

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 54-143+532.133

**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ  
В СИСТЕМАХ  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $R = \text{La, Gd, Tb, Yb, Lu}$ )**

© 2022 г. Н. И. Сорокин\*

*<sup>a</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия*

\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.

После доработки 09.01.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

По диффузионным данным рассчитаны коэффициенты динамической вязкости ионных фторидных расплавов в бинарных системах  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $R =$  редкоземельные элементы  $\text{La, Gd, Tb, Yb, Lu}$ ). Наблюдается сильная зависимость вязкости расплавов в области малых концентраций редкоземельных фторидов. С увеличением концентрации компонента  $\text{RF}_3$  вязкость расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  уменьшается, в то время как с уменьшением радиуса ионов  $\text{R}^{3+}$  она увеличивается.

*Ключевые слова:* расплавы, вязкость, диффузия, фториды, редкоземельные элементы, щелочноземельные элементы

DOI: 10.31857/S0044457X22080256

### ВВЕДЕНИЕ

Расплавы фторидов широко используются во фторидном материаловедении, в металлургии и стекловарении, при выращивании объемных кристаллов. Динамическая вязкость ( $\eta$ ) расплава является его важнейшей технологической характеристикой, с которой связана способность расплава вытягиваться в волокно и образовывать стекла. Величина вязкости зависит от химического состава и атомного строения расплавов и может изменяться в широких пределах. Вязкость типичных ионных расплавов (например,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{LaCl}_3$ ) равна  $\eta \sim 10^{-3}\text{--}10^{-2}$  Па с, для расплавов стекол она составляет  $\eta \sim 10$  Па с. Для сравнения вязкость стекол в твердом состоянии достигает  $\eta \sim 10^{19}$  Па с.

Нестехиометрические твердые фазы  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R$  – редкоземельные элементы, РЗЭ) со структурой флюорита (структурный тип  $\text{CaF}_2$ ) являются перспективными многофункциональными фторидными материалами для фотоники и ионики [1, 2]. Основным методом выращивания кристаллов нестехиометрических флюоритов является направленная кристаллизация из расплава по методу Бриджмена [3]. Для развития технологии роста кристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  важно знать вязкостные свойства двухкомпонентных расплавов в системах  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ . Однако экспериментальные  $\eta$ -данные для расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  не найдены. Для прогнозирования масштаба изменения вязкостных

свойств фторидных расплавов необходимо установить корреляции между величиной вязкости и химическим составом.

Цель настоящей работы – расчет коэффициентов вязкости ионных расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в системах  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}$ ) и установление взаимосвязи между величиной вязкости и химическим составом этих расплавов.

### РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Связь между коэффициентом динамической вязкости  $\eta$  расплава, коэффициентом диффузии  $D$  и радиусом  $r$  диффундирующей частицы устанавливает уравнение Стокса–Эйнштейна:

$$\eta = [1/6\pi r][kT/D].$$

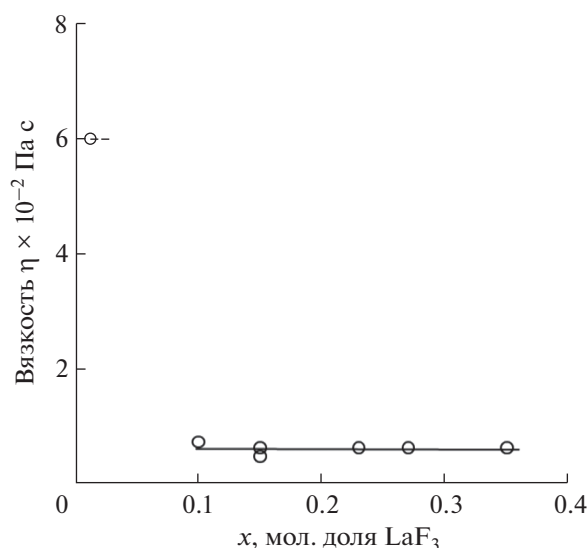
В качестве диффундирующих частиц в расплавах  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  предложено рассматривать катионы РЗЭ  $\text{R}^{3+}$  [4]. Большинство данных по коэффициентам диффузии редкоземельных катионов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) в расплавах  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  было получено косвенным методом в экспериментах по направленной кристаллизации [4, 5]. В [6] коэффициент диффузии  $\text{Tb}^{3+}$  в расплаве  $\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$  (0.5 мол. %  $\text{TbF}_3$ ) экспериментально определен методом радиоактивных изотопов. Значения коэффициентов диффузии  $D$  в расплавах  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Рассчитанные значения динамической вязкости расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ 

