

УДК 546.65; 548.32; 548.326

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ. 3. АНИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$)

© 2020 г. Б. П. Соболев^{1,*}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: sobolevb@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 09.10.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

Анионная нестехиометрия во фторидах — замещение F^{1-} на O^{2-} — ухудшает качество оптических материалов. Начальной стадии анионной нестехиометрии посвящены два обзора: настоящий, который охватывает фториды MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$), и последующий — RF_3 (R — 16 редкоземельных элементов). Эти 19 фторидов родственны по их ведущему значению для фторидного материаловедения, составляя более 70% от 27 MF_m , используемых для двухкомпонентных фторидных кристаллических материалов. Начальная стадия анионной нестехиометрии в MF_2 единственная, в которой образуются оксофториды $MF_{2-2x}O_x$ с низким содержанием кислорода. Частичное замещение F^{1-} на O^{2-} в структуре флюорита сопровождается термической стабилизацией структурного типа “вверх” по температуре с максимумом на кривых плавкости оксофторидной фазы, распадающейся при охлаждении. Других фтор-кислородсодержащих промежуточных фаз в изученных системах MF_2 –МО не обнаружено.

DOI: 10.31857/S0023476120050203

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Катионная и анионная нестехиометрия в неорганических фторидах
2. Анионная нестехиометрия в MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$)
 - 2.1. Бескислородные MF_2
 - 2.2. Пирогидролит MF_2 парами воды
 - 2.3. Взаимодействие молекулярного O_2 с расплавом CaF_2
 - 2.4. Системы MF_2 –МО и нестехиометрические фазы $MF_{2-2x}O_x$
 - 2.5. Деструкция MF_2 до МО при облучении электронами
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Сообщение продолжает обзоры по катионной нестехиометрии в неорганических фторидах [1, 2], дополняющие [3, 4], в которых изложены результаты исследований Института кристаллографии РАН (ИК РАН) до 2001 г. начальной стадии анионной нестехиометрии (НСАН) во фторидах посвящены два следующих обзора серии, различающиеся объектами. Первый — настоящий — рас-

сматривает анионную нестехиометрию во фторидах щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) — MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$). Последующий анализирует НСАН в RF_3 (R — 16 редкоземельных элементов — РЗЭ), где она искажает фазовые превращения в RF_3 . Семейства MF_2 и RF_3 родственны по значению для фторидного материаловедения, в сумме составляя более 70% от используемых 27 неорганических фторидов MF_m для кристаллических двухкомпонентных фторидных материалов.

Катионная нестехиометрия во фторидах сыграла решающую роль в развитии материаловедения благодаря открытию лазеров. Поиск фторидных лазерных кристаллов инициировал получение новых многокомпонентных материалов. Первые оптические квантовые генераторы на них были созданы в середине 70-х годов. В этих генераторах кристаллическими матрицами были фториды ЩЗЭ, а активаторными ионами — в основном ионы РЗЭ — R^{3+} .

Фторидная лазерная подпрограмма ИК РАН состояла из физико-химической и материаловедческой частей. Первая ставила целью изучение T - x -фазовых диаграмм систем MF_m – RF_n ($m < n \leq 4$) как научной основы поиска новых фаз. Вскоре направления использования вышли за пределы интересов квантовой электроники [1, 4]. Опубликованы обзоры выполнения программы в ИК

РАН [1] и Научном центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН [5].

Фториды щелочноземельных элементов – три наиболее изученных из 27 MF_m . Освоено промышленное производство монокристаллов CaF_2 и BaF_2 . Структурный тип флюорита является “рыхлым” (заполнение пространства у BaF_2 в предположении несжимаемых ионов составляет ~52%). Стремление к плотной упаковке делает тип CaF_2 необычайно изоморфноемким по отношению к иновалентным катионам, в частности R^{3+} . Их вхождение в структуру CaF_2 – катионная нестехиометрия – сопровождается внедрением F^{1-} в анионную подрешетку, не меняя ее качественного состава, но компенсируя разницу зарядов катионов. Одновременно взаимодействие высокозаряженных R^{3+} с анионной подрешеткой приводит к образованию кластеров структурных дефектов нанометрового размера. Кластеры концентрируют РЗЭ, создавая гетерогенный на нанометровом уровне нестехиометрический кристалл. Свойства наноструктурированного кристалла (НСК) [6] управляются составом. Изменения структурно чувствительных свойств (например, фтор-ионная проводимость), достигающие многих порядков величины, сделали кристаллы флюоритовых матриц с катионной нестехиометрией преобладающими фторидными материалами, расширяющими ассортимент кристаллических матриц для ионов РЗЭ в фотонике и оптике УФ- и среднего ИК-диапазона.

Трифториды редкоземельных элементов (RF_3) составляют ~60% от 27 MF_m . Их участие как компонентов в образовании флюоритовых многокомпонентных нестехиометрических материалов привлекало к ним интерес. Несмотря на интенсивный синтез и исследования новых фторидных РЗЭ-содержащих материалов, к середине 80-х годов не существовало общепризнанной схемы фазовых превращений (плавления и полиморфизма) соединений RF_3 . С 1966 по 1976 г. получены четыре противоречивые схемы фазовых превращений в RF_3 научными группами, авторитет которых был непререкаем, но результаты оказались несовместимыми. Фторидное материаловедение и высокотемпературная химия RF_3 требовали поиска объективной причины разногласий.

Начальная стадия анионной нестехиометрии в трифторидах РЗЭ (или кислородное “загрязнение”) оказалась такой причиной. Четыре слова исчерпывающе характеризуют эту стадию.

