

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.951, 538.958, 544.623, 546.161

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮОРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ С КОНГРУЭНТНЫМ ХАРАКТЕРОМ ПЛАВЛЕНИЯ© 2025 г. И. И. Бучинская^{1,*}, М. В. Колдаева¹, Н. И. Сорокин¹,
А. Г. Куликов¹, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: buchinskayii@gmail.com

Поступила в редакцию 15.08.2024 г.

После доработки 15.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Впервые исследованы оптические, механические и проводящие свойства кристаллической матрицы $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ в сравнении с кристаллами исходных однокомпонентных фторидов. Коротковолновая граница прозрачности трехкомпонентного смешанного кристалла определяется присутствием в его составе PbF_2 , ИК-граница закономерно сдвигается до 15 мкм за счет наличия в составе LuF_3 . Значение показателя преломления изученного твердого раствора $n = 1.6889$ на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм ниже, чем у кристалла PbF_2 , за счет введения в состав менее поляризуемых компонентов CdF_2 и LuF_3 . Для трехкомпонентного кристалла наблюдается существенное упрочнение, микротвердость $H_v = 2.5$ ГПа, что превышает значения твердости PbF_2 и CdF_2 практически на 40%. Электропроводность $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ σ_{dc} при 500 К составляет 5.5×10^{-5} См/см, что соответствует уровню проводимости твердых растворов $M_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Изученный многокомпонентный фторидный материал может являться перспективной кристаллической средой для различных фотонных приложений.

DOI: 10.31857/S0023476125010105, EDN: ISQRBO

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе дифторидов металлов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$) со структурой флюорита находят активное применение в различных областях науки и техники в качестве полифункциональных кристаллических элементов [1, 2], что обеспечивается легкостью получения объемных кристаллов MF_2 и их высокой изоморфной емкостью по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ), прозрачностью в широком спектральном диапазоне, уникальными спектроскопическими характеристиками, химической стабильностью и другими. Практическое использование простых MF_2 часто сталкивается с ограничениями при дизайне оптических и лазерных систем, связанными с отсутствием вариабельности функциональных характеристик этих материалов [3], поэтому существенная модификация химического состава и переход к многокомпонентным концентрированным (двойным и тройным) твердым растворам на основе MF_2 являются эффективным путем для обеспечения многообразия физико-химических свойств флюоритовых кристаллических матриц и расширения круга доступных материалов с требуемыми эксплуатационными параметрами.

Однако, с одной стороны, применение твердых растворов позволяет существенно видоизменять свойства фторидам базисные характеристики, с другой — большинство твердых растворов плавится/затвердевает инконгруэнтно, что создает ограничения в получении химически однородного кристаллического материала. Инконгруэнтно затвердевающие кристаллы целесообразно выращивать из собственного расплава методами направленной кристаллизации с подпиткой, что создает технологические трудности. Поэтому особый интерес с точки зрения однородности химического состава и соответственно постоянства свойств представляют многокомпонентные составы, имеющие конгруэнтный характер плавления, которым отвечают экстремальные точки фазовых диаграмм — температурные минимумы, максимумы и седла на линиях или поверхностях ликвидуса и солидуса [4].

В последнее время наблюдается всплеск исследовательской активности в отношении кристаллических оптических матриц CdF_2 [5–7] и PbF_2 [8–10], а также оптической керамики и стекол с их участием. Несмотря на общепризнанную экологическую опасность фторидов свинца и кадмия, материалы на их основе обеспечивают высокие

значения плотности, показателей преломления и радиационной стойкости с сохранением характерного для фторидов MF_2 широкополосного окна прозрачности и изоморфной емкости. Кроме того, кристаллы PbF_2 и $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ обладают высокой фтор-ионной проводимостью [11–13].

Поиск конгруэнтно-плавящихся составов в системах PbF_2 – CdF_2 – RF_3 ($R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) проводился ранее, в [14] методом направленной кристаллизации была получена серия кристаллов $(Pb_{1-y}Cd_y)_{1-x}R_xF_{2+x}$ и показано, что для образца $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ аксиальные коэффициенты распределения компонентов, оцененные методом рентгеновской спектрометрии, практически равны единице. Этот факт делает данный твердый раствор очень привлекательным для кристаллизации однородного материала расплавленными методами.

Возможности применения материала в качестве функциональной кристаллической матрицы во многом зависят не только от его оптических, но и от механических характеристик. Отметим, что для многокомпонентных фторидов механические свойства мало изучены. Поэтому цель настоящей работы — исследование ряда физических свойств кристалла $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ для оценки диапазона его функциональности и потенциала практического применения.

Особенности выращивания твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ методом спонтанной вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена–Стокбаргера) во фторирующей атмосфере описаны в [14].

На рис. 1а показан фрагмент поверхности ликвидуса тройной системы PbF_2 – CdF_2 – LuF_3 с областью флюоритового твердого раствора $Pb_{1-x-y}Cd_xLu_yF_{2+y}$ и температурами плавления

составов, отвечающих особым точкам. На нее схематически нанесены линии хода кристаллизации, полученные из термодинамико-топологического анализа [14].

Дальнейшие исследования проводили на образце, вырезанном вдоль оси роста и отполированном до оптического качества (рис. 1б).

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛА РЕНТГЕНОВСКИМИ МЕТОДАМИ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение) в диапазоне $2\theta = 10^\circ$ – 120° , параметр решетки твердого раствора уточняли полнопрофильным анализом по методу Le Bail [15] в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2006 [16].

По результатам РФА исследуемый образец состава $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ является однофазным и имеет флюоритовую структуру. Дифрактограмма кристалла показана на рис. 2. Параметр решетки $a = 5.6928(2) \text{ \AA}$ постоянен по длине кристалла в пределах ошибки измерения. Параметр решетки кристалла занимает промежуточное положение между параметрами компонентов PbF_2 и CdF_2 , высокая плотность сохраняется за счет введения в состав тяжелого компонента LuF_3 .