Расплав	Состав, $x$	Коэффициент диффузии ионов $\text{R}^{3+}$ $D$ , $\text{см}^2/\text{с}$	Радиус иона $\text{R}^{3+}$ $r_{\text{R}^{3+}}$ , $\text{Å}$ [7]	Вязкость расплава $\eta$ , Па с
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.01	$2 \times 10^{-6}$ [4, 5]	1.160	$6 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.10	$1.7 \times 10^{-5}$ [4]		$7 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.15	$2 \times 10^{-5}$ [4] $2.5 \times 10^{-5}$ [5]		$6 \times 10^{-3}$ $4.5 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.23	$2 \times 10^{-5}$ [4]		$6 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.27	$2 \times 10^{-5}$ [4]		$6 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$	0.35	$2 \times 10^{-5}$ [4]		$6 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$	0.10	$1.2 \times 10^{-5}$ [4]	1.053	$1 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_{2+x}$	0.005	$4.5 \times 10^{-5}$ [6]	1.040	$7.5 \times 10^{-3}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$	0.10	$5 \times 10^{-6}$ [4]	0.985	$2.7 \times 10^{-2}$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$	0.10	$1 \times 10^{-5}$ [4, 5]	0.977	$1.3 \times 10^{-2}$

Расчет вязкостных свойств расплавов выполнен при  $T = 1800$  К. Значения эффективных радиусов ионов  $\text{R}^{3+}$  взяты из работы [7]. Рассчитанные по уравнению Стокса–Эйнштейна коэффициенты вязкости приведены в табл. 1. Видно, что значения коэффициентов  $\eta$  для двухкомпонентных расплавов в системах  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) являются типичными для ионных расплавов.

Рассмотрим изменение вязкостных свойств расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  от их состава ( $x$ ) и природы РЗЭ ( $\text{R}$ ). На рис. 1 показана зависимость вяз-

**Рис. 1.** Зависимость коэффициента вязкости расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  от состава  $x$ .

кости  $\eta$  расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  от количественного состава ( $x$ ). С увеличением концентрации “примесного” компонента от 1 до 10 мол. %  $\text{LaF}_3$  вязкость расплавов уменьшается в  $\sim 10$  раз. Далее при концентрации 10–35 мол. %  $\text{LaF}_3$  она практически не изменяется. Концентрационное снижение вязкости наблюдалось также в экспериментальном исследовании ионных расплавов  $\text{K}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Cl}_{2+x}$  в хлоридной системе  $\text{KCl--PbCl}_2$  [8].

В [9] рассмотрено концентрационное поведение параметров процессов переноса в растворах  $\text{LaF}_3$  в  $\text{SrF}_2$  в расплавленном (диффузия  $D$ ) и кристаллическом (ионный транспорт  $\sigma$ ) состоянии. Концентрационные зависимости  $\eta = f(x)$ ,  $D = f(x)$  для расплавов и  $\sigma = f(x)$  для твердых растворов имеют общую особенность. В разбавленных ( $x \sim 0.01$ ) и концентрированных ( $x > 0.1$ ) растворах наблюдается существенное различие в значениях  $\eta$ ,  $D$ ,  $\sigma$ . При  $x > 0.1$  величины  $\eta$ ,  $D$ ,  $\sigma$  концентрационно независимы. В [10] концентрационная зависимость  $\sigma = f(x)$  для твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  объяснена в рамках перколяционной модели. При пороговой концентрации  $x_0 \sim 0.07$  [11] возникают непрерывные структурные каналы проводимости из-за пространственного перекрытия дефектных областей, хаотически расположенных в структуре твердых растворов. Совпадение поведения зависимостей  $\eta = f(x)$  и  $\sigma = f(x)$  может указывать на применимость перколяционной модели для описания вязкостных свойств расплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ .

На рис. 2 показана зависимость вязкости  $\eta$  в изоконцентрационной серии расплавов  $\text{Sr}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) от качественного состава ( $\text{R}$ ). Видно, что вязкость расплавов увели-

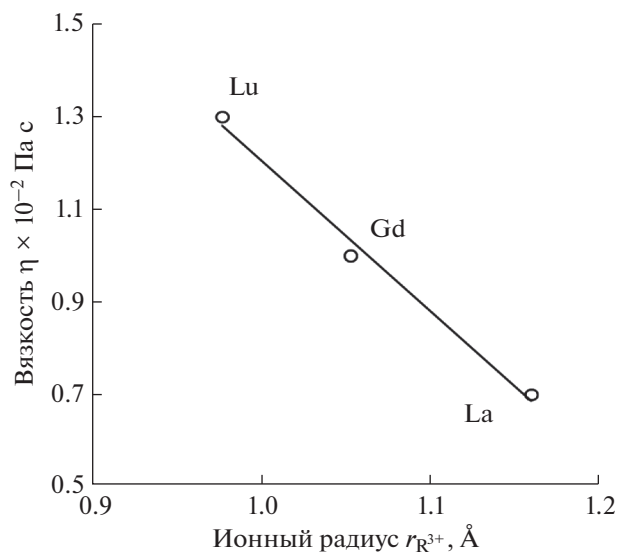


Рис. 2. Зависимость коэффициента вязкости расплавов  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = La, Gd, Lu$ ) от радиуса редкоземельных ионов  $R^{3+}$ .