Во фторидах ШЗЭ начальная стадия анионной нестехиометрии является единственной, дающей продукт, в котором часть фтора замещается кислородом – оксофторид $MF_{2-2x}O_x$. За ним следует полное удаление фтора до образования оксида MO .

Во фторидах анионная примесь (кислород) – единственная, присутствующая в составе высоколетучего соединения – воды – в любых газовых атмосферах проведения реакций с фторидами. Рост концентрации структурно фиксированного (изоморфного) кислорода продолжается, пока есть внешние источники и не насыщен кислородом продукт НСАН – оксофторид. Управляет кислородным “загрязнением” начальная стадия взаимодействия фторида с источником кислорода, с которого начинается рассмотрение анионной нестехиометрии в данном сообщении для MF_2 .

Условия, при которых возникает “загрязнение” фторидов кислородом, трудно контролируемы. В отличие от примесей катионов борьба с анионной примесью – кислородом – остается актуальной по сей день.

Анионную нестехиометрию во фторидах из негативного явления, с которым всегда приходилось бороться химикам и технологам, нужно перевести в разряд креативных. Она создает новый класс фторидных нестехиометрических кристаллов сложного состава с новыми свойствами. Одна из задач этого и следующего сообщений – привлечь внимание к анионной нестехиометрии во фторидах как перспективному направлению, развитие которого началось параллельно с изучением катионной нестехиометрии в ИК РАН в 70-е годы прошлого столетия достаточно интенсивно, но в последующие годы замедлилось.

Настоящий и следующий обзоры являются первой попыткой объединения катионной нестехиометрии во фторидах (изученной для парных сочетаний 27 разновалентных катионов) [1, 3] с начальной стадией анионной нестехиометрии, изучаемой для пары анионов F^{1-} и O^{2-} в простых, но практически важных химических семействах соединений MF_2 и RF_3 .

При большом количестве исследований в обобщаемых областях химии и материаловедения фторидов дать полное цитирование не представляется возможным в объеме обзора. Будут упомянуты пионерские работы, обзоры с качественной библиографией и монографии, выложенные в Интернете.

Цели настоящего сообщения: обсудить соотношение катионной и анионной нестехиометрии в неорганических фторидах; обосновать выбор наиболее важных для фторидного материаловедения семейств фторидов ШЗЭ и РЗЭ для анализа проявлений в них начальной стадии анионной нестехиометрии; рассмотреть анионную нестехиометрию – замещение $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ – в кристаллах фторидов ШЗЭ – MF_2 .

1. КАТИОННАЯ И АНИОННАЯ НЕТЕХИОМЕТРИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ

Подрешеток в ионном кристалле, в которых могут замещаться разнородные ионы, две: катионная и анионная. На эти два типа и делится нестехиометрия. В “чистом” виде (затрагивающем одну подрешетку) нестехиометрия возможна в бинарной системе как простейшей.

Катионная нестехиометрия в неорганических фторидах порождается изменениями качественного (элементного) состава катионной подрешетки путем взаимных гетеровалентных замещений M^{m+} и R^{n+} ($m \neq n$). Она выражается в образовании фаз $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$ в хорошо изученных системах MF_m-RF_n ($m < n \leq 4$) [1]. Разница зарядов компенсируется количественными (зависящими от m и n) изменениями анионной подрешетки – заселенностью ее позиций. Среди нестехиометрических фаз разного качественного состава в системах MF_m-RF_n преобладают два типа структур: CaF_2 и LaF_3 [3, 7, 8]. В обоих типах катионная нестехиометрия сопровождается количественными изменениями в анионной подрешетке, не меняя ее качественный состав.

Структурные исследования дефектного строения нестехиометрических фторидных кристаллов с катионной нестехиометрией в структурном типе флюорита установили в них сильные взаимодействия дефектов и их склонность к ассоциации в кластеры нанометровых размеров. Кластеры определяют особые физические свойства фторидных НСК [4, 6, 8]. Для фаз с высокими содержаниями второго компонента, не описываемых в приближении точечных дефектов, предложен термин “сильно нестехиометрических” (“*grossly non-stoichiometric*”) кристаллов [9].

Анионная нестехиометрия во фторидах предусматривает различие валентностей анионов при близости ионных радиусов. Для фторидов единственной такой парой являются изоэлектронные ионы F^{1-} и O^{2-} элементов VII и VI групп соответственно. Возможность и степень глубины анионной нестехиометрии определяются соотношением размеров F^{1-} и O^{2-} и типом структуры. В типе CaF_2 ион F^{1-} имеет по отношению к катиону координационное число (КЧ) 4. Ионный радиус F^{1-} для этого КЧ равен 1.31 Å в системе “эффективных” ионных радиусов [10]. Ионный радиус O^{2-} в структуре CaF_2 для КЧ = 4 равен 1.38 Å.

Ион O^{2-} в структурах типов LaF_3 и $\beta-YF_3$ имеет радиус 1.38 Å (КЧ = 4) и 1.34 Å (КЧ = 3). Размеры анионов F^{1-} и O^{2-} не близки. Различие, уменьшающееся в RF_3 , позволяет предполагать ограниченное изоморфное замещение F^{1-} и O^{2-} как в MF_2 , так и в RF_3 .

Для наблюдения анионной нестехиометрии в “чистом” виде нужна бинарная система, образованная компонентами с общим катионом и двумя разновалентными анионами, вступающими в изоморфные отношения.