Кубические кристаллы типа MF_2 (M – щелочноземельные металлы) легко кристаллизуются из расплава беззатравочным методом. Многочисленные эксперименты по выращиванию CaF_2 методом Бриджмена в тиглях с плоским дном (методика Государственного оптического института им. Вавилова) показали, что наблюдается тенденция к преимущественному ориентированию кристаллов в направлениях, близких к $\langle 110 \rangle$ [17].

Ориентацию исследуемой кристаллической пластины и определение степени ее структурного

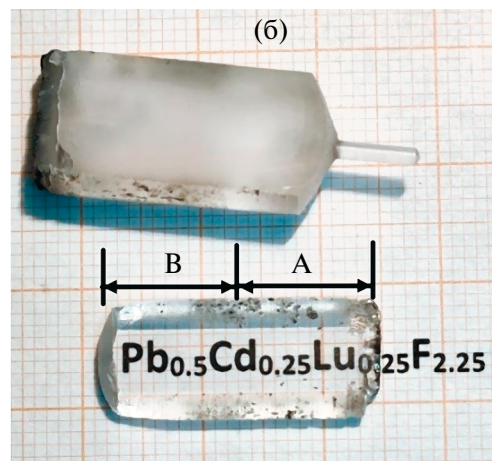
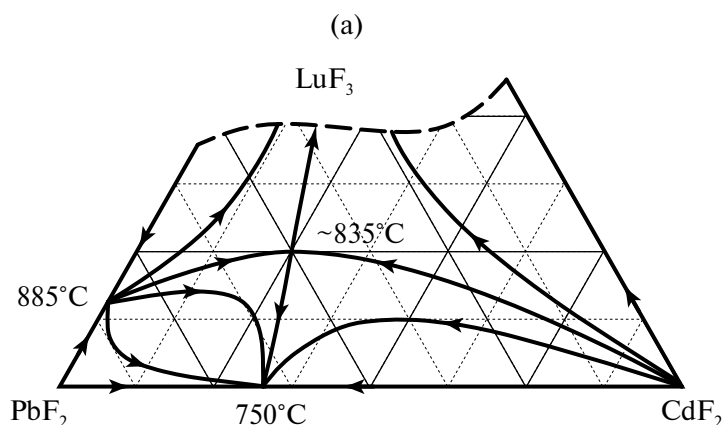


Рис. 1. Область твердого раствора с конгруэнтным характером плавления (седловинная точка) на концентрационном треугольнике PbF_2 – CdF_2 – LuF_3 (а). Стрелками схематически показан ход кристаллизационных линий на поверхности ликвидуса. Внешний вид кристаллической були $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ и пластины, отполированной для исследований (б).

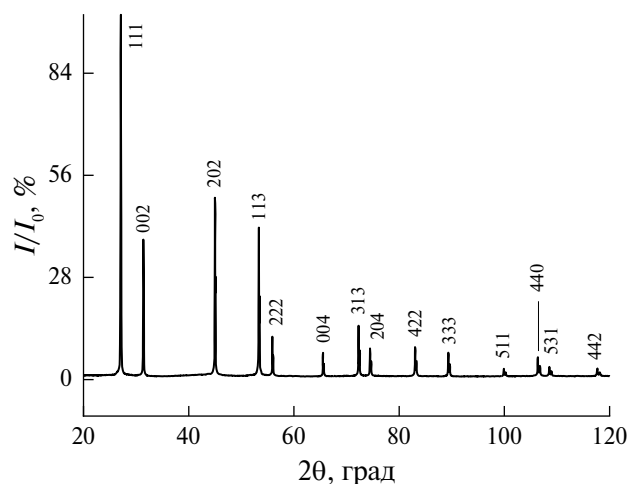


Рис. 2. Дифрактограмма порошка $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$.

совершенства выполняли на трехкристальном дифрактометре ТРС-К, оснащенный молибденовой рентгеновской трубкой с длиной волны $\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучение). Монохроматором служил высокосовершенный кристалл Si 220. После монохроматора устанавливали щелевую апертуру с варьируемым створом, ограничивающую область проекции рентгеновского пучка на образце. Размеры щелевой апертуры составляли 6.0×0.2 и 2.5×0.2 мм. Для регистрации дифрагированного рентгеновского излучения использовали точечный сцинтилляционный детектор Radicon SCSD-4.

Ориентационный анализ показал, что кристалл $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ рос в направлении под углом $\sim 12^\circ$ относительно оси $\langle 111 \rangle$. Исследуемая пластина имела ориентацию поверхности, близкую к кристаллографической плоскости $\{211\}$ (рис. 3а) с отклонением 2.5° относительно нормали.

Оценку структурного совершенства образца осуществляли по рефлексу 422 с углом Брэгга 16.89° (для $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -излучения). Кривая дифракционного отражения имеет множество сателлитов, отвечающих мелкоблочной кристаллической структуре с угловой разориентацией в диапазоне 30–40 угл. мин (рис. 3б).

Для исследований выбирали однородно погасяющие ненапряженные участки кристалла (рис. 4).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Микротвердость по Виккерсу H_V измеряли методом микроиндентирования стандартным способом на твердомере КВ-10 (Германия) в зависимости от прилагаемой нагрузки P . Индентирование проводилось группами по пять отпечатков с фиксированной нагрузкой P . Расстояние между отпечатками составляло 150–250 мкм в зависимости от нагрузки. Измеряли обе диагонали отпечатка (d_1 , d_2), микротвердость H_V рассчитывали по формуле [18]:

$$H_V [\text{кгс/мм}^2] = 1.854 P/d_m^2, \quad (1)$$

где $d_m = (d_1 + d_2)/2$. Далее все единицы измерения выражены в системе СИ.

