_ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <u>-</u> КРИСТАЛЛОВ

УДК 544.344.01; 54-165; 546.161+548.5; 535.37

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CdF₂-PbF₂-MnF₂ И ИХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2020 г. И. И. Бучинская^{1,*}, С. Х. Батыгов², А. Г. Иванова¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

> **E-mail: buchinskayaii@gmail.com* Поступила в редакцию 10.01.2020 г. После доработки 07.02.2020 г. Принята к публикации 10.02.2020 г.

Концентрационная серия кристаллов твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_{2+x}$ ($0 \le x \le 0.7$) и кристалл $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена) во фторирующей атмосфере. Однофазные кристаллы флюоритовой структуры получены при легировании $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ фторидом марганца вплоть до 5 мол. %. При более высоком содержании MnF_2 в кристаллах выпадает примесная тетрагональная фаза, изоструктурная группе соединений Ba_2MF_6 (M = Mn, Co, Zn). Проведены исследования оптического поглощения и люминесценции кристаллов $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ и ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$. Спектры поглощения указывают на октаэдрическую симметрию окружения ионов Mn^{2+} в трехкомпонентном кристалле ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$. Широкая полоса люминесценции Mn^{2+} в ($Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$ с максимумом 605 нм наблюдается только при 77 К.

DOI: 10.31857/S0023476120040074

введение

Лифторид кадмия и высокотемпературная модификация дифторида свинца кристаллизуются в структурном типе флюорита с параметрами кристаллической решетки *a* = 5.388 и 5.940 Å соответственно [1, 2]. В системе PbF₂-CdF₂ образуется непрерывный флюоритовый твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \le x \le 1$) с минимумом на кривых плавкости при $x = 0.33 \pm 0.02$ и температуре $T_{\pi\pi} =$ $= 745 \pm 5^{\circ}$ С [2, 3]. Структурные исследования и исследования методом ядерного магнитного резонанса твердого раствора состава Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ свидетельствуют о существовании тетрагональных упорядоченных кластеров Pb2CdF6 при сохранении кубической макросимметрии [4-7]. Кристаллы Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ выращивались неоднократно [8-11]. Высокие плотность и радиационная стойкость в сочетании с относительно низкой температурой плавления делают их перспективными конструкционными и функциональными оптическими материалами [12, 13].

Некоторые оптические и радиационные характеристики кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и влияние на них ряда примесей изучались в [14]. Кристаллический материал $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ имеет низкий уровень световыхода (<0.1% от NaI : Tl) и являет-

ся радиатором черенковского излучения. Из всех исследованных примесей только MnF_2 изменяет люминесцентные характеристики $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ (увеличивает световыход до уровня ~0.5% от NaI : Tl, при этом значительно увеличивает время высвечивания >300 нс).

Для кристаллов твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xF_2$ при концентрациях 0.05 < x < 0.07 обнаружен максимальный световыход (~2000 фотонов/МэВ) на длине волны $\lambda \approx 550$ нм [14] (при x > 0.02 эти кристаллы достигают радиационной стойкости 10 Мрад). Люминесценция CdF_2 и кубического PbF₂, слаболегированных Mn²⁺, изучалась в [15] и [16] соответственно.

Представляется интересным продолжить исследование оптических свойств смешанных кристаллов ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1 – x} Mn_xF_2 .

Фазовые диаграммы систем PbF_2-MnF_2 [17, 18] и CdF_2-MnF_2 [19] известны. В первой образуется тетрагональное соединение Pb_2MnF_6 , которое отнесено к пр. гр. $P4_2/nbc$ с параметрами элементарной ячейки a = 7.98, c = 16.92 Å [17, 18, 20]. Есть данные о существовании $PbMnF_4$ [21]. Твердых растворов на основе компонентов в этой системе не обнаружено. Во второй системе существует обширная область флюоритового твердого раствора



Рис. 1. Кристаллы ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1 – x}Mn_xF (0.01 ≤ x ≤ \leq 0.07), выращенные (а) и просветленные для оптического просмотра (б).

 $Cd_{1-x}Mn_xF_2$ вплоть до $x \le 0.79$. На основании этого в тройной системе CdF_2 -PbF₂-MnF₂ можно ожидать образования флюоритового твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$.

