

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ И ПЛОТНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

© 2021 г. Н. И. Сорокин^{а, *}

^аИнститут 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 18.11.2020 г.

После доработки 22.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Изучены концентрационные зависимости параметра решетки $a = f(x)$ и плотности $\rho = f(x)$ для монокристаллов трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ (тип флюорита – CaF_2 , $0 \leq x \leq 0.2$, x – мольная доля LuF_3), полученных из расплава по методу Бриджмена. Экспериментальные зависимости $a(x)$ и $\rho(x)$ подчиняются закону аддитивности. Денситометрические данные подтверждают схему гетеровалентного изоморфизма в твердом растворе $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$: $\text{Sr}^{2+} \rightarrow (1-5x)\text{La}^{3+} + 5x\text{Lu}^{3+} + \text{F}_i^-$. Избыток положительного заряда в катионной подрешетке кристаллов компенсируется образованием междоузельных ионов F_i^- . Эти закономерности позволяют рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа новых функциональных фторидных материалов – флюоритовых твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{zx}\text{F}_{2+x}$ в тройных системах $\text{MF}_2\text{--R}'\text{F}_3\text{--R}''\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{La--Lu}, \text{Y}$).

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, твердые растворы, структура флюорита, параметры решетки

DOI: 10.31857/S0044457X21060180

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллические фторидные материалы представляют большой интерес для фундаментальной и прикладной науки. Они используются в качестве конструкционных оптических элементов, химических сенсоров, твердых электролитов для источников тока, детекторов для ионизирующих излучений и др. До сих пор поиск и активные исследования фторидных материалов проводились главным образом в бинарных системах $\text{MF}_2\text{--RF}_3$, где M – щелочноземельные элементы $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и R – редкоземельные элементы (РЗЭ) $\text{La--Lu}, \text{Y}$. В этих системах наиболее многочисленными продуктами высокотемпературных химических взаимодействий являются двухкомпонентные твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой типа флюорита (CaF_2) [1]. Поэтому росту и физико-химическим свойствам кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ уделяется повышенное внимание [1–3].

Изоморфные двойные замещения катионов РЗЭ в матрицах MF_2 многократно увеличивают число флюоритовых трехкомпонентных твердых

растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{zx}\text{F}_{2+x}$ в тройных системах $\text{MF}_2\text{--R}'\text{F}_3\text{--R}''\text{F}_3$. Однако свойства кристаллов

$\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{zx}\text{F}_{2+x}$ практически не исследованы. Изучение большого числа трех- и более компонентных фторидных систем потребует значительных временных затрат, поэтому необходимо разрабатывать прогнозирующие подходы в исследованиях многокомпонентных фторидов.

Для поиска таких подходов в качестве модельной системы нами выбрана тройная система $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3\text{--LuF}_3$ [3, 4], в которой реализуется максимальное различие в ионных радиусах катионов РЗЭ (радиус Lu^{3+} по отношению к La^{3+} меньше на 15.1% [5]). В структурных исследованиях обнаружено, что флюоритовые кристаллы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ [6, 7] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ [8–10] имеют разный тип дефектной (кластерной) структуры, в них образуются тетраэдрические $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ и октаэдро-кубические $[\text{Sr}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$ кластеры соответственно.

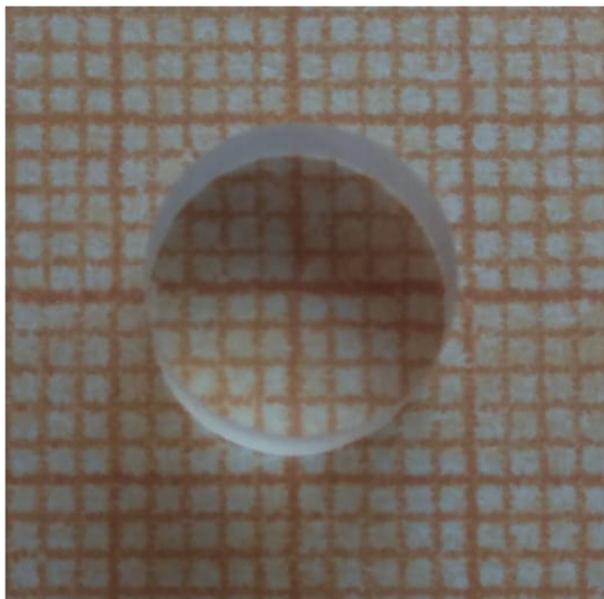


Рис. 1. Вид монокристаллического образца $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Lu}_{0.17}\text{F}_{2.2}$.

