

ВЫРАЩИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ KR_3F_{10} ($R = Tb-Er$) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. II. УТОЧНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПЛАВЛЕНИЯ, ВЫРАЩИВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ KDy_3F_{10}

© 2021 г. Д. Н. Каримов¹, И. И. Бучинская^{1,*}, П. А. Попов², А. В. Кошелев¹, Н. В. Самсонова¹

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

² Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

*E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Кристаллы KDy_3F_{10} выращены из расплава методом Бриджмена. Подтвержден инконгруэнтный характер плавления этого соединения. Экспериментально определен оптимальный состав расплава для выращивания кристаллов KDy_3F_{10} – 27.0 ± 0.5 мол. % KF. KDy_3F_{10} , так же как и KTb_3F_{10} , является фазой переменного состава и характеризуется наличием небольшой области гомогенности, параметр кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) решетки которой ограничен значениями от 11.6276(2) до 11.6118(2) Å. Впервые изучена температурная зависимость теплопроводности кристаллов KDy_3F_{10} и DyF_3 и исследованы их некоторые оптические характеристики.

DOI: 10.31857/S0023476121060175

ВВЕДЕНИЕ

В первой части работы были рассмотрены особенности получения кубических кристаллов KTb_3F_{10} (КТФ) [1]. Кроме Tb-содержащих кристаллов интерес представляют материалы, содержащие другие редкоземельные ионы (такие, как Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+}). Они перспективны в качестве сред для лазеров среднего ИК-диапазона, которые находят широкое практическое применение в медицинских технологиях, биологии, для различных лидарных систем [2]. Кристаллы семейства KR_3F_{10} содержат большое количество ионов R^{3+} в изотропной матрице и могут использоваться как активные и пассивные элементы в оптике и фотонике [3, 4]. Кристаллы KDy_3F_{10} (KDF) благодаря высокой величине магнитного момента ионов Dy^{3+} являются перспективным материалом для магнитооптики и исследования магнетизма [4, 5].

Имеются немногочисленные данные о синтезе KDF в виде дисперсных наночастиц сольвотермальным методом [6], мелких кристаллов в процессе гидротермального синтеза [7, 8], информация о получении этого соединения в виде крупных кристаллов весьма ограничена. В работах, посвященных исследованию магнитных свойств этих кристаллов, лишь вскользь приведена информация о получении исследуемого объекта [4, 5]. В [5] кристаллы KDF были выращены из рас-

плава в герметичном Ni-контейнере методом Бриджмена, параметр кубической решетки полученного кристалла $a = 11.634$ Å, что согласуется со структурными данными, приведенными в [9] (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.616$ Å, $Z = 8$).

Настоящая работа посвящена изучению процесса выращивания кристаллов KDy_3F_{10} из расплава и предварительной оценке некоторых их физических свойств.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Характер плавления KDF. Диаграмма состояния системы KF– DyF_3 изучена в [9, 10]. Как и для системы KF– TbF_3 , приведенные данные противоречивы. На рис. 1 показана диаграмма состояния этой системы по [9], KDF образует перитектику с DyF_3 , область гомогенности не указана. По данным [10] KDF имеет конгруэнтный характер плавления, присутствует полиморфизм DyF_3 . Это, так же как в случае с КТФ, является результатом кислородного загрязнения. Основная технологическая проблема при работе с KF связана с его пиролизом, как указывалось в [1]. Обобщенная диаграмма состояния системы KF– DyF_3 , где подтверждено наличие пяти соединений, скорректированы температуры ликвидуса и по-