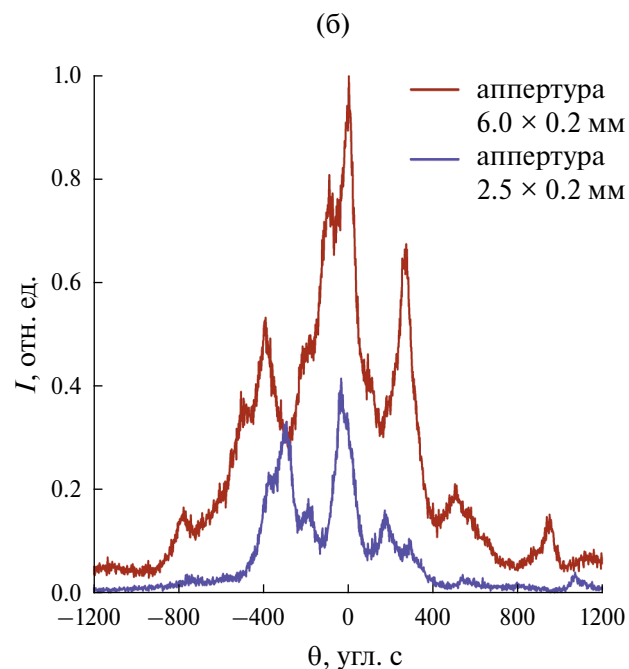
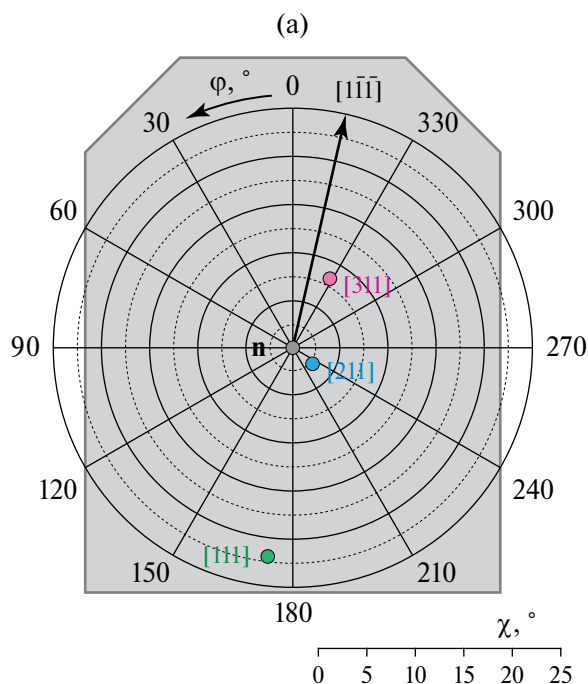


Рис. 3. Схема кристаллографических направлений относительно исследуемой кристаллической пластины (а). Кривые дифракционного отражения, полученные на рефлексе 422 (б).

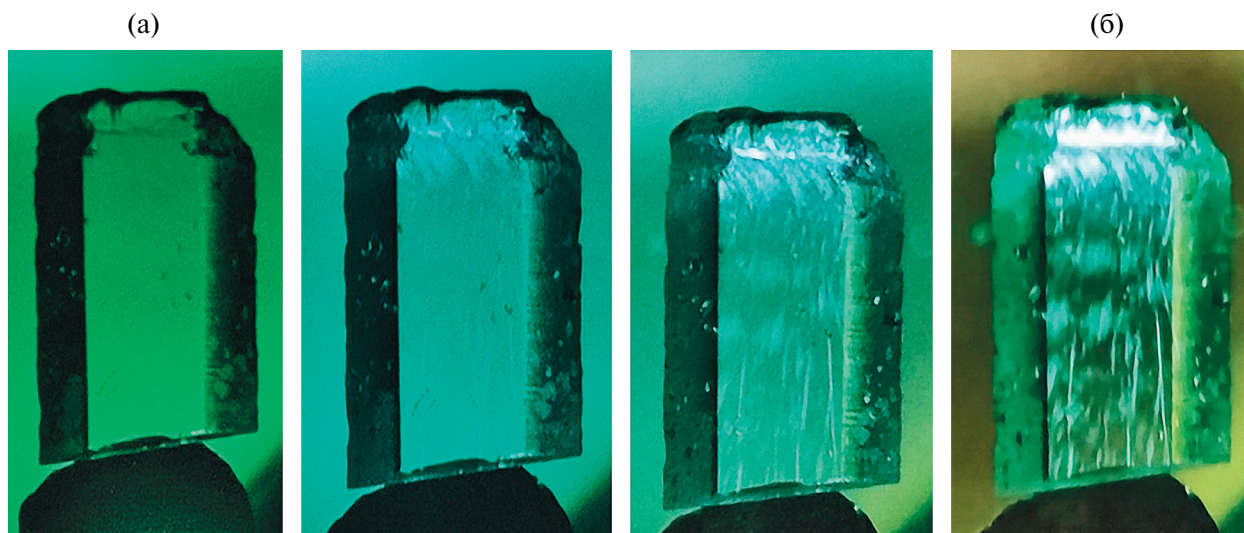


Рис. 4. Конометрические изображения образца в поляризованном свете. Угол между поляроидами изменяется от 0° (а) до 90° (б).

