—— РОСТ КРИСТАЛЛОВ ——

УДК 546.161 + 661.865 + 548.55 + 544.344.015.3

# ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ К<sub>R3</sub>F<sub>10</sub> (*R* = Tb-Er) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. І. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РАСПЛАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КТb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> И КОРРЕКТИРОВКА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ КF-TbF<sub>3</sub>

© 2021 г. Д. Н. Каримов<sup>1</sup>, И. И. Бучинская<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

\*E-mail: buchinskayaii@gmail.com Поступила в редакцию 22.11.2020 г. После доработки 04.01.2021 г. Принята к публикации 05.01.2021 г.

Кристаллы  $\text{KTb}_3F_{10}$  выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Экспериментально подтвержден инконгруэнтный характер плавления этого соединения. Внесены изменения в фазовую диаграмму системы  $\text{KF}-\text{TbF}_3$ . Выявлено, что оптимальный доперитектический состав расплава для выращивания кристаллов  $\text{KTb}_3F_{10}$  соответствует содержанию 27.5  $\pm$  0.5 мол. % KF. Показано, что состав  $\text{KTb}_3F_{10}$  является частью нестехиометрической фазы переменного состава, параметры кубической (пр. гр. Fm3m) ячейки которой ограничены предельными значениями от 11.679(1) до 11.663(1) Å.

DOI: 10.31857/S0023476121030085

### **ВВЕДЕНИЕ**

Традиционно в качестве изоляторов Фарадея применяются монокристаллы тербий-галлиевого граната [1], однако их использование в лазерных системах с высокой средней мощностью излучения ограничено за счет возникновения термооптических эффектов. Совершенствование лазерных технологий диктует необходимость создания новых лазерных источников в ближней ИК-области с более высокими средней мощностью, энергией импульса, частотой повторения и короткой длительностью импульса и др. [2], что однозначно требует поиска новых материалов для создания мощных оптических изоляторов. Известно, что многие кристаллические неорганические фториды имеют низкие, обычно отрицательные, термооптические коэффициенты. Кроме того, фториды характеризуются низкими нелинейными показателями преломления. Для применения в ближней ИК-области спектра особенно интересными могут быть изотропные магнитоактивные фторидные кристаллы, эффект Фарадея в которых обусловлен ионами Tb<sup>3+</sup> [3-6]. Изученные ранее тербийсодержащие фторидные кристаллы, такие как  $TbF_3$ ,  $Tb_{1-y}(Ca,Sr)_yF_{3-y}$ , LiTbF<sub>4</sub>, анизотропны, а кубическими изотропными средами являются только KTb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (KTF) и  $Na_{0.5-x}Tb_{0.5+x}F_{2+2x}$  (**NTF**) [2, 3, 7, 8].

Кристаллы КТF характеризуются большим содержанием активных ионов, они впервые выращены методом Чохральского [9, 10]. В настоящее время начато промышленное выращивание кристаллов КТF по методу Чохральского (*top-seeded solution growth method*) компанией Northrop Grumman SYNOPTICS для магнитооптических приложений [11, 12]. Детальная технологическая информация не раскрывается.

Направленная кристаллизация расплава в вертикальном варианте метода Бриджмена—Стокбаргера является технически более простой и экономически целесообразной. Для анализа условий выращивания КТF данным методом в первую очередь следует обратиться к диаграмме состояния системы KF—TbF<sub>3</sub>. Характер плавления соединения, наличие и размеры области гомогенности — принципиальная информация для процесса его кристаллизации. Поэтому цель настоящей работы — корректировка диаграммы состояния в области существования КТF и определение оптимального состава для его выращивания из расплава методом направленной кристаллизации.

#### КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Наиболее обширные сведения по фазовым взаимодействиям в этой системе имеются в [10, 13–15]. Однако они во многом противоречивы.