Согласно физико-химическим данным [11], в бинарных системах $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La}$ и Lu) предельные области гомогенности флюоритовых твердых растворов простираются до 49 мол. % LaF_3 и 37 мол. % LuF_3 при нормальном давлении. Это позволяет получить непрерывный ряд трехкомпонентных твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ при полном замещении катионов La^{3+} на Lu^{3+} . Ранее [3, 4] нами обнаружено, что для кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ зависимость ионной проводимости является сложной функцией состава, в то время как экспериментальные зависимости параметров элементарных ячеек и плотности являются линейными функциями. В этих работах не исследовали влияние гетеровалентного изоморфизма на концентрационные зависимости параметров решетки и плотности трехкомпонентного твердого раствора и не проводили расчет величины их параметра элементарной ячейки и плотности с привлечением экспериментальных данных для двухкомпонентных фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$.

Цель настоящей работы – определение расчетной величины параметра элементарной ячейки и плотности трехкомпонентных твердых растворов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ в предположении закона аддитивности и механизма компенсации разницы в зарядах замещающихся катионов за счет образования междоузельных ионов фтора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выращивания кристаллов трехкомпонентного твердого раствора использовали коммерче-

ские реактивы SrF_2 марки “ос. ч.”, LaF_3 и LuF_3 марки “ч”. Очистку реактивов от примеси кислорода осуществляли предварительным фторированием расплава продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Кристаллы $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ (x – мольная доля LuF_3) с $x = 0, 0.03, 0.06, 0.1, 0.14, 0.17$ и 0.2 были получены из расплава по методу Бриджмена в двухзонной установке КРФ-1 с графитовыми нагревателями сопротивления (конструкция и изготовление СКБ ИК РАН). Температуры плавления компонентов SrF_2 , LaF_3 и LuF_3 равны 1464 ± 5 , 1500 ± 10 и $1182 \pm 10^\circ\text{C}$ [1] соответственно. Рост кристаллов проводили в графитовом тигле, содержащем семь отдельных ячеек без затравочных каналов.

Осевой температурный градиент между горячей и холодной зонами печи равен $\sim 30^\circ\text{C}/\text{см}$, радиальный градиент в ростовой зоне не превышал $5^\circ\text{C}/\text{см}$. Для подавления характерной для фторидов реакции пирогидролитического выращивания кристаллов проводили в атмосфере He с добавлением в шихту дифторида PbF_2 с низкой температурой плавления ($825 \pm 5^\circ\text{C}$) марки “ос. ч.” в количестве 5 мас. %. Скорость опускания тигля составляла 5.3 ± 0.2 мм/ч.

Выращенные монокристаллические булы представляли собой цилиндры диаметром 10 мм и длиной ~ 30 мм. Потери массы шихты при кристаллизации составили 0.7% для твердых растворов с $x = 0.1, 0.14, 0.17, 0.2$; 2.5% для твердых растворов с $x = 0.03, 0.06$ и 4% для кристалла SrF_2 ($x = 0$).

Образцы вырезали из средней части выращенных монокристаллов, вид образца показан на рис. 1. По данным рентгенофлуоресцентного анализа [12], содержание трифторидов РЗЭ RF_3 в средних частях выращенных монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ соответствует составу шихты с точностью ± 1 мол. % RF_3 .

Однофазность образцов подтверждена рентгенографически на порошковом дифрактометре Philips PW1710 (CuK_α -излучение, внутренний стандарт Si). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ $20^\circ\text{--}110^\circ$. Рентгенограммы образцов относятся к кубической фазе со структурой типа CaF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Полученные рентгеноструктурные данные для кубической сингонии обработаны с использованием программы DECO1877 (E. Halwax, TU Wien). Погрешность определения параметров элементарных ячеек твердых растворов равна $\pm 6 \times 10^{-4}$ Å. Параметры элементарной ячейки $a(x)$ кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ приведены в табл. 1. Зависимость параметров решетки от состава показана на рис. 2.