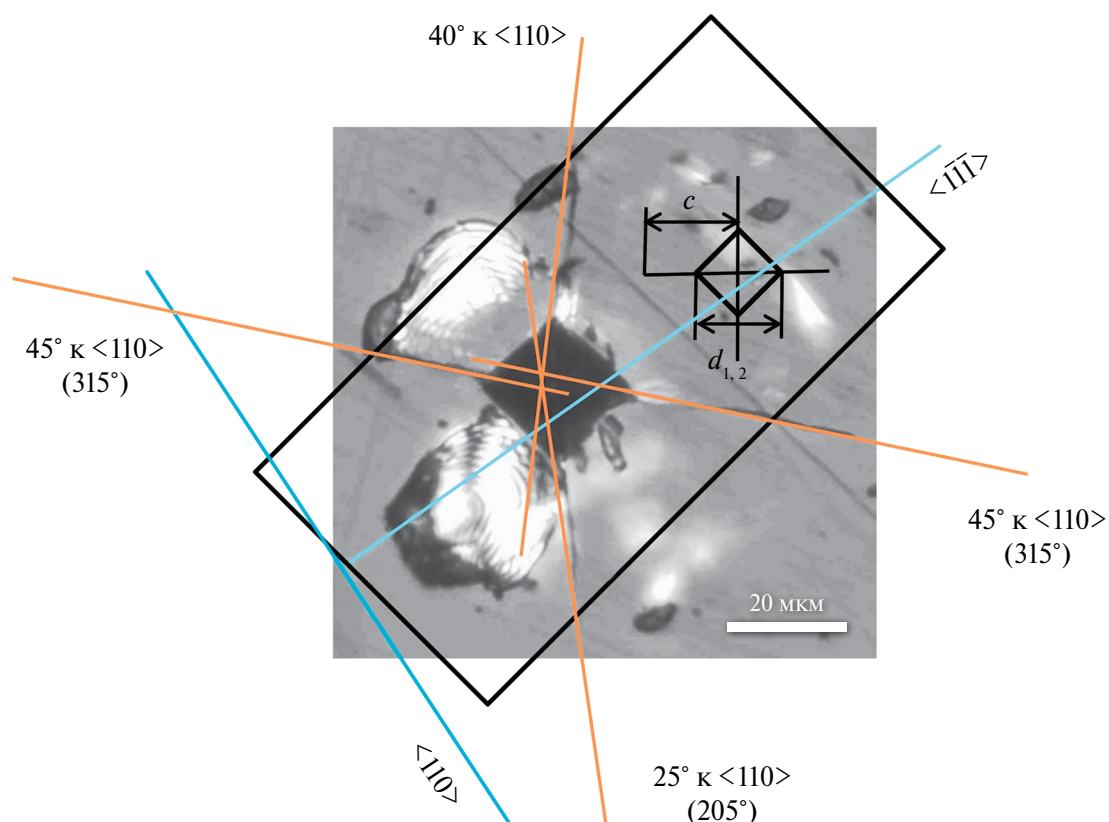


Рис. 5. Фотография отпечатка индентора при $P = 0.5$ Н и схематическое изображение измеряемых длин диагоналей d_1 , d_2 и трещин c .

На рис. 5 показаны характерный отпечаток, сделанный при $P = 0.5$ Н, и схема измеряемых величин. Можно видеть, что процесс индентирования сопровождается образованием трещин вокруг отпечатка. Ориентацию индентора относительно

поверхности образца для характеристики его трещиностойкости подбирали так, чтобы образуемые при индентировании трещины длиной c шли из углов отпечатка. Усреднение для зависимостей $H(P)$ и $c(P)$ проводили по пяти отпечаткам

и 20 трещинам соответственно. Эффективный модуль Юнга E , как и микротвердость H_V , измеряли методом инструментального индентирования [19] на нанотвердомере Наноскан 4D с пирамидой Берковича и усредняли также по пяти измерениям для каждой из нагрузок. Вязкость разрушения K_C рассчитывали по формуле для радиальных (полудисковых или полупенсовых) трещин вдоль ребер индентора [20]:

$$K_C = (0.016 \pm 0.004) \sqrt{E/H} (P/c^{3/2}). \quad (2)$$

Механофизические характеристики измеряли для сравнения в нижней (А) и верхней (В) частях образца (рис. 1б) (при условном разделении площади пластины пополам) при $P = 0.5$ Н по 20 отпечаткам в каждой зоне.

Механические свойства фторидов MF_2 и твердых растворов на их основе до настоящего времени систематически не изучены, за исключением кристаллов CaF_2 и BaF_2 , что вызвано их широким применением в оптической промышленности.

Твердость и вязкость разрушения кристаллов CaF_2 , исследованные методами нано- и микроиндентирования, определение модуля Юнга методом резонансной акустической спектроскопии представлены в [21]. Отмечается, что твердость по Кнупу и модуль Юнга в значительной степени зависят от ориентации кристалла CaF_2 , а твердость по Виккерсу и вязкость разрушения являются ориентационно-независимыми. При нагрузке $P = 200$ гс (1.96 Н) твердость по Виккерсу для кристалла CaF_2 составляет 1.98 ГПа, а вязкость разрушения — 0.7 МПа·м^{1/2}.

В [22] показано, что максимальное значение твердости CaF_2 по Виккерсу составляет 1.67 ГПа. Значение модуля Юнга, измеренного методом инструментального индентирования вдоль направления [111], — 89.6 ГПа, вязкость разрушения — 0.7 МПа·м^{1/2}. В [23] исследованы микротвердость и вязкость разрушения для монокристалла твердого раствора $Ca_{0.97}Yb_{0.03}F_{2.03}$. Его микротвердость увеличивается с введением примеси Yb^{3+} и составляет 2.95 ± 0.07 ГПа; вязкость разрушения — 0.45 ± 0.1 МПа м^{1/2}.