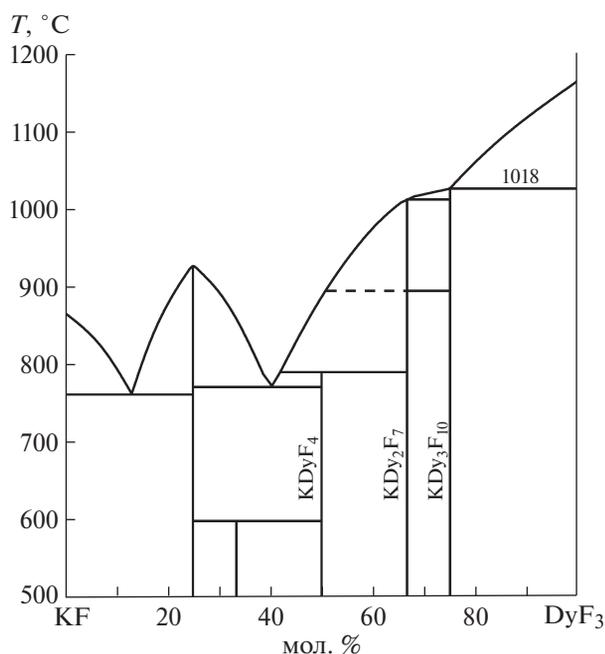


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы KF–DyF₃ по данным [9].

лиморфных переходов, но показан конгруэнтный характер плавления KDF, представлена в [11].

Для выращивания качественных кристаллов, в первую очередь, важно понимание их характера плавления, поэтому была проведена проверка опубликованных данных о характере плавления KDF путем прямой кристаллизации из расплава разных соотношений компонентов с последующим изучением состава полученных образцов.

Кристаллизацию проводили по методике, подробно описанной в [1]. По аналогии с экспериментами по кристаллизации KTF для выращивания KDF взяты составы шихты с 25 и 27 мол. % KF и получены кристаллические булы диаметром 12 мм и длиной до 50 мм. В качестве исходных реактивов использовали порошок DyF₃ (99.99 мас. %, LANHIT) и гидрофторид KHF₂, полученный взаимодействием карбоната K₂CO₃ (99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF. Потери на испарение расплава составляли не более 0.5 мас. %. Для сравнения свойств были выращены ромбические кристаллы DyF₃ по методике, приведенной в [12].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) на излучении CuK_α в диапазоне углов 2θ = 10°–120°. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали пакет программ Jana2006, позволяю-



Рис. 2. Внешний вид булы (диаметр 12 мм), полученной направленной кристаллизацией расплава стехиометрического состава KDy₃F₁₀ (25 мол. % KF по шихте).

щий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур.

Из расплава стехиометрического состава (KF/DyF₃ = 25/75) получается була с распределением фаз, характерным для варианта с инконгруэнтным характером кристаллизации (рис. 2), точно так же, как в случае выращивания кристаллов KTF. На начальном этапе формируется двухфазная область, представляющая собой смесь KDy₃F₁₀ и DyF₃ (рис. 3, дифрактограмма 2), которая затем переходит в визуально прозрачный однородный кристалл. Исследование прозрачных участков выращенных булы (рис. 3, дифрактограмма 3) показало, что они являются однофазными (пр. гр. *Fm* $\bar{3}$ *m*) и соответствуют соединению KDy₃F₁₀ (PDF № 039-0729).

Результаты направленной кристаллизации подтверждают первичное образование из расплава DyF₃, т.е. перитектический характер плавления-кристаллизации KDF по схеме: $L + DyF_3 \rightarrow KDy_3F_{10}$, что соответствует данным [9].

В верхней непрозрачной части булы KDy₃F₁₀ (рис. 3, дифрактограмма 4) обнаруживается присутствие тетрагональной KDyF₄ и моноклинной KDy₂F₇ (PDF № 039-0730) фаз [9, 13]. Дифрактограмма номинально чистых кристаллов DyF₃, кристаллизующихся в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*, $a = 6.4406(2)$, $b = 6.8880(1)$, $c = 4.3671(1)$ Å), приведена на рис. 3 (дифрактограмма 1) для сравнения.