Цель данной работы — выращивание кристаллов твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$, определение предела вхождения в него ионов $Mn^{2+}(x)$ и изучение спектроскопических характеристик образца с максимальной концентрацией Mn^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание кристаллов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ с x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 проводили методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена) в открытом многоячеистом графитовом тигле в смешанной атмосфере Не и продуктов пиролиза тетрафторэтилена. В качестве исходных веществ использовали коммерческие реактивы марки "х. ч.", предварительно высушенные в вакууме и проплавленные во фторирующей атмосфере для очистки от кислородсодержащих примесей. Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~50 К/см, ско-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 4 2020

рость опускания тигля — 3.5 мм/ч. Потери вещества в процессе выращивания не превышали 2% от массы исходной загрузки. Для сравнительных исследований в аналогичных условиях выращен кристалл состава по шихте $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_{2.000}$.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов определяли методом порошкового рентгенофазового анализа (**РФА**). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku-MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с использованием излучения Си K_{α} в диапазоне углов 20 от 10° до 100°. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры элементарных ячеек определяли по программе DICVOL [22] и уточняли методом Ле Бейла [23] в программе Jana2006 [24].

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне длин волн 300-600 нм.

Спектры люминесценции возбуждали светодиодами с разной длиной волны излучения и измеряли на миниспектрометре FSD-10 при *T* = 77 и 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выращенные кристаллы ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1 – x} Mn_xF_2 имели розоватую окраску (рис. 1), интенсивность которой нарастала с увеличением содержания марганца. Окраска свидетельствовала о присутствии ионов Mn^{2+} , хотя нельзя исключать наличия других валентных состояний. В кристаллах, содержащих по шихте 3, 5 и 7 мол. % MnF_2 , наблюдалась ячеистая субструктура, вызванная концентрационным переохлаждением расплава при направленной кристаллизации. В кристалле с 7 мол. % MnF_2 присутствовали видимые глазом мелкодисперсные включения, количество которых увеличивалось к его верхней части.

Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы, выращенные из шихты состава Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ с добавлением MnF₂ 1 и 3 мол. %, полностью однофазны, имеют флюоритовую структуру (пр. гр. *Fm*3*m*) (рис. 2, спектр 1). При содержании 5 мол. % MnF₂ по шихте (рис. 2, спектры 2, 3) в самой верхней части кристалла фиксируются следы второй фазы, содержание которой увеличивается с ростом концентрации MnF₂ в шихте (рис. 2, спектр 4). Рефлексы примесной фазы проиндицированы в тетрагональной сингонии (пр. гр. 14/тт) с параметрами решетки a = 4.0127(1) и c == 16.8983(1) Å. Эта флюоритоподобная фаза изоструктурна группе соединений Ba_2MF_6 (M = Mn, Co, Zn) [25, 26] с близкими значениями параметров решетки. Вероятно, тетрагональная флюоритоподобная фаза образуется на основе соедине-



Рис. 2. Рентгенограммы образцов в системе $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2-MnF_2$: 1-1 мол. % MnF_2 ; 2-5 мол. % MnF_2 , низ кристалла; 3-5 мол. % MnF_2 , верх кристалла (* – появление примесной фазы); 4-7 мол. % MnF_2 . Показаны положения рефлексов Брэгга для фаз пр. гр. $Fm\overline{3}m$ и I4/mmm.

ния Pb_2MnF_6 , в котором один или оба катиона частично замещены Cd^{2+} .

В результате кристаллизации из расплава флюорита смешанного состава ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1-x} Mn_xF_2 , содержащего ионы Mn^{2+} с меньшим ионным радиусом, чем у Pb^{2+} и Cd^{2+} [27], происходит закономерное уменьшение параметра элементарной ячейки. Параметр решетки флюоритовой фазы изменяется от 5.75(9) Å для $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ (что полностью совпадает с ранее полученным значением 5.75963 ± 0.00007 Å [28]) до 5.70(9) Å для кристалла с 7 мол. % MnF₂ (рис. 3).

Кристалл с составом по шихте $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ однофазный, принадлежит структурному типу флюорита. Его параметр элементарной ячейки изменяется от 5.37(4) Å для нижней части до 5.36(4) Å для верхней. По зависимости параметра решетки от состава [19]: a = 5.3888 - 0.19x, проведена оценка изменения состава кристалла по длине в результате направленной кристаллизации. Выявлено, что содержание в нем MnF_2 изменяется от 6 до 8 мол. %. Вероятно, центральная часть кристалла близка по составу к составу исходной шихты.