Микротвердость и вязкость разрушения для концентрационных серий флюоритовых твердых растворов на основе CaF_2 с $R = Tm, Ho$ [24] и на основе SrF_2 с $R = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er-Lu, Y$ [25] исследовали без привязки к кристаллографическим направлениям. В [24] приведена микротвердость для CaF_2 — 1.63 ± 0.03 ГПа. Введение ионов РЗЭ повышает значения микротвердости CaF_2 до 2.5 и 2.8 ГПа для $R = Tm$ и Ho соответственно, а величина вязкости разрушения практически не изменяется. В [25] микротвердость для SrF_2 составляет 1.5 ГПа, введение примеси РЗЭ нелинейно повышает это значение, самая высокая твердость

(4.3 ГПа) получена для предельных твердых растворов с $R = La, Nd$, и Gd . В [26] представлены результаты исследования микротвердости трехкомпонентного твердого раствора $Ca_{0.70}Sr_{0.24}Yb_{0.06}F_{2.06}$: 494 и 438 кгс/мм² (4.84 и 4.29 ГПа) для $P = 40$ и 50 гс (0.39 и 0.49 Н) соответственно.

В [27] исследована микротвердость кристаллов твердых растворов $Ca_{0.77}Sr_{0.07}La_{0.16}F_{2.16}$ и $Ca_{0.70}Sr_{0.11}Ce_{0.19}F_{2.19}$ и показано существенное упрочнение трехкомпонентных кристаллов в сравнении с одно- и двухкомпонентными.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что переход к многокомпонентным твердым растворам (легирование) сопровождается повышением твердости кристаллов и снижением их трещиностойкости.

Имеющиеся данные по микротвердости для кристаллов CdF_2 , PbF_2 и твердых растворов на их основе носят неоднозначный характер. Согласно [28] микротвердость по Виккерсу, измеренная на грани (111) для кристаллов CdF_2 и PbF_2 , составляет 1.53 и 1.33 ГПа соответственно, а согласно [29] для изовалентного твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ ~1.47 ГПа. Это значение является промежуточным, но оно, возможно, занижено, так как измерения проводили на образце произвольной ориентации, тогда как имеется ориентационная зависимость микротвердости (плоскость (111) в структуре флюорита является плотноупакованной и наиболее твердой).

В настоящей работе исследования микротвердости и модуля Юнга выполнены для пластины $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ с ориентацией поверхности, близкой к плоскости (211) (рис. 4а). При индентировании пирамидой Виккерса было обнаружено, что около отпечатка образуются кристаллографически ориентированные трещины. Поэтому рабочую поверхность образца доворачивали относительно индентора так, чтобы трещины выходили строго из вершин отпечатка. В данном случае угол между диагональю отпечатка индентора и длинным ребром образца составлял ~45° (рис. 5).

На рис. 6а треугольными значками показана зависимость микротвердости по Виккерсу H_V от нагрузки $P = 0.5$ Н. В качестве относительной погрешности уставлено усредненное стандартное отклонение $\pm 3.5\%$, характерное для большинства измерений. Диапазон стандартных отклонений для каждой из выборок составлял $\pm 5\%$. Круглыми символами на рис. 6а обозначена зависимость микротвердости, измеренной методом инструментального индентирования трехгранной пирамидой Берковича. Особенность этого метода состоит в том, что микротвердость H_V и эффективный модуль Юнга E определяют по кривым глубины проникновения индентора от нагрузки в процессе индентирования (метод Оливера–Фарра) [19]. При статистической