**Рис. 1.** Диаграмма состояния системы KF–TbF<sub>3</sub> по данным [13] (а), [14] (б) и [10] (в).

Впервые диаграмма состояния системы  $KF-TbF_3$ изучена и приведена в [13, 15] (рис. 1а). Именно этот вариант диаграммы состояния получил широкое распространение [16] и до сих пор цитируется. В нем указан полиморфный переход для компонента  $TbF_3$ , хотя известно, что у  $TbF_3$  суще-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

ствует только одна структурная модификация [17]. Обнаруженное полиморфное превращение на самом деле соответствует эвтектоидному распаду оксофторидной фазы  $\text{TbF}_{3-2x}O_x$  в системе  $\text{TbF}_3-\text{Tb}_4O_7$ , как показано в [17]. Таким образом, термографический эффект, интерпретированный как полиморфное превращение, является результатом частичного пирогидролиза образцов в области высокого содержания  $\text{TbF}_3$ .

Попытка внести корректировку в диаграмму состояния и обобщить литературные данные предпринята в [14], где построена сводная диаграмма состояния системы  $KF-TbF_3$ , на которой показана некоторая область гомогенности кубической фазы KTF и ее конгруэнтный характер плавления (рис. 16). По данным [9, 10] соединение  $KTb_3F_{10}$  плавится инконгруэнтно, а его область гомогенности перекрывает составы вплоть до 50 мол. % KF (рис. 1в). Перитектическая точка в системе  $KF-TbF_3$  соответствует составу расплава, содержащему 26–27 мол. % KF [10]. Флюоритоподобная фаза, включающая в себя состав  $KTb_3F_{10}$ , имеет инконгруэнтный характер плавления и по данным [18].

Отметим, что на фазовые равновесия в системе  $KF-TbF_3$  может оказывать влияние наличие примесей. Исходные реактивы у авторов разных работ могут быть загрязнены как анионными (хлор, кислород), так и катионными примесями. Так, анализ используемых для исследований реактивов, приведенный в [10], показал суммарное содержание только катионных примесей порядка 3000 ppm.

Кристаллическую структуру  $KTb_3F_{10}$  следует рассматривать как удвоенную ячейку флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , Z=8). Она впервые описана в [8] на основании мотивов { $Tb_6F_{32}$ }, сформированных из шести антипризм { $TbF_8$ } с анионным кубом { $F_8$ } в центре. Такие кластеры { $Tb_6F_{32}$ } были выявлены при исследовании структуры нового соединения ( $H_3O$ )Yb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ·  $nH_2O$  [19]. Существует также альтернативная трактовка структуры как 3D-упаковки кластеров { $R_6F_{36}$ } [20].

Отжиг кристаллов КТГ при 700°С показал его переход в упорядоченную фазу, отличающуюся от высокотемпературной кубической наличием сверхструктурных рефлексов [18], которое связано с удвоением параметра решетки КТГ. Согласно [21] высокотемпературная флюоритоподобная тетрагональная фаза существует для соединения  $KTb_2F_7$  в интервале температур 803–1007°С. Там же отмечена предрасположенность к образованию протяженной области флюоритоподобных метастабильных твердых растворов в системе  $KF-TbF_3$  при наличии сразу трех флюоритоподобных фаз в низкотемпературной области:  $KTbF_4$ ,  $KTb_2F_7$  и KTF. Вероятно, переохлаждение расплава и кристаллизацию такой метастабильной флюоритовой фазы наблюдали в [10].

По данным диаграммы состояния системы  $KF-DyF_3$ , изученной в [22], соединение  $KDy_3F_{10}$  имеет инконгруэнтный характер плавления. В ряду редкоземельных элементов трифторид  $DyF_3$  расположен правее  $TbF_3$ , и это также говорит в пользу инконгруэнтного характера плавления кристаллов KTF.

Кристаллы КТF ранее выращивали из расплава, содержащего 30 [9] и 28.5 [10] мол. % КF, используя различные модификации метода Чохральского. Приведенные данные нуждаются в уточнении для их применения в методе Бриджмена—Стокбаргера.