Анионная нестехиометрия относит замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ только к анионной подрешетке и ее качественному (элементному) составу. “Глубина” замещения определяется указанием принятых в литературе стадий: “начальной”, “промежуточной” и “конечной”. В полном сочетании они проявляются только в RF_3 .

Термин *анионной нестехиометрии* не отражает характера химической реакции замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$. Она может быть как реакцией гидролиза ($MF_2 + H_2O \leftrightarrow MO + 2HF\uparrow$; $RF_3 + H_2O \leftrightarrow ROF + 2HF\uparrow$), так и окислением ($MF_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow MO + F_2\uparrow$; $RF_3 + 1/2O_2 \leftrightarrow ROF + F_2\uparrow$) с одинаковыми конечными твердыми продуктами – оксофторидами. Термин *анионная нестехиометрия* универсален по отношению к гетеровалентному изоморфизму $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$, в каких бы внешних условиях и в каком бы типе структуры он ни происходил. Для замещения “фтор–кислород” распространен другой термин: “пирогидролиз”, который формально относится к реакциям первого типа. “Пирогидролиз” водяным паром – частный случай анионной нестехиометрии.

Распространенность анионной нестехиометрии во фторидах столь же велика, сколь и катионной, несмотря на то, что в последней могут участвовать до 34 катионов [3], а элементный состав анионных замещений ограничен всего двумя элементами: F^{1-} и O^{2-} . В любой двухкомпонентной фазе, содержащей парную комбинацию из 27 (для кристаллов) или 34 (для кристаллов и стекол) фторидов, возможно замещение $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$, поскольку фтор присутствует во всех фазах. Заметим, что написание $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ не есть уравнение анионного замещения, разное для разных систем, а только указание на изменение качественного состава анионного мотива.

Катионная и анионная нестехиометрия во фторидах – связанные составом систем явления, которые могут переходить одно в другое и сосуществовать в области гомогенности одной фазы. Для их сравнения “сконструируем” схему из систем, в которых проявляются оба типа нестехиометрии в “чистом” виде. За базовые системы с катионной нестехиометрией возьмем изученные MF_2-RF_3 из фторидов ШЗЭ и РЗЭ [3].

Как наиболее распространенные и практически важные для фторидного материаловедения компоненты этих систем (MF_2 и RF_3) выбраны как фторидные основы для изучения НСАН. В качестве источников кислорода в обменных реакциях с этими компонентами должны быть ок-

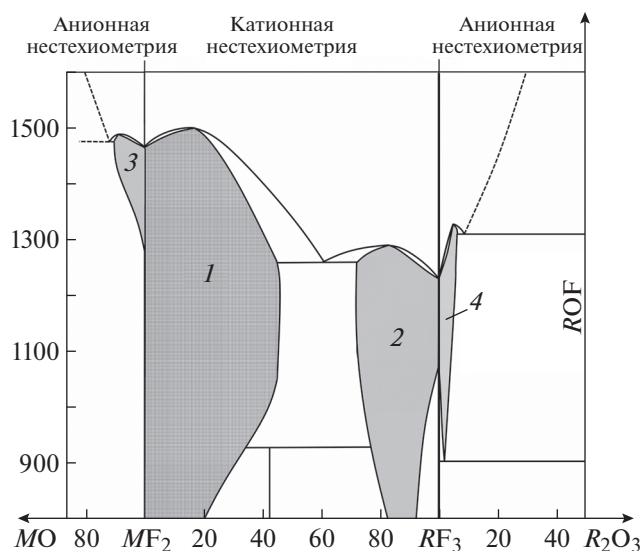


Рис. 1. Катионная и анионная нестехиометрия в системах MF_2-RF_3 , MF_2-MO и $RF_3-R_2O_3$ (схематически). Фазовые поля: 1 – флюоритовая фаза $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, 2 – тисонитовая фаза $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, 3 – флюоритовая оксофторидная фаза $MF_{2-2x}O_x$, 4 – тисонитовая оксофторидная фаза $RF_{3-2x}O_x$.

сиды тех же элементов: MO и R_2O_3 , образующие систему $MO-MF_2-RF_3-R_2O_3$.

На рис. 1 дана схема фазовых отношений в типовых координатах $T-x$ с катионной и анионной нестехиометрией.

Системы MF_2-RF_3 располагаются в центре схемы и являются источниками фаз с катионной нестехиометрией. С двух сторон “фторид-фторидных” систем соседствуют “фторид-оксидные” системы ($MO-MF_2$ и $RF_3-R_2O_3$) – источники фаз с анионной нестехиометрией. Область температур на рис. 1 охватывает от 800 до 1550°C. Шкала составов дана в мольных процентах второго компонента.

Области гомогенности и структуры фаз на рис. 1 приближены к двум реальным системам: SrF_2-GdF_3 и GdF_3-GdOF . Стронций расположен практически в середине ряда ЩЗЭ, а гадолиний – в середине ряда РЗЭ. Приведенные схематически фазовые отношения на рис. 1 представляют усредненную картину для массива из 45 систем MF_2-RF_3 , трех систем $MO-MF_2$ и 15 систем $RF_3-R_2O_3$ (при парном участии только одноименных катионов).

Катионная нестехиометрия проявляется в “чистом” виде в системах MF_2-RF_3 , где доминируют две области гомогенности, охватывающие в сумме >70% оси составов.

Катионные замещения в типе CaF_2 образуют фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ по уравнению $M^{2+} \rightarrow R^{3+} + F^{1-}$, обозначенные на рис. 1 цифрой 1. Фазы относят-

ся к сильно нестехиометрическим с областями гомогенности, достигающими 50 мол. % RF_3 (при температурах эвтектик). Катионная нестехиометрия термически стабилизирует структурный тип CaF_2 с образованием аномалий – максимумов на кривых плавкости в ~70% систем MF_2-RF_3 . При понижении температуры фазы 1 частично распадаются или упорядочиваются.

