов использовали порошки PbF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich), NdF_3 и PrF_3 (чистота 99.99 мас. %, LANHIT). Для очистки от кислородсодержащих примесей исходные порошки предварительно сушили в вакууме и переплавляли во фторирующей атмосфере SF_4 . Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~ 100 К/см, скорость вывода тигля – от 5 до 20 мм/ч.

Фазовый состав реактивов и продуктов кристаллизации контролировали с помощью рентгеноструктурного анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Расчет параметров элементарных ячеек (в рамках пр. гр. $R\bar{3}c1$ и $Fm\bar{3}m$) и количественное соотношение присутствующих фаз определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения HighScore Plus (PANanalytical, Нидерланды).

Содержание свинца в полученных тисонитовых фазах $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), который проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDAX на микроскопе Quanta 2003D (FEI, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на использование квазигерметичного тигля при скорости его опускания 5–15 мм/ч потери на испарение достигали 30% от исходной массы загруженной шихты. Потери коррелировали с количеством PbF_2 в шихте. При самой быстрой кристаллизации со скоростью опускания тигля 20 мм/ч максимальные потери составили 15 мас. %. В результате были получены кристаллические булы, представленные на рис. 2. В первом приближении состав полученных кристаллов был оценен исходя из предположения, что в условиях выращивания из зоны кристаллизации испаряется только PbF_2 . Как показали данные ЭДС (рис. 3), содержание PbF_2 в полученных образцах практически совпадает с принятой предварительной оценкой (± 1 мол. %). Фазовый состав, соотношения фаз для двухфазных образцов и значе-

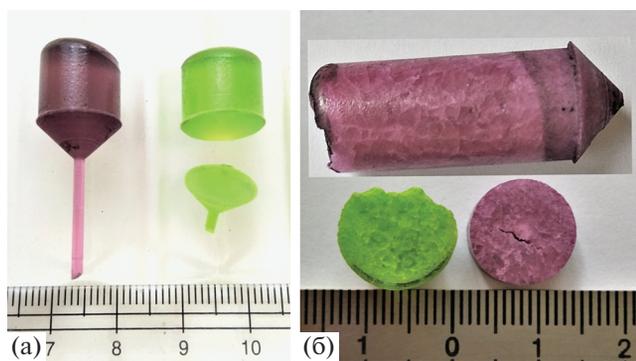


Рис. 2. Внешний вид кристаллов $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$ ($R = Pr, Nd$): а – монокристаллические ($y = 0.01$), б – зернистые (мелкокристаллические) образцы ($y = 0.042$ для Pr и $y = 0.05$ для Nd).

ния параметров решеток приведены в табл. 1, 2 и на рис. 4.

Кристаллы NdF_3 и PrF_3 с низким содержанием свинца (~1 мол. % по данным ЭДС) были монокристаллическими и имели хорошее оптическое качество. Образцы с содержанием PbF_2 4.2 и 5 мол. % в PrF_3 и NdF_3 соответственно представляют собой однофазные тисонитовые твердые растворы $Pr_{0.968}Pb_{0.042}F_{2.968}$ и $Nd_{0.95}Pb_{0.05}F_{2.95}$ (рис. 2б), но имеют мелкокристаллическую структуру, обусловленную высокой скоростью кристаллизации. В образцах PrF_3 и NdF_3 с содержанием 9.5 и 11 мол. % PbF_2 появляются следы второй фазы кубической структуры. Эти составы можно считать пограничными, соответствующими предельному вхождению PbF_2 в тисонитовый твердый раствор. С дальнейшим увеличением содержания PbF_2 образцы ста-

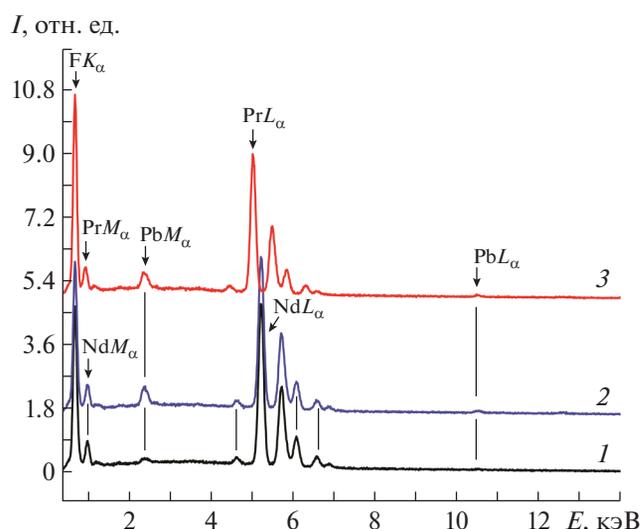


Рис. 3. Спектры ЭДС, иллюстрирующие увеличение содержания свинца в образцах: 1 – NdF_3 + следы PbF_2 , 2 – NdF_3 + 11 мол. % PbF_2 , 3 – PrF_3 + 11.8 мол. % PbF_2 .