Рассмотрим часть диаграммы состояния, прилегающую к составу КТF. Ее изучение методом дифференциального термического анализа затруднено высокой температурой плавления TbF<sub>3</sub> и легкостью гидролиза КF. Поэтому в данной работе проведена прямая кристаллизация расплава компонентов с последующим изучением состава полученных образцов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы две серии образцов: закаленные сплавы составов от 23 и до 29 мол. % КF с шагом 0.5 мол. %; слитки, полученные направленной кристаллизацией шихты составов от 20 до 30 мол. % КF с шагом 0.5 мол. %.

Направленную кристаллизацию слитков проводили из расплава методом Бриджмена в атмосфере CF<sub>4</sub> в многоячеистых графитовых тиглях. Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~60°С/см, скорость опускания тигля – 2.5 мм/ч. Скорость охлаждения не превышала 100°С/ч. Потери на испарение в процессе кристаллизации не превышали 0.5 мас. %. Закалку сплавов, выдержанных для гомогенизации при температуре 1100°С в течение 2 ч. осуществляли путем отключения электропитания нагревателя и последующей непрерывной прокачкой через объем кристаллизационной камеры инертного газа комнатной температуры. В качестве исходной шихты для экспериментов использовали бой ранее полученных оптических кристаллов TbF<sub>3</sub> [3, 6] и гидрофторид КНF<sub>2</sub>, полученный взаимодействием карбоната K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) на излучении Cu $K_{\alpha}$  в диапазоне углов дифракции 2 $\theta = 10^{\circ}$ – 120°. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2



**Рис. 2.** Внешний вид були, полученной направленной кристаллизацией из стехиометрического состава расплава (75 мол. % TbF<sub>3</sub>-25 мол. % KF).

(2017). Для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали пакет программ Jana2006, позволяющий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из расплава стехиометрического состава  $(KF/TbF_3 = 25/75)$  кристаллизуется буля с распределением фаз, характерным для варианта с инконгруэнтным характером кристаллизации (рис. 2). На начальном этапе затвердевания (область I) появляется неоднофазная область, переходящая в прозрачный однофазный участок.

Локализацию перитектической точки проводили на сплавах компонентов. По данным РФА следы  $TbF_3$  в убывающем количестве присутствуют в сплавах, содержащих от 23 до 26 мол. % KF. И только сплавы, начиная с содержания 26.5 мол. % KF по шихте, не содержат  $TbF_3$  (рис. 3). Также наблюдается первичная кристаллизация  $TbF_3$  в булях, содержащих от 23 до 26 мол.% KF (рис. 2). Это указывает на перитектический характер плавления—кристаллизации KTF по схеме:

$$L + \text{TbF}_3 \rightarrow \text{KTb}_3\text{F}_{10}$$
.

Следовательно, точке перитектики на диаграмме состояния отвечает состав 73.5 мол. %  $TbF_3-26.5$  мол. % KF с точностью до 0.5 мол. %. Этот вывод хорошо согласуется с данными [10], где в качестве перитектического указан состав шихты, находящийся между 26 и 27 мол. % KF.

Исследование прозрачных участков выращенных буль (область II на рис. 2) показало, что они являются однофазными (пр. гр.  $Fm\overline{3}m$ ) и соответствуют фазе  $\text{KTb}_3F_{10}$  (PDF № 074-2165).

В нижней части буль (область I на рис. 2), полученных при кристаллизации заперитектических расплавов, стохастически фиксировалось



**Рис. 3.** Дифрактограммы сплавов для составов 23 (*1*), 26 (*2*), 26.5 (*3*), 27 (*4*) мол. % К. Показаны положения рефлексов Брэгга для КТГ (пр. гр. *Fm* $\overline{3}m$ , PDF № 074-2165) и TbF<sub>3</sub> (пр. гр. *Pnma*, PDF № 084-0179). На вставке: увеличенная область 2 $\theta = 22^{\circ}-36^{\circ}$ , рефлексы, соответствующие фазе TbF<sub>3</sub>, обозначены \*.