Образцы для спектроскопических исследований были вырезаны из средних по длине частей выращенных кристаллов. На рис. 4 показаны их спектры поглощения, а также спектр поглощения кристалла MnF_2 , полученного в [29]. Спектры содержат полосы, обусловленные электронными переходами в ионе Mn^{2+} . Спектр поглощения исследуемого кристалла $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ отличается от спектра возбуждения, приведенного в [15], наличием сложной структуры в полосе 400 нм, свя-



Рис. 3. Зависимость параметра флюоритовой фазы в кристаллах $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Mn_xF_2$ от содержания Mn^{2+} .



Рис. 4. Спектры поглощения $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ (1), (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F₂ (2) и MnF₂ (3).

занной с переходом ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E, {}^{4}A_{1}(G)$ в ионе Mn²⁺. В [16, 30-32] сложная структура этой полосы в кристаллах флюоритовой структуры объяснялась образованием центров Mn²⁺ с некубической симметрией, но для кристалла Cd_{0.93}Mn_{0.07}F₂ более вероятным представляется перекрытие перехода ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{2}(G)$ с переходом ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}E, {}^{4}A_{1}(G)$ (рис. 4, кривая 1). Спектр поглощения Mn²⁺ в матрице $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$, также имеющей кубическую структуру, значительно отличается от спектра в Cd_{0.93}Mn_{0.07}F₂, в то же время положения полос Mn^{2+} в $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ близки к положениям полос поглощения в MnF₂, имеющем структуру рутила (кривая 3). Положения полос поглощения и соответствующие переходы в ионах марганца в разных матрицах приведены в табл. 1.

Для уточнения положений полос использовали диаграмму Танабе—Сугано (рис. 5). Параметры Рака B и кристаллического поля Δ рассчитывали с использованием перехода ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E(G)$, соответствующего полосе поглощения в области 400 нм, положение которой слабо зависит от силы кристаллического поля, и перехода ${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1}(G)$, соответствующего наиболее длинноволновой полосе поглощения. Разности энергий этих полос соответствуют значениям Δ/B , отмеченным вертикальными линиями на рис. 5. Значения *B* и Δ , рассчитанные с использованием значений Δ/B , приведены в табл. 1. Величина Δ для Cd_{0.67}Pb_{0.33}F₂ (756 см⁻¹) ближе к его величине в MnF₂ (813 см⁻¹), чем в CdF₂ (480 см⁻¹), что дает основание предполагать октаэдрическую симметрию окружения Mn²⁺ в Cd_{0.67}Pb_{0.33}F₂.

Спектры люминесценции образцов состава $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ и $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$ показаны на рис. 6. Спектр люминесценции образца $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ при комнатной температуре состоит из полосы с максимумом при 522 нм и полушириной 55 нм, приписанной переходу ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$ в ионе Mn^{2+} [15]. Охлаждение до T = 77 К вызывает смещение максимума на 531 нм и уменьшение полуширины полосы до 34 нм.

В образце $(Cd_{0.67}Pb_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$ при комнатной температуре люминесценция Mn^{2+} не возбуждается, но при охлаждении до 77 К появляется полоса люминесценции с максимумом при 605 нм и полушириной 59 нм. Наблюдаемая большая полуширина этой полосы в сравнении с кристаллами $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ может указывать на частичное разупорядочение в $(Cd_{0.67}Pb_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены из расплава трехкомпонентные кристаллы ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1 – x} Mn_xF_2 ($0 \le x \le 0.7$). Выявлено, что однофазная область флюоритового твердого раствора (при его кристаллизации из расплава с последующим медленным охлаждением) существует вплоть до 5 мол. % MnF_2 . При более высоких концентрациях MnF_2 , предположи-

	Длина волны, нм		
Переход	$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$	$Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$	MnF ₂
	$B = 771 \text{ cm}^{-1}$	$B = 775 \text{ cm}^{-1}$	$B = 778 \text{ cm}^{-1}$
	$\Delta = 756 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta = 480 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta = 813 \text{ cm}^{-1}$
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}T_{1}(G)$	509	450	516
${}^{6}\!A_1 \to {}^{4}T_2(G)$	432	410	430
${}^{6}A_{1} \rightarrow {}^{4}A_{1}, {}^{4}E(G)$	400	396	397
${}^{6}A_1 \rightarrow {}^{4}T_2(D)$	350	340	350
${}^{6}\!A_1 \to {}^{4}E(D)$	330	330	330

Таблица 1. Положения полос поглощения Mn²⁺ в исследованных кристаллах

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 4 2020



Рис. 5. Часть диаграммы Танабе–Сугано для Mn^{2+} . Вертикальными линиями указаны значения Δ/B для $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ (*1*), (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F₂ (*2*) и MnF₂ (*3*).