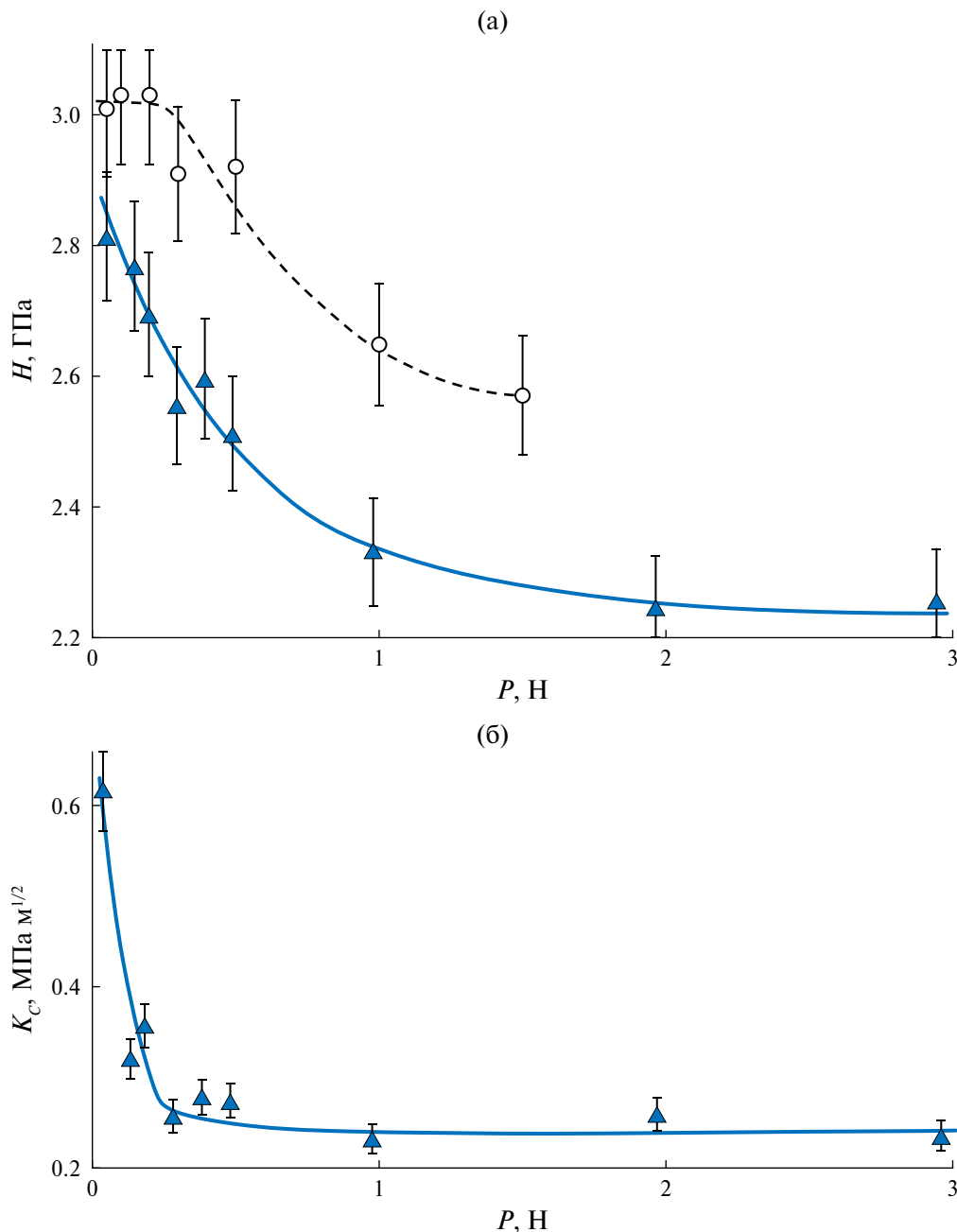


Рис. 6. Зависимости микротвердости (а) и коэффициента вязкости разрушения (б) от нагрузки на индентор. Треугольные символы — микротвердость по Виккерсу, круглые — измерение методом инструментального индентирования пирамидой Берковича.

обработке исключены результаты, где отпечатки формировались с трещинами. Видимо, поэтому во всем диапазоне нагрузок значения H_B превышают значения микротвердости H_V . Диапазон нагрузок индентирования для измерений H_B меньше, чем для H_V , поскольку становится невозможным провести индентирование без образования трещин. Кроме того, более сильное падение значений твердости H_V с ростом нагрузки также может быть связано с более активным трещинообразованием.

При индентировании пирамидой Виккерса образуются развитые полупенсовые трещины, выходящие на поверхности образца из углов отпечатка. Измеряя их длину $c(P)$, микротвердость $H(P)$ и $E(P)$ по формуле (2), рассчитывали коэффициент вязкости разрушения (K_C), характеризующий трещиностойкость кристалла (рис. 6б). Видно, что начиная с $P = 0.3$ Н величина K_C перестает зависеть от нагрузки, достигая среднего в интервале $0.3 < P < 3$ Н значения 0.257 ± 0.017 МПа·м^{1/2}.

Таблица 1. Микротвердость по Виккерсу H_V , длина трещин c , модуль Юнга E и вязкость разрушения K_{IC} , измеренные при $P = 0.5$ Н для участков образца А и В (рис. 16)

	H_V , ГПа	c , мкм	E , ГПа	K_{IC} , МПа м ^{1/2}
Среднее А	2.511	30.95	90.65	0.277
Среднее В	2.490	29.49	92.83	0.296
(В–А)/А, %	–3.95	–4.72	2.40	6.86
Стандартное отклонение σ_A	0.087	3.77	2.37	
Относительное отклонение σ_A , %	3.46	12.18	2.61	

При меньших нагрузках выполняется условие $c/a < 2.5$ ($a = d/2$), что дает завышенные значения K_{IC} .

Достаточно большой разброс значений микротвердости обусловлен, возможно, не только хрупким разрушением кристалла в процессе индентирования, но и структурным несовершенством образца. Тем более, что стандартные отклонения значений H_V и H_B в среднем одинаковы и практически не зависят от нагрузки, хотя измеряются разными способами – исключая образование трещин в первом случае и с формированием развитых трещин во втором. В табл. 1 приведены результаты сравнительных измерений механических характеристик в областях А и В в разных частях образца, при $P = 0.5$ Н по 20 отпечаткам в каждой зоне А и В. Эти области образца различаются по своему совершенству. Как видно в поляризованном свете (рис. 4), область В содержит больше напряженных участков. Очевидно, что, несмотря на различия областей кристалла, величина микротвердости по Виккерсу $H_V = 2.5$ ГПа получена с хорошей повторяемостью для разных частей пластины. Эффективный модуль Юнга $E = 91.7$ ГПа. Разница средних значений всех механических характеристик в областях А и В не превышает стандартного отклонения, что говорит о высокой однородности образца.

Как показано выше, введение редкоземельной примеси в CaF_2 сопровождается ростом микротвердости, с одной стороны, и падением трещиностойкости, с другой. Есть основания полагать, что эта тенденция наблюдается и в случае кристалла $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$. Образование гетеровалентного твердого раствора на основе флюорита сопровождается кластеризацией с повышением плотности упаковки структуры [30]. Очевидно, поэтому наблюдается упрочнение кристалла с одновременным повышением его хрупкости (снижением трещиностойкости).

Таким образом, изученный кристалл можно отнести к группе твердых материалов, склонных к хрупкому разрушению.

Таблица 2. Параметр решетки a , рентгеновская плотность ρ_x и показатель преломления n для некоторых фторидных кристаллов со структурой флюорита

Состав кристалла	a , Å	ρ_x , г/см ³	n при $\lambda = 0.6328$ мкм
$\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	5.6928(2)	7.85	1.6889
$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$	5.7317(3)	7.52	1.7049 [31]
PbF_2	5.939(4)	7.77	1.7611 [31]
CdF_2	5.388(2)	6.38	1.5726 [32]

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Показатель преломления n кристалла $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ измеряли на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм при $T = 293$ К на приборе Prism Coupler System Metricon 2010/М (Metricon Corp., США). Методика измерений детально описана в [31].

Значение показателя преломления изученного твердого раствора ниже, чем у чистой матрицы PbF_2 , за счет введения в состав менее поляризуемых компонентов CdF_2 и LuF_3 , благодаря чему он занимает промежуточное положение между PbF_2 и CdF_2 (табл. 2).

Спектры пропускания регистрировали с помощью спектрофотометра Cary-5000 (Agilent Technologies) и ИК-фурье-спектрометра FTIR-8100 (Shimadzu) при комнатной температуре в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2$ –15 мкм.