Таблица 1. Характеристики кристаллов SrF₂ и Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}

Кристалл	Масса, г/моль	Параметр решетки <i>a</i> , Å	Плотность, г/см ³		Молярный объем, см ³ /моль	
			ρ	ρ_{cal}	<i>V</i>	<i>V</i> _{cal}
SrF ₂	125.616	5.800	—	4.277	—	29.37
Sr _{0.8} La _{0.2-x} Lu _x F _{2.2} :						
<i>x</i> = 0	139.679	5.8314(5)	4.688	4.679	29.80	29.85
<i>x</i> = 0.03	140.755	5.8195(4)	4.768	4.744	29.52	29.67
<i>x</i> = 0.06	141.837	5.8021(6)	4.823	4.823	29.41	29.41
<i>x</i> = 0.1	143.279	5.7831(3)	4.922	4.921	29.11	29.11
<i>x</i> = 0.14	144.722	5.7633(4)	5.018	5.021	28.84	28.82
<i>x</i> = 0.17	145.804	5.7466(4)	5.117	5.103	28.49	28.57
<i>x</i> = 0.2	146.885	5.7327(3)	5.180	5.178	28.36	28.37

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная зависимость экспериментальных значений параметров решетки *a* = *f*(*x*) удовлетворяет линейному уравнению (правилу Вегарда) с коэффициентом корреляции 0.999 [3]:

$$a(x) = 5.832 - 0.5x, \quad (1)$$

где концентрация *x* выражается в мольных долях LuF₃, величина *a* – в Å. Параметр решетки двухкомпонентного кристалла Sr_{0.8}Lu_{0.2}F_{2.2} по сравнению с параметром решетки Sr_{0.8}La_{0.2}F_{2.2} меньше на 1.7%, это существенно меньше соотношения между ионными радиусами Lu³⁺ и La³⁺ с учетом концентрации последних. Параметр решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} с *x* = 0.064 соответствует параметру решетки матрицы SrF₂ (*a*₀ = 5.800 Å).

Расчет параметра решетки трехкомпонентного твердого раствора Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} проведен из данных для двухкомпонентных растворов в предположении выполнения закона аддитивности:

$$a_{cal}(x) = a_0 + 0.2k_{Sr,La} - [k_{Sr,La} - k_{Sr,Lu}]x, \quad (2)$$

где *a*₀ – параметр решетки матрицы SrF₂, *k*_{Sr,La} – и *k*_{Sr,Lu} – линейные коэффициенты в концентрационных зависимостях параметров для твердых растворов Sr_{1-x}La_xF_{2+x} и Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x} соответственно. Значения коэффициентов *k*_{Sr,La} = 0.1357 Å и *k*_{Sr,Lu} = -0.3442 Å взяты из [13]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметров решетки для кристаллов Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} приведено на рис. 3. Из рисунка видно, что значения экспериментальных (*a*) и теоретических (*a*_{cal}) параметров решетки хорошо совпадают между собой. Таким образом, с учетом приведенных в литературе характеристик двухкомпонентных твердых растворов M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr, Ba; R = La–Lu, Y) [13] можно аналогичным способом рассчитать параметры кристаллической решетки большого семейства флюоритовых твердых рас-

творов M_{1-x}R'_{(1-z)x}R''_{zx}F_{2+x} в тройных системах MF₂–R'F₃–R''F₃.

Денситометрические измерения проводили на образцах в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Плотность ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на приборе Mettler ME-33360 с точностью ±10⁻³ г/см³. Экспериментальные значения плотности ρ и молярного объема *V* = μ/ρ (μ – молярная масса) приведены в табл. 1. По мере увеличения содержания LuF₃ плотность кри-

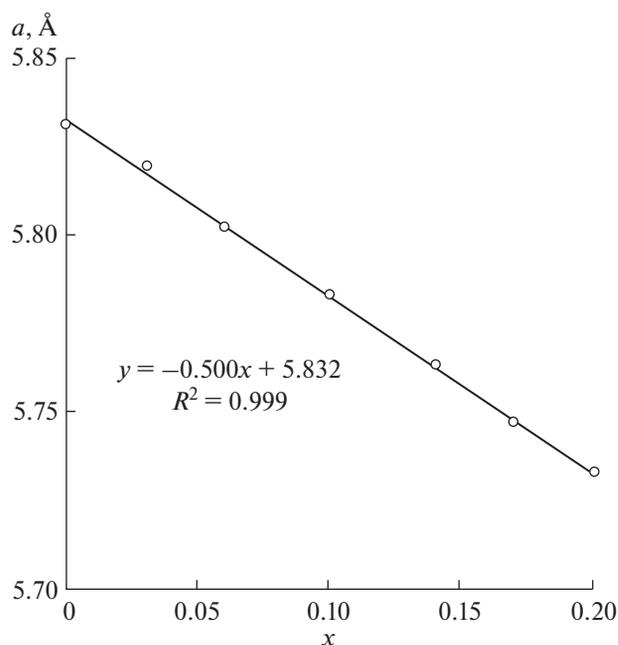


Рис. 2. Зависимость параметра решетки кристаллов Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2} от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.