появление фазы, которая индицируется в пр. гр. *Іттт* с параметрами решетки a =11.6015(2), b == 8.1028(3), c = 32.4495(3) Å (рис. 4). Эта фаза выделяется как самостоятельно в начальный момент кристаллизации (кривая *1*), так и в смеси с TbF<sub>3</sub> (пр. гр. *Pnma*) (кривая *2*) на фоне основной кубической фазы KTF (кривая *3*). Подобная ромбическая фаза (ICSD № 68307) ранее наблюдалась при исследовании системы KF–GdF<sub>3</sub> [23] и по данным [24] представляет собой твердый раствор К<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>F<sub>1+2x</sub> (0.665 < x < 0.735), т.е. состав, близкий к KGd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>. В данном случае, вероятно, это высокотемпературная модификация фазы KTb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>.

Наблюдаемое явление может быть связано как с недостаточной степенью гомогенизации расплава перед процессом выращивания, так и возможным твердофазным распадом соединения КТF и требует дополнительного исследования.

С увеличением концентрации КF в верхних частях полученных слитков (область III на рис. 2) в дополнение к кубической фазе КTF обнаруживаются моноклинная низкотемпературная модификация  $KTb_2F_7$  (PDF № 32-0849) [21] и тригональное соединение  $KTbF_4$ , изоструктурное  $KErF_4$  (PDF № 26-1312).

Проведенные ростовые эксперименты показали, что оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов  $KTb_3F_{10}$  – это доперитекти-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

ческий состав с содержанием  $27.5 \pm 0.5$  мол. % KF (рис. 5а), из которого начинает кристаллизоваться непосредственно KTF.

Кристаллы КТГ представляют собой фазу переменного состава, параметр решетки которой изменяется от a = 11.679(1) Å в начале до 11.663(1) Å в конце кристаллизации (рис. 56). Наличием области гомогенности для фазы КТГ объясняются существенное уширение и сдвиг рефлексов на дифрактограммах изученных сплавов (рис. 3).

На основании данных по спонтанной и направленной кристаллизации из расплава построен фрагмент фазовой диаграммы KF–TbF<sub>3</sub> (область, примыкающая к исследуемому составу KTF). Этот фрагмент схематически представлен на рис. 6.

Выводы о фазовых равновесиях в системе KF– TbF<sub>3</sub> сделаны на основании кристаллизации, которая, строго говоря, не является равновесным процессом, хотя близка к нему. Поэтому нельзя исключать роль переохлаждения расплава и появления метастабильных фаз. Результаты кристаллизации зависят от конфигурации теплового поля и других параметров ростового процесса, в том числе кинетических. Отметим, что нижний предел существования фазы КТF нуждается в дополнительном исследовании.

Предварительные эксперименты по выращиванию кристаллов KDy<sub>3</sub>F<sub>10</sub> также подтвердили



**Рис. 4.** Дифрактограммы областей из нижней части кристаллов, соответствующие ромбической фазе (1), трехфазной смеси (2) и фазе КТГ (3). Показаны положения рефлексов Брэгга для указанных пространственных групп.



**Рис. 5.** Внешний вид одного из слитков КТF, полученных направленной кристаллизацией из расплава состава 27.5 мол. % КF (а), и дифрактограммы порошка из нижнего (1) и верхнего (2) участков прозрачной части выращенной були (б). На вставке показан участок дифрактограммы для образцов 1 и 2 кристалла в окрестности брэгговских рефлексов 626 и 408.