При использовании шихты, содержащей 27 мол. % KF, был выращен однородный про-

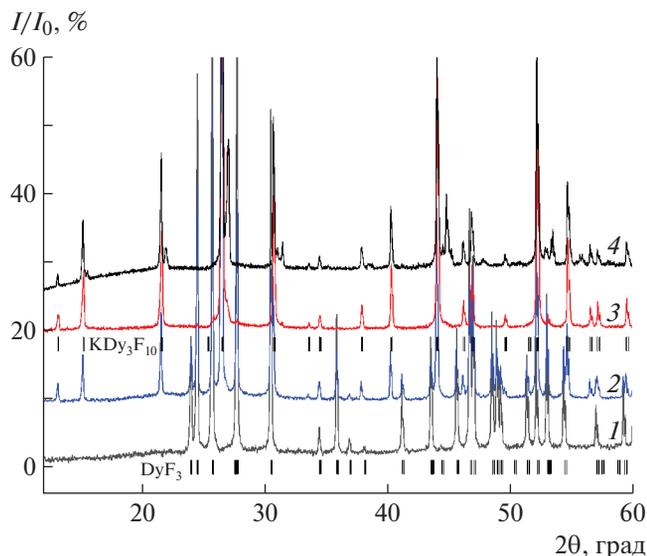


Рис. 3. Дифрактограммы кристалла DyF_3 (1) и образцов, вырезанных из нижней (2), средней (3) и верхней (4) частей булы, полученной направленной кристаллизацией из шихты состава 25 мол. % KF. Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений DyF_3 (пр. гр. $Pnma$, PDF № 084-0179) и KDF (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, PDF № 039-0729).

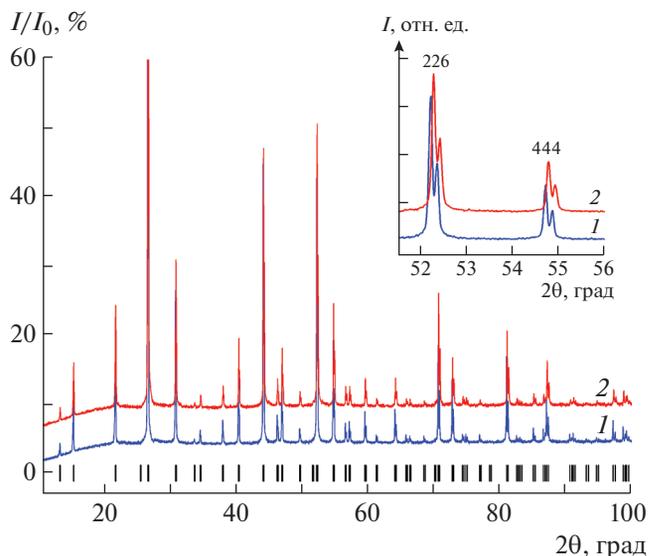


Рис. 4. Дифрактограммы образцов KDF, вырезанных из нижней (1) и верхней (2) частей прозрачного участка булы, полученной направленной кристаллизацией из шихты состава 27 мол. % KF. Показаны положения рефлексов Брэгга для KDF (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.6276(2) \text{ \AA}$). На вставке показан участок дифрактограммы для образцов 1 и 2 в окрестности брэгговских рефлексов 226 и 444.

зрачный кристалл, не имеющий в нижней части двухфазной области. Таким образом, для выращивания KDF направленной кристаллизацией может быть использован доперитектический состав шихты $KF/DyF_3 = 27/73$ (мол. %).

Кристаллы KDF, так же как KTF [1], являются нестехиометрической фазой, параметр решетки которой изменяется от значения $a = 11.6276(2)$ в начале до $11.6118(2) \text{ \AA}$ в конце слитка (рис. 4). Заметное уменьшение параметра решетки в процессе кристаллизации указывает на обогащение состава этого твердого раствора фторидом калия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Плотность кристаллов KDF, определенная методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при комнатной температуре, составила $6.021(5) \text{ г/см}^3$. Рентгеновская плотность этих кристаллов выше и составляет 6.054 и 6.066 г/см^3 для нижней и верхней частей кристалла соответственно. Причиной пониженного экспериментального значения плотности может быть наличие дефектов.

Образцы кристаллов KDF для исследования физических характеристик вырезали из центральных участков и полировали (вставка на рис. 5).