чивается с уменьшением радиуса ионов  $R^{3+}$  от  $La^{3+}$  (1.160 Å) до  $Lu^{3+}$  (0.977). Завышенное значение коэффициента  $\eta$  для расплава  $Sr_{0.9}Tb_{0.1}F_{2.1}$  (табл. 1) по сравнению с зависимостью, представленной на рис. 2, может быть связано с неточным определением его состава. Полученные результаты согласуются с поведением ионных расплавов, определяемым соотношением Литтлтона–Евстропова [12]: чем больше проводимость (коэффициент диффузии) расплава, тем меньше его вязкость.

Основной структурной особенностью ионного расплава (ионной жидкости) является ближний порядок расположения ионов, в отличие от кристаллов, обладающих дальним порядком. К сожалению, структура расплавов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  не изучена. Однако можно сделать некоторые предположения исходя из высокотемпературных структурных данных для флюоритовой модификации  $\beta$ - $PbF_2$  [13, 14]. Кристаллы  $\beta$ - $PbF_2$  обладают самой низкой температурой плавления ( $1098 \pm 5$  К [3]) среди дифторидов со структурой флюорита, и эффективные радиусы катионов  $Sr^{2+}$  (1.26 Å) и  $Pb^{2+}$  (1.29 Å) не сильно отличаются.

При температурах на 200–300 К ниже температуры плавления во флюоритах  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ) происходят размытые, протяженные по температуре фазовые переходы [15]. В ходе этих фазовых переходов низкотемпературные упорядоченные структурные формы  $lt$ - $MF_2$  трансформируются в высокотемпературные разупорядоченные формы  $ht$ - $MF_2$ . Структурное разу-

порядочение в фазах  $ht$ - $MF_2$  происходит в анионной (фторной) подрешетке.

Для твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  температурная область существования высокотемпературных разупорядоченных фаз увеличивается за счет понижения размытого фазового перехода [16]. Предполагается [9], что атомное строение расплавов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  и кристаллическая структура разупорядоченных форм твердых растворов  $ht$ - $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  близки. Поэтому в ионных расплавах  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  может, по-видимому, сохраниться ближний порядок – структурные кластеры, обнаруженные в рентгено- и нейтронодифракционных исследованиях кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  [17–20]. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчитанные значения динамической вязкости двухкомпонентных расплавов в системах  $SrF_2$ – $RF_3$  изменяются в пределах  $6 \times 10^{-3}$ – $6 \times 10^{-2}$  Па·с и являются типичными для ионных расплавов. Обнаружена сильная зависимость вязкости расплавов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  в области малых концентраций редкоземельных фторидов ( $x$ ). Вязкость расплавов  $Sr_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = La, Gd, Lu$ ) увеличивается с уменьшением радиуса ионов  $R^{3+}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. 465 p.
2. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148. [Sobolev B.P., Golubev A.M., Herrero P. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 1. P. 141.] <https://doi.org/10.1134/1.1541755>
3. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona, Spain: Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans (2000–2001) 960 p.
4. Федоров П.П., Туркина Т.М., Мелешина В.А., Соболев Б.П. Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198.

5. Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев, Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146. [*Turkina T.M., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Sov. Phys. Crystallogr* 1986. V. 31. № 1. P. 146.]
6. Карелин В.В. Физико-химические основы получения монокристаллических материалов в твердых растворах фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов. Дис. д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1985. 361 с.
7. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
8. Harrap V.S., Neumann E. // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 268.
9. Сорокин Н.И. // *Журн. неорган. химии*. 1995. Т. 40. № 2. С. 227.
10. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // *Физика тв. тела*. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748. [*Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // *Sov. Phys. Solid State*. 1983. V. 25. № 6. P. 1007.]
11. Сорокин Н.И. // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 1. С. 233. [*Sorokin N.I.* // *Sov. Phys. Crystallogr*. 1993. V. 38. № 1. P. 233.]
12. Мурин И.В., Старцев Ю.К., А.А. Пронкин А.А. // 10-е Междунар. совещ. “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела”. Черногоровка. 14–16 июня 2010. С. 107.
13. Shapiro S.M., Reidinger F. *Physics of Superionic Conductors* / Ed. Salamon M.B. Berlin: Springer, 1979. P. 45.
14. Koto K., Schulz H., Huggins R.A. // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3. P. 381.
15. Chadwick A.V. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. P. 209.
16. Catlow C.R.A., Comins J.D., Germano F.A. et al. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1981. V. 14. P. 329.
17. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др. // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. № 2. С. 248. [*Muradyan L.A., Maksimov B.A., Mamin B.F. et al.* // *Sov. Phys. Crystallogr*. 1986. V. 31. № 2. P. 145.]
18. Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // *Коорд. химия*. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
19. Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калюканов А.И. и др. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 1. С. 47. [*Sulyanova E.A., Bolotina N.B., Kalukanov A.I et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2019. V. 64. № 1. P. 41.] <https://doi.org/10.1134/S1063774519010279>
20. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. № 6. С. 874. [*Sulyanova E.A., Karimov D.N., Sobolev B.P.* // *Crystallogr. Rep.* 2019. V. 64. № 6. P. 873.] <https://doi.org/10.1134/S1063774519050225>