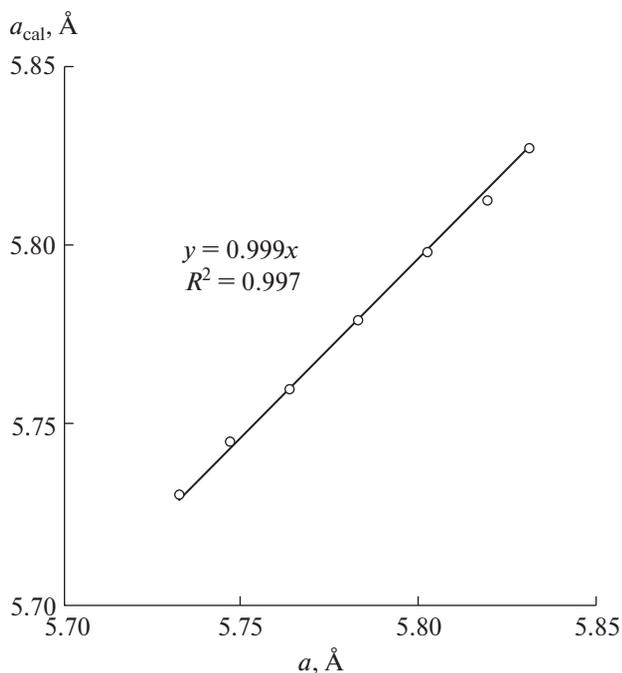


Рис. 3. Сравнение рассчитанных (a_{cal}) и экспериментальных (a) параметров элементарной ячейки для кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$.

сталлов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ растет от 4.69 г/см³ для $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ до 5.18 г/см³ для $\text{Sr}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_{2.2}$, что составляет 10,4% по отношению к меньшему значению плотности. Увеличение плотности в ряду кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ значительно превышает соответствующее изменение параметра решетки.

Концентрационная зависимость экспериментальной плотности $\rho = f(x)$ также удовлетворяет правилу аддитивности (рис. 4) и может быть аппроксимирована линейным уравнением (коэффициент корреляции 0.997) [3]:

$$\rho = 4.68 + 2.47x, \quad (3)$$

где плотность ρ задана в г/см³. Теоретическую рентгенографическую плотность кубических кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{cal}} = 4\mu/(a^3 N_A), \quad (4)$$

где μ – молярная масса и N_A – постоянная Авогадро. Расчет молярной массы μ выполнен в предположении, что компенсация разницы в зарядах замещающихся катионов происходит за счет образования междоузельных ионов F_i^- . При этом с увеличением x от 0 до 0.2 в структуре твердых растворов происходит замена тетраэдрических кластеров $[\text{La}_4\text{F}_{26}]$ на октаэдро-кубические кластеры $[\text{Sr}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$ [6–10].

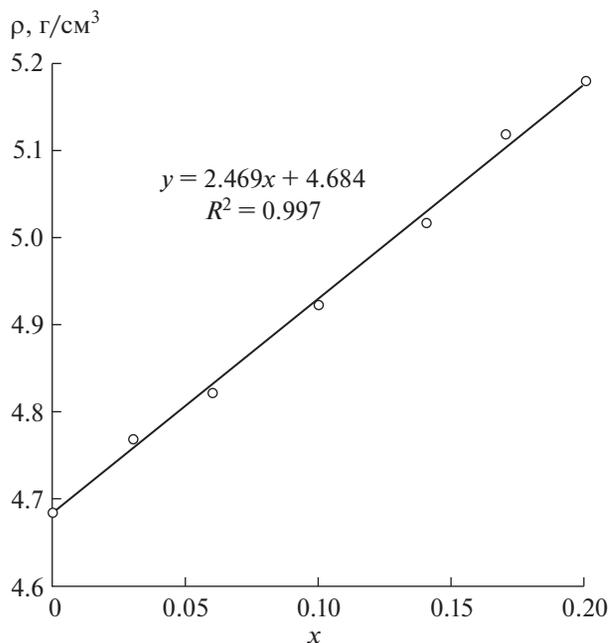
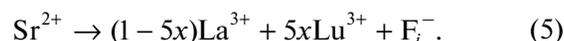


Рис. 4. Зависимость плотности кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ от состава: кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением.