Спектры пропускания образца $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ и ряда кристаллов на основе PbF_2 и CdF_2 [17] для сравнения приведены на рис. 7. Номинально чистый образец PbF_2 (кривая 3) прозрачен в диапазоне от 0.24 до 14 мкм, что соответствует данным [33–36].

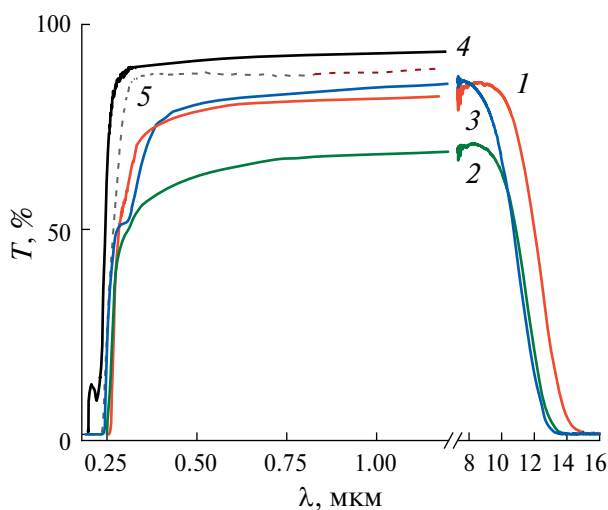


Рис. 7. Спектры пропускания кристаллов $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (1), $\text{Pb}_{0.621}\text{Cd}_{0.3}\text{Sr}_{0.079}\text{F}_2$ (2), PbF_2 (3), $\text{Cd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (4) и CdF_2 (5). Толщина образцов 2 мм.

Фторид кадмия (кривая 4) из представленных объектов является самым прозрачным в коротковолновом диапазоне вплоть до 0.2 мкм. Наблюдаемое селективное поглощение в области 0.22 мкм связано с присутствием в этих кристаллах ионов Pb^{2+} [37]. Введение в состав матрицы CdF_2 ионов Lu^{3+} существенно сдвигает границу пропускания в красную область спектра (кривая 5). Низкий уровень пропускания образцов 1–3 связан с их оптической обработкой в условиях разной влажности для гидролизующихся фторидных кристаллов. Дополнительное наблюдаемое поглощение в области 0.3 мкм связано с неконтролируемым содержанием ионов Ce^{3+} [35].

Граница пропускания кристалла $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (кривая 1) в УФ-диапазоне определяется наличием в его составе PbF_2 и практически совпадает с оптическими данными для кристаллов $\text{Pb}_{0.621}\text{Cd}_{0.3}\text{Sr}_{0.079}\text{F}_2$ (кривая 2) и $\text{Cd}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (кривая 5). Присутствие PbF_2 в составе многокомпонентных матриц приводит к незначительному красному сдвигу коротковолновой границы пропускания [36]. Граница пропускания изученного кристалла в ИК-области спектра закономерно сдвигается в длинноволновую сторону (до 15 мкм) за счет наличия в составе тяжелого LuF_3 .

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

Электропроводность на постоянном токе (direct current) измеряли методом импедансной спектроскопии. Образец твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ представлял собой прямоугольный параллелепипед $2 \times 5 \times 5$ мм, наименьшее ребро которого направлено вдоль оси роста кристалла. Электрофизические измерения образца проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях: вдоль и поперек оси роста кристалла. Для этого на рабочие поверхности образца наносили инертные электроды (серебряная паста Leitsilber). Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ (i – мнимая единица) электрохимической системы $\text{Ag}|\text{кристалл}|\text{Ag}$ выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM–507) в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 378–818 К в режиме охлаждения. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ не превышала 5%. Методика импедансных измерений подробно описана в [38].

Объемное сопротивление R_{crys} кристалла находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек $\text{Ag}|\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}|\text{Ag}$ по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Удельную электропроводность σ_{dc} рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{dc}} = h/(R_{\text{crys}}S), \quad (3)$$

где h – толщина образца, S – площадь электродов.

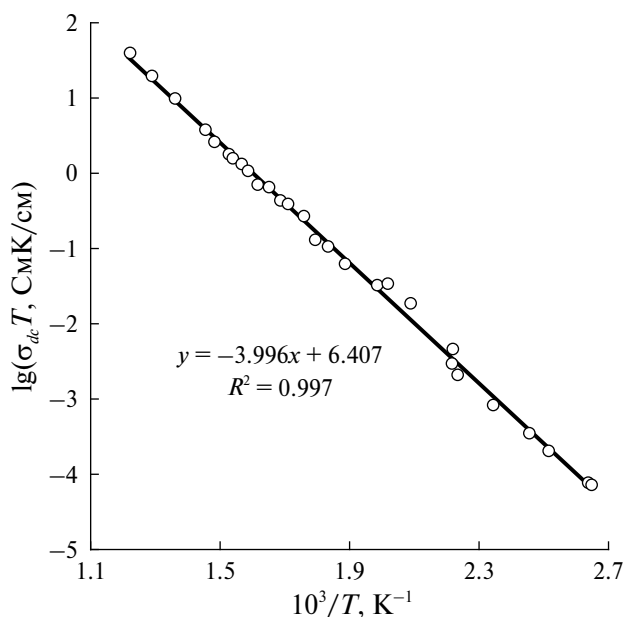


Рис. 8. Температурная зависимость ионной проводимости кристалла твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$; кружки – эксперимент, прямая – аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением ($x = 10^3/T$, $y = \lg(\sigma_{\text{dc}}T)$, R – коэффициент корреляции).