Катионная нестехиометрия в структурном типе LaF_3 производит аналогичный эффект термической стабилизации “вверх” по температуре у тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, образующихся по уравнению $R^{3+} + F^{1-} \rightarrow M^{2+} + V_F$. Он наблюдается в ~67% систем MF_2-RF_3 . Тисонитовая фаза – твердый раствор на основе $\alpha-RF_3$ – 2 на рис. 1. Анионные вакансии стабилизируют тип LaF_3 по ряду РЗЭ, формируя бертоллидные фазы $R_{1+y}M_yF_{3-y}$ в системах с RF_3 без тисонитовых модификаций (на схеме не показаны). Катионная нестехиометрия стабилизирует структуру тисонита как “вверх”, так и “вниз” по температуре. Понижение температуры приводит к частичному или полному распаду фазы (в зависимости от R) с упорядочением или без него.

Анионная нестехиометрия в “чистом” виде проявляется в системах “фторид-оксид”: MF_2-MO и $RF_3-R_2O_3$. Начальная стадия стабилизирует тип CaF_2 “вверх” по температуре в единственной изученной системе CaF_2-CaO . Но оксофторид $CaF_{2-2x}O_x$ распадается при охлаждении.

Продукт анионной нестехиометрии на основе MF_2 образуется по уравнению $(1-x)MF_2 + xMO \rightarrow MF_{2-2x}O_x$. Оксофториды ЩЗЭ термически неустойчивы (3 на рис. 1). Для MF_2 начальная стадия пиролиза является единственной, дающей продукт с одновременным присутствием изоморфных ионов фтора и кислорода. Максимальное содержание MO , зафиксированное в $MF_{2-2x}O_x$ методом дифференциально-термического анализа (ДТА), около 5 мол. %.

На составе RF_3 происходит переход от «чисто» катионной нестехиометрии в фазе $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ к “чисто” анионной в фазе $RF_{3-2x}O_x$. Рост содержания R_2O_3 сопровождается процессами анионной нестехиометрии, зависящими от температуры, типа РЗЭ и валового состава. Начальный этап и структурный механизм зависимостей будут рассмотрены в следующем сообщении.

Продукты начальной стадии анионной нестехиометрии в RF_3 образуются по реакции $RF_3 + R_2O_3 \rightarrow 3RF_{3-2x}O_x$ и содержат 4–8 мол. % R_2O_3 (приблизительно, так как области гомогенности ДТА определены неточно и не для всех РЗЭ). Фазы $\alpha-RF_{3-2x}O_x$ имеют структуру LaF_3 и обозначены 4 на рис. 1.

Система $RF_3-R_2O_3$ на рис. 1 приведена частично до состава ROF , образующегося по реакции $RF_3 + 1/2R_2O_3 \rightarrow 2ROF$. В нем 50 мол. % R_2O_3 (в пересчете на систему $RF_3-R_2O_3$). Состав ROF имеет структуру CaF_2 и является продуктом промежуточной стадии анионной нестехиометрии с близким к стехиометрическому (флюоритовому) отношением катион:анион = 1 : 2 (в фазах $\alpha-ROF$). На рис. 1 он обозначен вертикалью ROF . При охлаждении $\alpha-ROF \rightarrow \beta-ROF$ с искажениями флюорита (<610°C, низкотемпературная область на схеме не показана). Это промежуточная стадия, характеризующаяся “глубоким” замещением $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$, требует отдельного рассмотрения.

Как видно из рис. 1, НСАН оказывает на тип LaF_3 сильное стабилизирующее действие “вверх” по температуре, несмотря на низкое (менее 8 мол. % R_2O_3) содержание кислорода в фазах $\alpha-RF_{3-2x}O_x$ (4). На рис. 1 видно, что анионная стабилизация значительно превышает аналогичный эффект катионной стабилизации для нестехиометрии в фазах $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (2) с содержаниями иновалентной катионной примеси до 33 мол. % MF_2 .

Степень термической стабилизации оксофторидных фаз $0 < \Delta T_{fus} = T_{fus-F-O} - T_{fus-RF_3}$ (превышение температур плавления $\alpha-RF_{3-2x}O_x$ относительно бескислородных RF_3) по ряду РЗЭ изменяется немонотонно. Это изменение рассмотрено в следующем обзоре.

Анионная нестехиометрия промежуточной стадии пирогидролиза RF_3 (составы, примыкающие к ROF) требует отдельного обзора. Здесь отметим, что нестехиометрия оказывает чрезвычайно большой эффект термической стабилизации ее продуктов – ROF – “вверх” по температуре. Температура плавления для $LaOF$ достигает 2000°C (единственная фаза с изученной термической стабильностью) [11]. Однако все ROF имеют полиморфные превращения ниже 610°C [12]. Неискаженная структура флюорита становится неустойчивой при “глубоком” замещении $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$. Область составов, обогащенная кислородом больше, чем ROF , здесь не рассматривается. Эта часть системы относится к анионной нестехиометрии промежуточной стадии с “глубоким” замещением $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$.