**Рис. 6.** Вероятный вид фрагмента диаграммы состояния системы  $KF-TbF_3$ . L – жидкость.

его инконгруэнтный характер плавления. При кристаллизации расплава стехиометрического состава на начальной стадии образуется смесь  $KDy_3F_{10}$  и  $DyF_3$ , что подтверждают данные [22]. Соединение  $TbF_3$  находится на границе морфотропного перехода структурных типов (GdF<sub>3</sub> существует в двух полиморфных модификациях: тисонита и  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, а  $TbF_3$  – только в виде  $\beta$ -YF<sub>3</sub>), поэтому интуитивно здесь ожидается смена характера плавления  $KR_3F_{10}$ . Но, вероятно, переход от перитектики к эвтектике для этой фазы происходит только в системе KF-HoF<sub>3</sub>.

## выводы

Уточнено положение перитектической точки образования КТF на диаграмме состояния KF–TbF<sub>3</sub>. Экспериментально определены условия для выращивания КТF методом Бриджмена–Стокбаргера. Оптимальный состав расплава для выращивания этих кристаллов соответствует содержанию 27.5  $\pm$  0.5 мол. % KF. Выявлено, что кристаллы КТF являются фазой переменного состава, что требует детального структурного исследования е нестехиометрии и пределов

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (проект RFMEFI62119X0035).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Manzi D. // Lasers Optronics. 1989. V. 8. P. 63.
- Vojna D., Slezák O., Lucianetti A., Mocek T. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 15. P. 3160. https://doi.org/10.3390/app9153160

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

- Valiev U.V., Karimov D.N., Burdick G.W. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 243105. https://doi.org/10.1063/1.4989839
- Vasyliev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460. https://doi.org/10.1364/OE.20.014460
- Каримов Д.Н., Соболев Б.П., Иванов И.А. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 788. https://doi.org/10.7868/S0023476114050099
- Каримов Д.Н., Лисовенко Д.С., Сизова Н.Л., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 106. https://doi.org/10.7868/S0023476118010101
- Chamberlain S.L., Luo G., Corruccini L.R. // Phys. Rev. B 2003. V. 67. P. 134414. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134414
- Подберезская Н.В., Потапов О.Г., Борисов С.В., Гатилов Ю.В. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 5. С. 948.
- Weber M.J., Morgret R., Leung S.Y. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3464. https://doi.org/10.1063/1.325255
- Potassium terbium fluoride crystal growth development for faraday rotator discs fabrication, 6 July 1978– 6 February 1979. United States. https://doi.org/10.2172/5983726. https://www.osti.gov/servlets/purl/5983726
- Stevens K. T., Schlichting W., Foundos G. et al. // Laser Technik J. 2016. V. 3. P. 18. https://doi.org/10.1002/latj.201600017
- Schlichting W., Stevens K., Foundos G., Payne A. // Proc. SPIE. 2017. P. 104481N. https://doi.org/10.1117/12.2279684
- 13. Бацанова Л.Р., Доронина В.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8. № 12. С. 2142.
- Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
- 15. Доронина В.П., Тарышкина О.Г., Подберезская Н.В., Бацанова Л.Р. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 4. С. 643.
- 16. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Ч. 2 / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
- 17. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steynberg D.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1/2. P. 191. https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6
- Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии 1980. Т. 25. № 6. С. 1501.
- Maguer J.-J., Crosnier-Lopez M.P., Courbion G. // J. Solid State Chem. 1997. V. 128. № 1. P. 42. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7145
- 20. Bevan D.J.M., Lawton S.E. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 55. https://doi.org/10.1107/S0108768186098580
- 21. Хайдуков Н.М., Филатова Т.Г., Икрами М.Б., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.
- De Kozak A., Almai M. // Rev. Chim. Miner. 1978.
  V. 15. P. 139.
- 23. Le Fur Y., Aleonard S., Gorius M.F., Roux M.T. // Z. Kristallogr. 1988. B. 182 S. 281. https://doi.org/10.1524/zkri.1988.182.14.281
- Gredin P., Labéguerie J., Pierrard A. et al. // Solid. State Sci. 2004. V. 6. P. 1221. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.07.010