новятся двухфазными и представляют собой смесь твердых растворов предельного состава для тисонитовой и флюоритовой структур.

Однофазные образцы позволили получить уравнения концентрационной зависимости параметров решетки (a и c) тисонитовой структуры:

$$a = 7.0769 - 0.318y, \quad c = 7.2378 - 0.293y$$

для $Pr_{1-y}Pb_yF_{3-y}$,

$$a = 7.0311 - 0.270y, \quad c = 7.2000 - 0.232y$$

для $Nd_{1-y}Pb_yF_{3-y}$,

Таблица 1. Фазовый состав и параметры кристаллических решеток образцов системы PrF_3 - PbF_2

Остаточное содержание PbF_2 в кристаллических образцах <i>as grown</i> , мол. %	Параметры решетки тисонитовой фазы		Характеристики флюоритовой фазы	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	Содержание PrF_3 (x) по уравнению*
0 (чистый PrF_3)	7.0769(4)	7.2378(5)		
Следы	7.0798(2)	7.2408(3)		
4.2	7.0912(1)	7.2510(2)		
9.5	7.105(1)	7.2649(1)	следы	
11.8	7.094(1)	7.254(1)	5.903(1)	0.39
21.4	7.094(1)	7.254(1)	5.899(1)	0.42
100 (чистый PbF_2)			5.9430(1)	

* $a = 5.940 - 0.0946x$ [2].

Таблица 2. Фазовый состав и параметры кристаллических решеток образцов системы $\text{NdF}_3\text{--PbF}_2$

Остаточное содержание PbF_2 в кристаллических образцах <i>as grown</i> , мол. %	Параметры решетки тисонитовой фазы		Характеристики флюоритовой фазы	
	a , Å	c , Å	a , Å	Содержание NdF_3 (x) по уравнению*
0 (чистый NdF_3)	7.0311(1)	7.2000(1)		
Следы	7.0318(1)	7.2002(1)		
5	7.0446(2)	7.2116(2)		
11	7.0655(1)	7.2306(2)	следы	
13.2	7.0754(3)	7.2405(4)	5.8890(9)	0.36
21.6	7.0814(2)	7.2489(3)	5.8895(2)	0.36
100 (чистый PbF_2)			5.9430(1)	

* $a = 5.940 - 0.1412x$ [2].

которые можно использовать для оценки состава этих кристаллов с помощью рентгенофазового анализа.

Фтористый свинец полностью из расплавов RF_3 и MF_2 не удаляется, при его малых концентрациях, вероятно, существуют азеотропные смеси. Аналогичная картина наблюдалась при фторировании расплава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ в [4] и подтвер-

ждена анализом на содержание свинца в полученных кристаллах. Это следует учитывать при использовании PbF_2 в качестве раскислителя в процессе выращивании фторидных кристаллов. На рис. 5 схематически показаны области существования флюоритовых и тисонитовых фаз в системах $\text{PbF}_2\text{--PrF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--NdF}_3$ и изменение их параметров решетки в зависимости от состава.

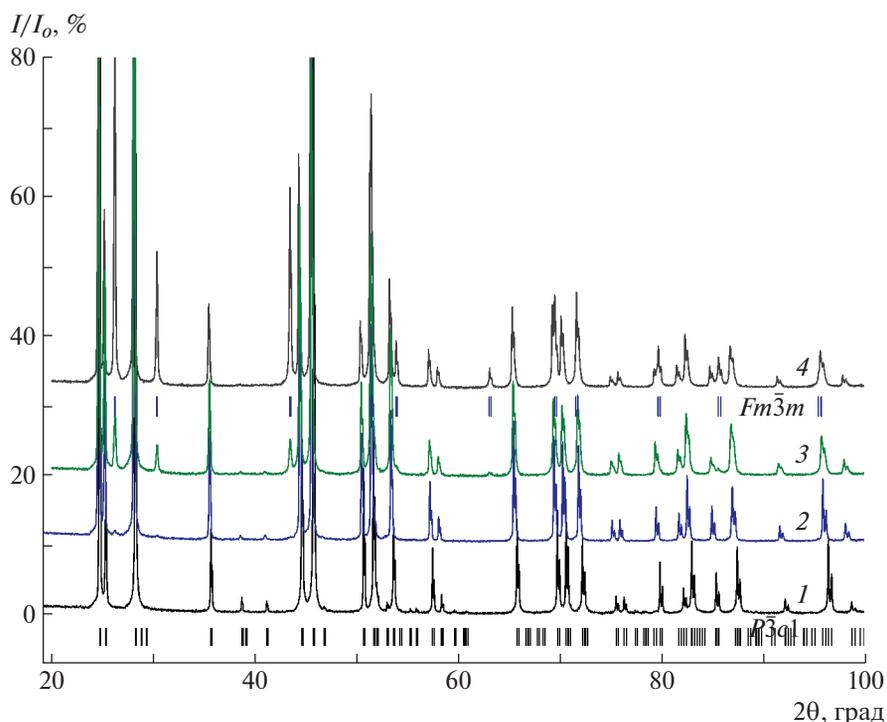


Рис. 4. Рентгенограммы образцов в системе $\text{PrF}_3\text{--PbF}_2$: 1 – 4.2 мол. % PbF_2 , 2 – 9.5 мол. % PbF_2 , 3 – 11.8 мол. % PbF_2 , 4 – 21.4 мол. % PbF_2 . Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз указанных пространственных групп.