Выводы о взаимоотношении катионной нестехиометрии и НСАН во фторидах:

– катионная нестехиометрия широко распространена в системах MF_m-RF_n ($m \neq n$), она наблюдается в фазах $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$, большинство которых (в сумме ~75%) кристаллизуется лишь в двух структурных типах: CaF_2 и LaF_3 ;

– к “чистому” типу фаз с катионной нестехиометрией относятся только фазы с качественными изменениями катионной подрешетки;

– анионная нестехиометрия в “чистом” виде проявляется в системе из компонентов с одним катионом и двумя анионами: F^{1-} и O^{2-} ;

– отношение размеров F^{1-} и O^{2-} определяет ограниченный изоморфизм в рассматриваемых типах структур: флюорита и тисонита;

– распространенность анионной нестехиометрии во фторидах велика, как и катионной, несмотря на участие всего двух ионов – фтора и кислорода;

– фазы с катионной и анионной нестехиометрией переходят одна в другую при смыкании фаз $\alpha-R_{1-y}M_yF_{3-y}$ и $\alpha-RF_{3-2x}O_x$ (тип LaF_3) на составе RF_3 ;

– начальная (и единственная) стадия анионной нестехиометрии в MF_2 термически слабо стабилизирует тип CaF_2 “вверх” по температуре;

– НСАН стабилизирует у RF_3 тип LaF_3 “вверх” по температуре, как и катионная нестехиометрия, но фазы $\alpha-RF_{3-2x}O_x$ распадаются при охлаждении;

– анионная нестехиометрия промежуточной стадии термически сильно стабилизирует тип CaF_2 у оксофторида ROF ($LaOF$ плавится при ~2000°C).

2. АНИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$)

Предсказание анионной нестехиометрии во фторидах a priori невозможно, как и катионной. Единственный метод ее выявления – изучение фазовых диаграмм систем с замещением $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$. О первом различии систем с катионной и анионной нестехиометрией говорилось – это качественный химический состав.

Второе различие – температур плавления (ΔT_{fus}) и упругостей паров (Δp_{vap}) компонентов систем с катионной и анионной нестехиометрией. Небольшие ΔT_{fus} и Δp_{vap} для систем типа “фторид–фторид” (катионная нестехиометрия), они становятся очень большими для систем “фторид–оксид” (анионная нестехиометрия), затрудняя и даже исключая изучение их фазовых диаграмм в приближении конденсированных систем.

Для исследований НСАН во фторидах этой проблемы не существует: начальная стадия захватывает самые низкоплавкие части систем “фторид–оксид”, как в случае у MF_2 и RF_3 , рис. 1.

Для изучения НСАН в конденсированных системах стартовыми веществами должны быть бескислородные фториды. Полное удаление кислорода (как любой примеси) невозможно. Надо определить, какие содержания примеси кислорода в MF_2 и RF_3 допустимы, чтобы считать их номинально бескислородными, и для каких целей.

Настоящие цели – высокотемпературные химические исследования систем и получение кристаллов с участием MF_2 и RF_3 . Из выбранных для рассмотрения анионной нестехиометрии двух семейств фторидов MF_2 и RF_3 для кристаллов CaF_2 и BaF_2 разработка промышленной технологии роста кристаллов уже давно обеспечила производство бескислородных фторидов ШЗЭ.

2.1. Бескислородные MF_2

Фторидное материаловедение столкнулось с анионной нестехиометрией во фторидах ШЗЭ в 50-х годах прошлого столетия, когда кристаллы CaF_2 (флюорита) потребовались гражданскому и оборонному оптическому приборостроению. Важность направлений практического использования поставила вопрос о создании промышленного производства кристаллов фторидных оптических материалов.

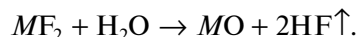
Примесь кислорода во фторидах именовалась “загрязнением”. Очистка расплава CaF_2 (позже BaF_2) от кислорода стала основой организации производства прозрачных в коротковолновой области фундаментального поглощения кристаллов фторидов, делающего их незаменимыми оптическими конструкционными материалами. На поиски путей этой очистки в США было потрачено много лет [13]. Кислороду в технологии флюорита посвящено большое количество работ, рассмотрение которых не входит в задачи данного обзора. Основные технологии производства фторидных оптических кристаллов в разных странах и приемы очистки от кислорода, включая фторирующие атмосферы, рассмотрены в [14].

Промышленные кристаллы CaF_2 и BaF_2 [15] (ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург), используемые в ИК РАН при изучении фторидных систем и получении материалов, содержали 0.01–0.03 мас. % кислорода (100–300 ppmw, метод вакуум-плавления). Такой чистоты достаточно для получения многокомпонентных нестехиометрических кристаллов, не рассеивающих свет и обладающих высоким пропусканием в УФ-области. Этот вывод неоднозначен, так как на стадиях обработки шихты и роста кристаллов иногда использовалось дополнительное фторирование, снижающее содержание кислорода.

Гораздо раньше с пирогидроллизом минерала флюорита столкнулось производство плавиковой кислоты – важнейшего компонента современной как тонкой, так и многотоннажной химии.

2.2. Пирогидроллиз MF_2 парами воды

Реакция разложения нагретого минерала CaF_2 с водяным паром при атмосферном давлении описана [16] в середине позапрошлого века:



В [16] также сообщается, что при обработке кислородом флюорит разлагается, выделяя очень активный газ (фтор?). Реакция приобрела практическое значение как основной метод получения плавиковой кислоты.

Кинетика пирогидроллиза минерала и реактива CaF_2 в твердой фазе при 1050–1250°C потоком пара (1.4 л/мин) различны [17]. Минерал гидролизуется медленнее и превращается в CaO при 1250°C за ~5 ч.

Данные по анионной нестехиометрии во фторидах ШЗЭ, не претендующие на полноту в связи с множеством работ, даны в табл. 1.