тельно на основе соединения Pb_2MnF_6 с частично замещенными катионами Cd^{2+} , появляется примесная тетрагональная фаза. Для определения состава ее катионной подрешетки следует получить монокристаллические образцы.

Спектры поглощения кристаллов ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{1 – x} Mn_xF_2 содержат слабые полосы поглощения, обусловленные запрещенными по спину переходами в ионе Mn^{2+} . Положения полос указывают на образование Mn^{+2} центров с локальной октаэдрической симметрией окружения в кубической кристаллической матрице. Люминесценция кристалла ($Pb_{0.67}Cd_{0.33}$)_{0.95} $Mn_{0.05}F_2$ наблюдается только при 77 K, ее спектр состоит из широкой полосы с максимумом 605 нм. По сравнению со спектром $Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ полоса люминесценции значительно уширена и сдвинута в длинноволновую область.

Авторы выражают благодарность Д.Н. Каримову за помощь в обработке результатов эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию в части роста и структурного исследования кристаллов. Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фото-



Рис. 6. Спектры люминесценции при возбуждении в области 400 нм: $1 - Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ (300 K), $2 - Cd_{0.93}Mn_{0.07}F_2$ (80 K), $3 - (Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.95}Mn_{0.05}F_2$ (77 K).

ника" при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 5. С. 1210.
- 2. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
- Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // SPIE Proc.: Solid State Crystals: Growth and Characterization. Zakopane, Poland. 1996. V. 3178. P. 59.
- Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2092.
- Fedorov P.P., Buchinskaya I.I., Zhurova E.A. et al. // Conf: Structure and Properties of Crystalline Materials. Dubna. 4–6 March 1997. Abstrs. P. 42.
- Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296.
- Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. № 3. P. 627.
- Kosacki I., Dynowska E. // J. Cryst. Growth. 1980.
 V. 50. № 2. P. 575.
- 9. Kosacki I. // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 413.
- Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // SPIE: Solid State Crystals: Growth and Characterization. Zakopane, Poland. 1996. V. 3178. P. 59.
- 11. Попов П.А., Матовников А.В., Моисеев Н.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 128.
- 12. Васильченко В.Г., Мотин Ю.Д., Кречко Ю.А. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 6. С. 739.
- 13. Соболев Б.П., Быстрова А.А., Бучинская И.И. и др. // Патент RU 2061114, 27.05.1996.
- Kuptsov S.I., Solov'ev A.S., Vasil'chenko V.G. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1995. V. 103. P. 323.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 4 2020

- 15. *Alonso P.J., Alcala R. //* J. Luminescence. 1981 V. 22. P. 321.
- Shcherbakov V.D., Nizamutdinov A.S. // J. Luminescence. 2019. V. 205. P. 37.
- 17. *Samouel M., Seances C.R.* // Acad. Sci. C. 1968. V. 268. P. 409.
- 18. Samouel M. // Rev. Chem. Miner. 1971. V. 8. P. 537.
- 19. Федоров П.П., Саттарова М.А., Ольховая Л.А. и др. // Высокочистые вещества. 1991. Т. 3. С. 191.
- Dorshow R., Hogg R.D., Jaccarino V. // Phys. Lett. A. 1979. V. 37. P. 250.
- 21. Demortian G., Tressaud A., Tanguy B. et al. // Rev. Chem. Miner. 1987. V. 24. P. 117.
- 22. *Boultifand A., Louer D.* // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 724.
 - https://doi.org/10.1107/S0021889804014876
- 23. Le Bail A. // Powder Diffr. 2005. V. 20. № 4. P. 316.
- 24. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L. //* Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.

- 25. Chenavas J., Capponi J.J., Joubert J.C., Marezio M. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 13.
- 26. Von Schnering H.G. // Z. Anorg. Allg. Chem.1967. B. 353. S. 13
- 27. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
- Попов П.А., Матовников А.В., Моисеев Н.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 111. https://doi.org/10.7868/S0023476115010178
- 29. Икрами Д.Д., Кузнецова Н.И., Сидоров В.С., Ручкин Е.Д. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2360.
- 30. *Щербаков В.Д.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2010. Т. 152. кн. 4. С. 21.
- 31. *Щербаков В.Д.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2015. Т. 157. кн. 4. С. 172.
- 32. Щербаков В.Д. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 433.