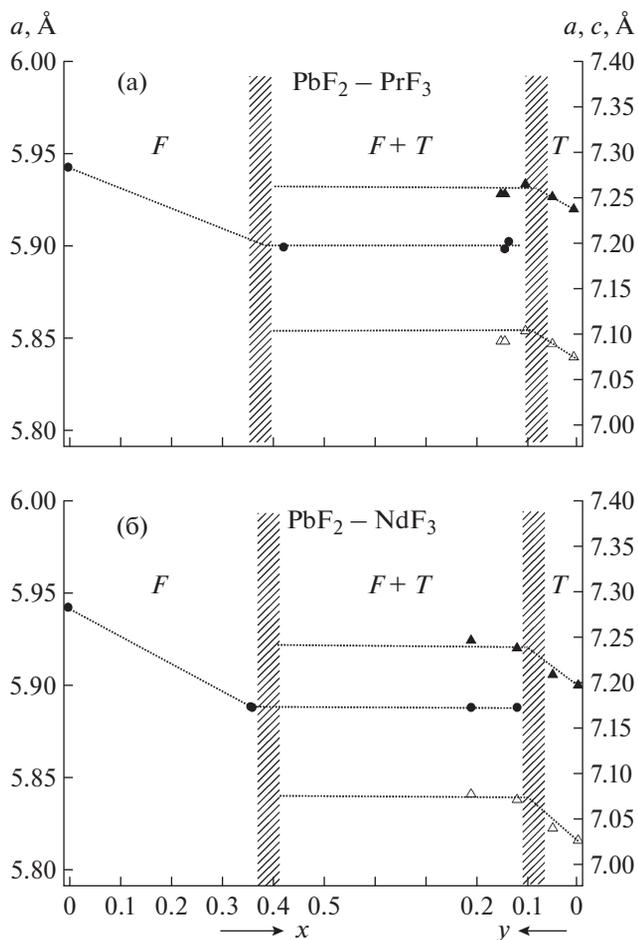


Рис. 5. Зависимости параметров тисонитовой T (\blacktriangle , \triangle) и флюоритовой F (\bullet) фаз от состава в системах $\text{PrF}_3 - \text{PbF}_2$ (а) и $\text{NdF}_3 - \text{PbF}_2$ (б). Вертикальная штриховая линия разделяет однофазные и двухфазные области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены из расплава твердые растворы тисонитовой структуры $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{Pr, Nd}$). Предел растворимости PbF_2 составляет 9 ± 2 мол. % и 10 ± 2 мол. % в матрицах PrF_3 и NdF_3 соответственно. Использование квазигерметичного тигля позволило удержать высоколетучий компонент PbF_2 в расплаве в процессе кристаллизации.

Альтернативными методами получения $R_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ могут быть осаждение из раствора, сольвотермальный синтез и раствор-расплавная кристаллизация. Первый метод не предполагает получения объемных кристаллов, а другие требуют подбора условий и соответствующих растворителей, которые не должны быть источниками кислородного и примесного загрязнения фторидов. Раствор-расплавный метод может оказаться перспективным для получения данного вида материалов [20].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (про-

екты № 17-00-00118, 19-02-00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части характеризации кристаллов с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // ФТТ. 2008. Т. 5. № 3. С. 402.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. P. 530.
3. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Лямина О.И. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 958.
4. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Бережкова Г.Н. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 4. С. 741.
5. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Куранов Д.Н. и др. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 563.
6. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Каримов Д.Н. Фторпроводящий твердый электролит $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ с тисонитовой структурой и способ его получения // Патент № RU 2557549 опубл. 27.07.2015.
7. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 638.
8. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
9. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
10. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Самсонова Н.В. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 457.
11. Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Соколов В.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 327.
12. Molaiyan P., Witter R. // Mater. Lett. 2019. V. 244. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.034>
13. Gulina L.B., Schäfer M., Privalov A.F. et al. // J. Fluorine Chem. 2016. V. 188. P. 185.
14. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 962.
15. Федоров П.П. Дис. “Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов” ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 1991.
16. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
17. Козырев Е.Н., Гаджиев Т.М., Гончаров И.Н. и др. // Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. № 8. С. 866.
18. Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Закалюкин Р.М., Галли С. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 173.
19. Каримов Д.Н., Киреев В.В., Дымышиц Ю.М. и др. Патент на полезную модель № RU 153101 опубл. 10.07.2015.
20. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>