Механизм взаимодействия кристалла CaF_2 с парами воды на начальной стадии изучен [19] комплексом методов: ИК-спектроскопии, рентгенографии порошка, кинетики реакций и их энергий активации и др. Начальный этап замещения “фтор–кислород” делится на три переходящие друг в друга стадии, различающиеся по энергиям активации и продуктам, которые были идентифицированы. На первой стадии молекулы H_2O диссоциируют на поверхности CaF_2 на H^+ и OH^{1-} . Протон и решеточный фтор образуют HF , уходящий из сферы реакции. Гидроксил OH^{1-} занимает вакантную позицию (V_F) удаленного F^{1-} с образованием изовалентного твердого раствора. Первая стадия изовалентного замещения $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$ подтверждена ИК-спектрами.

На второй стадии каждая молекула H_2O отдает O^{2-} , вытесняющий $2F^{1-}$ с образованием вакансии V_F и выделением HF .

Третья стадия наступает при достижении равновесной концентрации V_F . Дефекты коагулируют с образованием CaO , найденного рентгенофазовым анализом. Если механизм [19] верен, параметры элементарной ячейки при гидролизе CaF_2 должны изменяться как при аддитивном окрашивании CaF_2 с образованием V_F . Изменения параметра решетки детектируются при температуре >1100°C. При 1150°C параметр достиг насыщения за 144 ч и составил $a = 5.439 \pm 0.004 \text{ \AA}$. Он совпал с параметром решетки аддитивно окрашенного флюорита $a = 5.438 \pm 0.004 \text{ \AA}$, подтверждая предложенный механизм.

Вывод из [19]: взаимодействие MF_2 с парами H_2O на начальном этапе – сложный процесс из трех стадий. В нем замещение $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$ переходит в $2F^{1-} \rightarrow O^{2-} + V_F$. Реакции протекают на поверхности, и сравнение склонности фторидов ШЗЭ к пирогидроллизу не корректно без учета дисперсности.

Внимание к примесям кислорода и катионов в CaF_2 возросло в связи с использованием его для

Таблица 1. Условия анионной нестехиометрии в MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$)

MF_2	Температура, °С	Время, часы	Методы исследования	Реакция	Литература
CaF_2	1250	5	Кинетика 1050–1250°С, химанализ	$CaF_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HF \uparrow$	[16, 17]
CaF_2	1000 ± 25	7–94.7%	Кинетика при 1000°С, химанализ	$CaF_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HF \uparrow$	[18]
CaF_2	1) 1020; 2) 1150; 3) 1150	1) max OH^{1-} 2) 216; 3) $a_{fl} = const$	ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА)	Три стадии начального этапа, подтвержденные анализом	[19]
CaF_2	1100	12	РФА	Растворимость CaO в $CaF_2 > 2400 ppm$	[20]
CaF_2	Расплав 1454 ± 10		УФ-спектроскопия, анализ на кислород	F^{1-} на O^{2-} в CaF_2 без участия H_2O (механизм не известен)	[21]
CaF_2	Эвтектика 1361 ± 5		ДТА, РФА, закалка	Растворимость CaO в CaF_2 5 мол. % CaO при 1361°С	[22]
CaF_2	$> 2 \times 10^3$ пА/см ²	Облучение электронами	Электронный микроскоп	$CaF_2 \rightarrow Ca^0 + F_2 \rightarrow + H_2O (O_2) \rightarrow CaO$	[23]
SrF_2	–	Распад $SrF_{2-2x}O_x$	Визуальный	Фото на рис. 3	
SrF_2	$> 2 \times 10^3$ пА/см ²	Облучение электронами	Электронный микроскоп	$SrF_2 \rightarrow Sr^0 + F_2 \rightarrow + H_2O (O_2) \rightarrow SrO$	[23]
BaF_2	1000 × 25	~40	Гравиметрический + хим-анализ	$BaF_2 + H_2O \rightarrow BaO + 2HF \uparrow$	[18]
BaF_2	$> 2 \times 10^3$ пА/см ²	Облучение электронами	Электронный микроскоп	$BaF_2 \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow BaO$	[23]

микрофотографии. Это комплекс проблем, выходящих за рамки данного сообщения. История работ по получению и глубокой очистке от катионных и анионной примесей кристаллов CaF_2 для микрофотографии изложена в [24]. Для большинства других областей применения CaF_2 в такой дорогостоящей очистке нет необходимости.

2.3. Взаимодействие молекулярного O_2 с расплавом CaF_2

Реакция изучена [21] при росте кристалла методом Бриджмена в установке с контролем скорости потока и давления кислорода над расплавом. Получена линейная зависимость поглощения на длине волны 197 нм от содержания кислорода в интервале 5–150 ppm. Его минимальное содержание в кристалле 5 ppm (предел чувствительности), а максимальное (определенное анализом), введенное в расплав и кристалл, 145 ppm [21]. При росте кристалла кислород ведет себя как изоморфная примесь с эффективным коэффициентом распределения <1. Этот эксперимент говорит в пользу замещения $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ в CaF_2 без участия H_2O .

Термодинамический анализ [25] привел к выводу, что пиролиз фторидов при высоких температурах предпочтительнее окисления.

Вхождение кислорода в кристаллы фторидов ШЗЭ обсуждалось в [26] на основе термодинамических данных реакций дефектообразования. Оценка парциальных давлений F_2 (реакция окисления) и HF (реакция пиролиза) при 1000°С дала величины 10^{-15} и 10^{-3} атм. соответственно. Из этого следует предпочтительность пиролиза, однако реакции окисления, как отмечает автор, нельзя исключать. Им предложен механизм вхождения в кристалл гидроксил-иона с последующей диффузией и захватом кластером дефектов с выделением HF . Оценки [26] подтверждены в [27].