Показатель преломления n_D (длина волны $\lambda = 0.589 \text{ мкм}$), измеренный рефрактометрическим методом (иммерсионная жидкость α -бромнафталин) при комнатной температуре при помощи ре-

фрактометра ИРФ-454, составил $n_D = 1.514(1)$. Эта величина близка к показателям преломления других нестехиометрических фторидов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M – щелочноземельные, R – редкоземельные катионы) [14]. С использованием метода аддитивности молекулярных рефракций [15] и данных для KF [16] получено расчетное значение показателя преломления KDF $n = 1.508$, которое удовле-

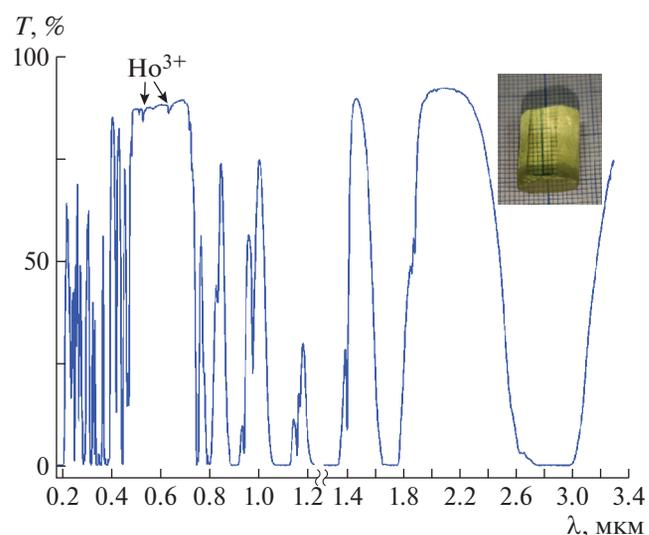


Рис. 5. Спектр пропускания кристалла KDF (толщина образца $h = 5 \text{ мм}$).

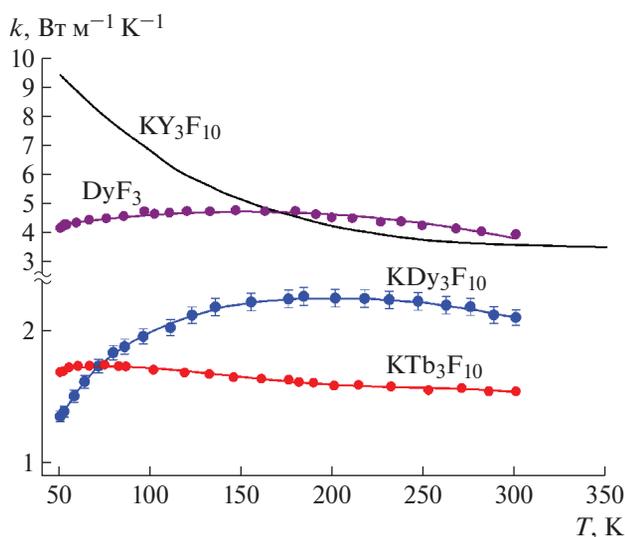


Рис. 6. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов KY_3F_{10} , DyF_3 , KDF и KTF .

творительно согласуется с экспериментальным. Это демонстрирует применимость методики [15] для оценки показателя преломления кристаллических материалов сложного химического состава.

Спектры пропускания исследуемых кристаллов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) в диапазоне длин волн $\lambda = 0.19$ – 3.30 мкм.

Спектр пропускания кристалла KDF представлен на рис. 5. Наблюдаемые полосы характерны для кристаллов, содержащих ионы Dy^{3+} , которые определяются электро-дипольными переходами внутри $4f^8$ -конфигурации этого иона [17]. Кристаллы KDF имеют окна прозрачности в диапазонах 1.5 – 1.6 и 1.9 – 2.5 мкм. В видимом диапазоне спектра присутствуют дополнительные полосы, связанные с неконтролируемым содержанием ионов Ho^{3+} .

Теплофизические измерения. Теплопроводность кристалла $k(T)$ измеряли методом абсолютного стационарного осевого теплового потока в интервале температур $T = 50$ – 300 К. Подробно процедура измерения описана в [18]. Образец представлял собой неориентированный параллелепипед размером $6 \times 6 \times 20$ мм³. Погрешность определения абсолютного значения k не превышала $\pm 5\%$.

Результаты измерения теплопроводности KDy_3F_{10} в сравнении с $k(T)$ DyF_3 , KY_3F_{10} [19] и KTb_3F_{10} [20] представлены на рис. 6.