Схема изоморфных замещений для компенсации избыточного заряда в структуре трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) имеет вид:



Расчетные значения плотности ρ_{cal} и молярного объема $V_{\text{cal}} = \mu/\rho_{\text{cal}}$ приведены в табл. 1, из которой видно, что значения экспериментальной (ρ) и теоретической (ρ_{cal}) плотности хорошо совпадают между собой (рис. 5). Это подтверждает справедливость использования междоузельной модели гетеровалентного изоморфизма для трехкомпонентных кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}'_{(1-x)}\text{R}''_{x}\text{F}_{2+x}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена выращена концентрационная серия ($0 \leq x \leq 0.2$) флюоритовых кристаллов трехкомпонентного твердого раствора $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$. Особенности используемого метода получения кристаллов $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2.2}$: 1) очистка коммерческих реактивов SrF_2 , LaF_3 и LuF_3 от примеси кислорода предварительным фторированием расплава этих соединений продуктами пиролиза политетрафторэтилена, 2) подавление пиролиза фторидных кристаллов при их росте путем добавления в шихту фторида PbF_2 , 3) одновременное

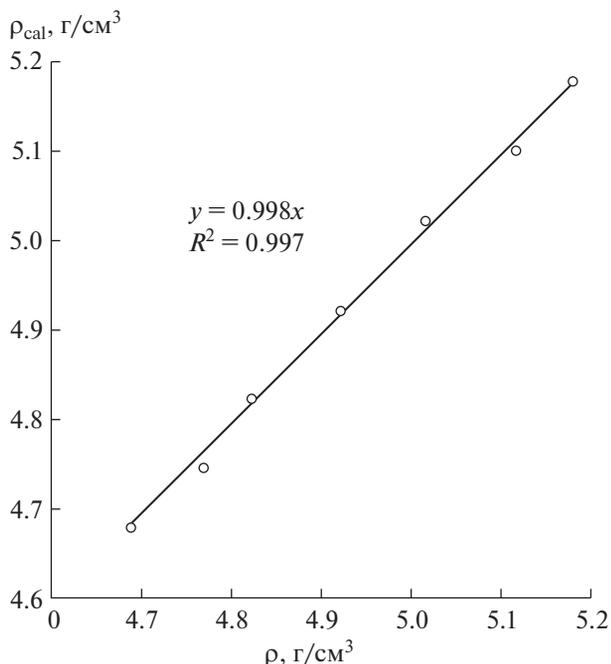


Рис. 5. Сравнение рентгенографической (ρ_{cal}) и экспериментальной (ρ) плотности для кристаллов $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$.

выращивание семи кристаллов твердого раствора разного состава, 4) низкие потери массы шихты при кристаллизации твердых растворов.

Экспериментальные зависимости параметра решетки $a = f(x)$ и плотности $\rho = f(x)$ трехкомпонентного твердого раствора от состава подчиняются закону аддитивности. Этот факт позволяет на основании характеристик двухкомпонентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = La-Lu, Y$) рассчитать параметры кристаллической решетки и плотность большого числа флюоритовых трехкомпонентных твердых рас-

творов $M_{1-x}R'_{(1-z)x}R''_zF_{2+x}$ в тройных системах $MF_2-R'F_3-R''F_3$. Такие расчеты необходимы для конструирования новых функциональных фторидных материалов с характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений, использующих такие материалы.

Монокристаллы $Sr_{0.8}La_{0.2-x}Lu_xF_{2.2}$, содержащиеся в кристаллической структуре тетраэдрические $[La_4F_{26}]$ и октаэдро-кубические $[Sr_8Lu_6F_{69}]$ кластеры, можно использовать в качестве модельной системы для изучения связи дефектной

(кластерной) структуры и физических свойств многокомпонентных флюоритовых фаз.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Автор благодарит Е.А. Кривандину и З.И. Жмурову за помощь в проведении ростового эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans, 2000–2001. 980 p.
2. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
3. Сорочкин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952. [Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 6. P. 948.] <https://doi.org/10.1134/S1063774513060217>
4. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 325.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
6. 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>
7. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 2. С. 248.
8. Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79. [Sulyanova E.A., Verin I.A., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. № 1. P. 73.] <https://doi.org/10.1134/S1063774512010130>
9. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554. [Sulyanova E.A., Molchanov V.N., Verin I.A. et al. // Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. № 3. P. 516.] <https://doi.org/10.1134/S1063774509030249>
10. Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 8. С. 1133.
11. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
12. Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146.
13. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.