Кинетику проникновения молекулярного кислорода O_2 в кристалл CaF_2 (с 20 ppm кислорода) из воздуха при 1000°С изучили в [20]. Глубина проникновения (~2 мм за 12 ч) лимитировалась диффузией. Кристалл CaF_2 прозрачен от температуры диффузии до 725°С. При этой температуре на контакте с воздухом виден слой с 2000–2400 ppm кислорода из частиц CaO (рентгенофазовый анализ). Остальная часть кристалла прозрачна, что дает оценку растворимости CaO в CaF_2 при 1000°С как ~2400 ppmw.



Рис. 2. Кристаллический блок SrF_2 из недофторированного сплава с выделениями частиц SrO (слева) и диск из того же дофторированного реактива (справа).

Результат образования оксофторида стронция в недофторированном коммерческом реактиве “ SrF_2 ” показан на рис. 2.

В 70-е годы производство неорганических фторидов проводилось “мокрыми” методами (осаждение из водорастворимых солей плавиковой кислотой или бифторидом аммония), а удаление воды велось нагревом. Данные условия благоприятствовали неконтролируемому частичному замещению фтора на кислород. В результате использования таких реактивов для роста лазерных кристаллов получался брак: по данным [28, 29] содержание кислорода в кристаллах $\text{CaF}_2 > 50 \text{ ppm}$ делает их непригодными для лазеров из-за оптических потерь на рассеяние от частиц CaO .

2.4. Системы $\text{MF}_2\text{—MO}$ и нестехиометрические фазы $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$

Оксофториды $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$ образуются в этих системах на основе компонента MF_2 по обменной реакции. Изучение полных фазовых диаграмм систем $\text{MF}_2\text{—MO}$ затруднено высокими температурами плавления MO . Изучают составы, прилегающие к MF_2 , представляющие в данном случае интерес.

Согласно [30] система $\text{CaF}_2\text{—CaO}$ относится к простым эвтектическим. Температура плавления CaF_2 (1360°C) сильно занижена. Растворимость CaO в CaF_2 не найдена, нет данных по устойчивости $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$.

На этом прервем изложение ранних публикаций по системе $\text{CaF}_2\text{—CaO}$, направив читателя к недавней работе [22] с хорошим обзором литературы. Методами ДТА и закалки в ней определена

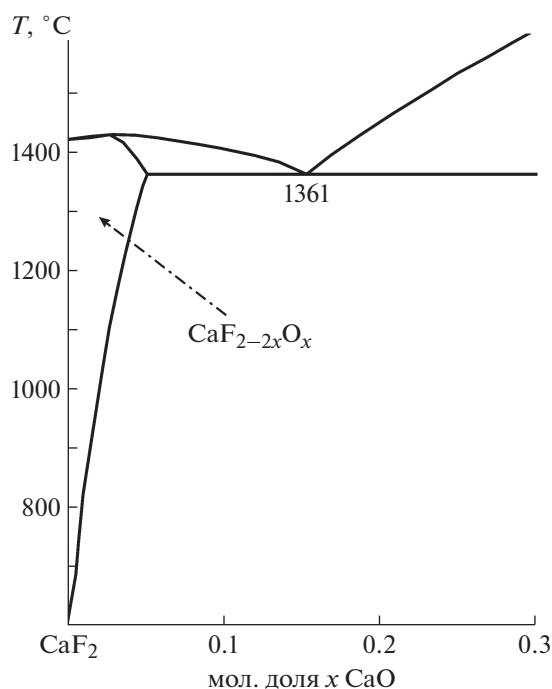


Рис. 3. Часть фазовой диаграммы системы $\text{CaF}_2\text{—CaO}$, примыкающая к CaF_2 [22].

растворимость CaO в CaF_2 (5 мол. % при эвтектике $1361 \pm 5^\circ\text{C}$). Фаза $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ плавится конгруэнтно и распадается при охлаждении. Часть системы $\text{CaF}_2\text{—CaO}$ приведена на рис. 3.

2.5. Деструкция MF_2 до MO при облучении электронами

Наличие частиц CaO (и MO в кристаллах других MF_2) доказано рентгенофазовым анализом и другими методами. Поскольку размеры частиц малы, используется электронная микроскопия. В кристаллах CaF_2 и BaF_2 производства ГОИ им. С.И. Вавилова (содержание кислорода 0.025 и 0.012 мас. % соответственно, метод вакуум-плавления) с помощью дифракции электронов наблюдались частицы соответствующих оксидов [31, 32]. Появление частиц MO трактовалось как распад насыщенного кислородом при высоких температурах оксофторида $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$. Весь кислород, найденный в форме MO , считался собственной исходной примесью расплава и кристалла.

Исследования взаимодействия высокоэнергетического электронного облучения (150 кэВ) с кристаллами MF_2 в колонне электронного микроскопа [23] требуют пересмотра такой трактовки. Показано, что часть частиц MO — результат деструкции MF_2 электронами. В продуктах появляется металл M^0 , реагирующий с кислородом и

(или) остаточной атмосферной влагой в колонне микроскопа с образованием *МО* (или гидроксида в случае BaF_2). Часть частиц *МО*, порожденная облучением MF_2 электронами, не имеет отношения к содержанию кислорода в расплаве и кристалле. В цитируемой работе определен нижний предел энергии электронов, не вызывающий химических превращений MF_2 ($\sim 2 \times 10^3$ пА/см²). Полученные ранее оценки содержания кислорода в виде частиц *МО* в промышленных кристаллах CaF_2 и BaF_2 методами электронной микроскопии не корректны (завышены).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монокристаллы бескислородных CaF_2 и BaF_2 освоены промышленностью, их шихта и расплав успешно очищаются от кислорода разными твердыми и газообразными фторирующими агентами.