По абсолютной величине теплопроводности кристалл KDF превосходит KTF , но уступает иттриевому изоструктурному аналогу KY_3F_{10} . Значение коэффициента теплопроводности KDF со-

ставляет $k = 2.1$ Вт/(мК) при $T = 300$ К. Температурная зависимость $k(T)$ слабая, что позволяет методом экстраполяции достаточно уверенно оценивать теплопроводность при повышенных температурах. Вид полученного графика $k(T)$ можно считать промежуточным между характерным для монокристаллов с совершенной структурой (например, KY_3F_{10}) и типичным для стекол. При понижении температуры от $T \approx 170$ К наблюдается явное стремление $k(T)$ в точку $(0, 0)$. Вместе с понижением зависимости $k(T)$ это свидетельствует о кристаллическом состоянии материала. А малость величины теплопроводности и слабость ее температурной зависимости однозначно указывает на интенсивное фононное рассеяние, причем в широкой температурной области. Причиной рассеяния могут быть структурные дефекты, однако явных признаков их наличия не обнаружено. Гомогенность исследованного образца также не дает оснований для предположений о фонон-дефектном рассеянии. Рассеяние тепловых фононов может быть обусловлено сильной магнитоактивностью ионов Dy^{3+} . В пользу этого предположения свидетельствуют и похожие результаты исследования температурной зависимости теплопроводности кристалла DyF_3 .

Предварительные эксперименты по кристаллизации образцов в системе KF – HoF_3 также свидетельствуют об инконгруэнтном характере плавления кристаллов KHo_3F_{10} . Поэтому переход от перитектики к эвтектике для KR_3F_{10} в ряду систем KF – RF_3 соединения происходит не ранее, чем в системе KF – ErF_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтвержден перитектический характер плавления кристаллов KDF . Экспериментально определены условия для его выращивания методом Бриджмена. Оптимальным составом расплава для выращивания этих кристаллов можно считать величину 27.0 ± 0.5 мол. % KF . У соединения обнаружено наличие существенной области гомогенности, что требует детального структурного исследования природы его нестехиометрии.

Авторы выражают благодарность Н.А. Ивановской, Т.Б. Косовой и Б.В. Набатову за помощь в получении экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877) в части отработки методики выращивания кристаллических образцов и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН в части характеризации

свойств кристаллов с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каримов Д.Н., Бучинская И.И.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 497.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121030085>
2. *Majewski M.R., Woodward R.I., Jackson S.D.* // Laser Photonics Rev. 2020. V. 14. P. 1900195.
<https://doi.org/10.1002/lpor.201900195>
3. *Vojna D., Slezák O., Lucianetti A., Mocek T.* // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 15. P. 3160.
<https://doi.org/10.3390/app9153160>
4. *Винокуров А.В., Малкин Б.З., Столов А.Л.* // ФТТ. 1996. Т. 38. № 3. С. 751.
5. *Chamberlain S.L., Luo G., Corruccini L.R.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134414>
6. *Li C., Yang D., Cheng Z. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. P. 670.
<https://doi.org/10.1039/c1ce06087b>
7. *Fangtian Y., Shihua H., Qiufeng S.* // J. Rare Earth. 2010. V. 28. № 5. P. 676.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60177-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60177-0)
8. *Хайдуков Н.М., Филатова Т.Г., Икрами М.Б., Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.
9. *De Kozak A., Almai M.* // Rev. Chim. Miner. 1978. V. 15. P. 139.
10. *Ардашников Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В.* // Журн. неорган. химии 1980. Т. 25. № 6. С. 1501.
11. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
12. *Valiev U.V., Karimov D.N., Burdick G.W. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. 121. P. 243105.
<https://doi.org/10.1063/1.4989839>
13. *Хайдуков Н.М., Федоров П.П., Абрамов Н.А.* // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 12. С. 992.
14. *Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
15. *Константинова А.Ф., Кривандина Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1050.
16. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высш. шк., 1976. 304 с.
17. *Vasyliov V., Villora E.G., Nakamura M. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. № 13. P. 14460.
<https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
18. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al.* // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
19. *Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В. и др.* // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 1. С. 32.
20. *Karimov D.N., Burchinskaya I.I., Arkharova N.A. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 285.
<https://doi.org/10.3390/cryst11030285>