Начальный процесс взаимодействия CaF_2 с влажным воздухом (950–1200°C) протекает в несколько последовательных переходящих одна в другую стадий, начинаясь с замещения $\text{F}^{1-} \rightarrow \text{OH}^{1-}$ и заканчиваясь: $2\text{F}^{1-} \rightarrow \text{O}^{2-} + V_{\text{F}}$. Продукт начальной стадии – оксофторид – $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ – термически неустойчив и распадается на CaF_2 и CaO . При температуре эвтектики (1361°C) растворимость CaO в CaF_2 определена как 5 мол. %, а при 1000°C она существенно понижается.

Реакция нагретого MF_2 с водяным паром (“пиролиз”) – способ изоморфного введения кислорода в кристаллы фторидов ШЗЭ в форме оксофторида $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$ – твердого раствора на основе MF_2 . За начальной стадией пиролиза CaF_2 до $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ следует его полное разложение до CaO . Реакция – промышленный способ производства плавиковой кислоты.

Взаимодействием молекулярного O_2 с расплавом в кристалл CaF_2 изоморфно введено до 145 ppm кислорода. Термодинамические оценки отдают предпочтение при высоких температурах “пиролизу” (выделение HF), но не исключают и окисления (выделение F_2).

Изучение фазовых диаграмм систем MF_2 –*МО* ограничено высокими температурами плавления *МО*. Для системы CaF_2 – CaO определены растворимость CaO в CaF_2 и конгруэнтный характер плавления $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$. Для MF_2 начальная стадия анионной нестехиометрии, по-видимому, является единственной. Образующиеся $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$ имеют малые области гомогенности и при охлаждении распадаются. Изученность начальной стадии анионной нестехиометрии в MF_2 следует признать недостаточной, особенно для SrF_2 и BaF_2 .

Автор выражает благодарность Н.И. Сорокину и Д.Н. Каримову за обсуждение, Е.А. Криван-

диой и З.И. Жмуровой за предоставленные кристаллы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
2. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 889.
3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2000. 520 p.
4. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Fluoride Crystals. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
5. *Осико В., Щербаков И.* // Фотоника. 2013. № 3(39). С. 14.
6. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П.* // Кристаллография. 2003. 48. № 1. С. 148.
7. *Соболев Б.П., Инполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Гарашина Л.С.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 3. С. 362.
8. *Соболев Б.П.* Дис. “Нестехиометрия в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов” ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1978.
9. *Anderson J.S.* // Problems of Nonstoichiometry / Ed. Rabenau. Amsterdam; London, North-Holland Publ. Company, 1970.
10. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 75.
11. *Осико В.В., Соболев А.А., Тимошечкин М.И.* // Труды ФИАН. М.: Наука, 1972. Т. 60. С. 71.
12. *Schinn D.B., Eick H.A.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 2. P. 232.
13. *Stockbarger D.S.* // J. Opt. Soc. Am. 1949. V. 39. № 9. P. 31.
14. *Sobolev B.P.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. Suppl. 1. P. 63.
15. *Степанов И.В., Феофилов П.П.* // Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР. 1957. С. 229.
16. *Fremy M.E.* // Annal. Chim. Physique. 1856. V. 47. 3 serie. P. 5.
17. *Мухайлов М.А.* // Изв. Восточных филиалов АН СССР. 1957. № 9. С. 64.
18. *Banks C.V., Burke K.E. et al.* // Analyt. Chim. Acta. 1958. V. 19. P. 239.
19. *Bontinck W.* // Physica. 1958. V. 22. № 8. P. 650.
20. *Phillips W.L., Hanlon J.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 1963. V. 46. № 9. P. 447.
21. *Molchanov A., Friedrich J., Wehrhan G. et al.* // J. Crystal Growth. 2005. V. 273. № 3–4. P. 629.
22. *Kim D.-G., van Hoek C., Liebeske C. et al.* // ISIJ International. 2012. V. 52. № 11. P. 1945.

23. *Николайчик В.И., Соболев Б.П., Запорожец М.А., Авилов А.С.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 2. С. 348.
24. *Mouhovski J.T.* // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. V. 53. P. 79.
25. *Поляченко О.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2. № 6. С. 958.
26. *Catlow C.R.A.* // J. Phys. Chem. Solid. 1977. V. 38. P. 1131.
27. *Jacob K.T., Saji V.S., Waseda Y.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2006. V. 3. № 4. P. 312.
28. *Robinson M., Cripe D.M.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 5. P. 2072.
29. *Robinson M., Hills G., Cripe D.M.*, U.S. patent 3, 649, 552, Mar. 4, 1972.
30. *Будников П.П., Тресветский С.Г.* // Докл. АН СССР. 1953. Т. 89. № 3. С. 479.
31. *Максимов С.К., Авилов Ф.С., Соболев Б.П., Эрре-ро П.* // Тез. докл. IX Рос. конф. по электронной микроскопии, Черноголовка 28–31 мая 2002. С. 162.
32. *Максимов С.К., Авилов А.С., Соболев Б.П., Эрре-ро П.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2004. Т. 69. № 10. С. 24.