Как сказано выше, флюоритовые твердые растворы на основе PbF_2 обладают фтор-ионной проводимостью. Значения ионной проводимости, измеренные вдоль и поперек оси роста кристалла, совпадают между собой, поэтому в дальнейшем кондуктометрические данные обрабатывали совместно. Обобщенная температурная зависимость ионной проводимости $\sigma_{\text{dc}}(T)$ для флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ приведена на рис. 8. Зависимость $\sigma_{\text{dc}}(T)$ не имеет каких-либо особенностей, в исследованном интервале температур 378–818 К величина σ_{dc} увеличивается от 2.0×10^{-7} до 4.9×10^{-2} См/см (в 2.5×10^5 раз).

Температурную зависимость проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{\text{dc}}T = A \exp(-\Delta H_{\text{a}}/kT), \quad (4)$$

где A – предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔH_{a} – энтальпия активации ионного переноса. Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля с параметрами подгонки $A = 2.55 \times 10^6$ СмК/см и $\Delta H_{\text{a}} = 0.791 \pm 0.005$ эВ соответственно. Величина σ_{dc} при 500 К составляет 5.5×10^{-5} См/см.

При внедрении примеси LuF_3 избыточные анионы фтора локализуются в междоузельных позициях флюоритовых матриц PbF_2 и CdF_2 в соответствии с квазихимической реакцией



Таблица 3. Вид образца, метод получения и ионная проводимость флюоритовых твердых растворов на основе MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) и LuF_3

Состав/вид образца	Метод получения	σ_{dc} , См/см $T = 500$ К	ΔH_o , эВ	Литература
$Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл	Направленная кристаллизация расплава	5.5×10^{-5}	0.79	Настоящая работа
β - PbF_2 монокристалл		2.5×10^{-4}	0.66	[40]
		3.5×10^{-4}	0.72	[41, 42]
		3.5×10^{-4}	1.05	[43]
		8.6×10^{-5}	1.04	[44]
$Pb_{0.9}Lu_{0.1}F_{2.1}$ поликристалл	Сплавление	3.3×10^{-3}	0.42	[41]
$Cd_{0.83}Lu_{0.17}F_{2.17}$ монокристалл	Направленная кристаллизация расплава	8.0×10^{-5}	0.64	[45]
$Ca_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл		9.5×10^{-8}	0.91	[9, 46]
$Sr_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ монокристалл		3.4×10^{-8}	1.08	[47]
$Ba_{0.85}Lu_{0.15}F_{2.15}$ монокристалл		2.2×10^{-5}	0.75	[48]

Обозначение дефектов приводится в символах Крёгера–Винка [39].

Средняя величина потенциальных барьеров, равная 0.79 эВ, в $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$ для междоузельных ионов F_i' , принимающих участие в процессе ионного переноса, выше аналогичной характеристики для флюоритовых твердых растворов $Pb_{1-x}Lu_xF_{2+x}$, $Cd_{1-x}Lu_xF_{2+x}$, но сравнима или ниже для твердых растворов $M_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведена комплексная характеристика многокомпонентного конгруэнтно плавящегося твердого раствора $Pb_{0.5}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{2.25}$. Кристалл представляет собой прочный, высокоплотный и высокопреломляющий оптический материал с широким окном прозрачности. Поиск, синтез и изучение многокомпонентных фторидных материалов переменного состава определяют направление для дальнейшего расширения и изменения диапазона физических свойств под конкретные прикладные задачи.

Авторы выражают благодарность А.Г. Савельеву и Б.В. Набатову за помощь в получении экспериментальных данных, а также Е.А. Петржику за участие в обсуждении результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mouchovski J. T., Temelkov K. A., Vuchkov N. K.* // Prog. Cryst. Growth Characteriz. Mater. 2011. V. 57. P. 1. <https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2010.09.003>
2. *Fedorov P. P., Osiko V. V.* // Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials / Eds. Capper P. Hoboken; NJ; USA: John Wiley Sons, Ltd. 2005. P. 339. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>
3. *Каримов Д. Н., Комарькова О. Н., Сорокин Н. И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030247>
4. *Федоров П. П., Бучинская И. И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
5. *Bordj S., Satha H., Barros A. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111249. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111249>
6. *Boubekri H., Fartas R., Diaf M. et al.* // Luminescence. 2024. V. 39. № 4. P. e4719. <https://doi.org/10.1002/bio.4719>
7. *Cheddadi A., Fartas R., Diaf M., Boubekri H.* // J. Luminescence. 2024. V. 265. P. 120237. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120237>
8. *Tan J., Zhang P., Li Z., Chen Z.* // Infrared Phys. Technol. 2024. V. 140. P. 105391. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2024.105391>
9. *Wang Y., Jiang C., Zhang P. et al.* // J. Luminescence. 2019. V. 212. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.038>
10. *Huang X., Wang Y., Peixiong Z. et al.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. P. 152027. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152027>

11. Кавун В.Я., Слободюк А.В., Гончарук В.К., Лукиянчук Г.Д. // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 117.
12. Сорокин Н.И. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325.
13. Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627.
14. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 2. С. 353.
<https://doi.org/10.31857/S0023476124020194>
15. Le Bail A. // Powder Diffraction. 2005. V. 20. P. 316.
<https://doi.org/10.1154/1.2135315>
16. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. B. 229. № 5. S. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
17. Senguttuvan N., Aoshima M., Sumiya K., Ishibashi H. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.085>
18. Mott B.W. Micro-Indentation Hardness Testing. London, UK: Butterworths Scientific Publications, 1956.
19. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 1. P. 3.
20. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. 533.
21. Ladison J.L., Price J.J., Helfinstine J.D., Rosch W.R. // Proc. SPIE. Optical Microlithography XVIII. 2005. V. 5754. P. 1329.
22. Chen M., Jiang W., Cheng J., Chu X. // Solid State Phenomena. 2011. V. 175. P. 77.
23. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A. et al. // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 3. P. 444.
24. Ляпин А.А. // Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ и их применение в лазерной физике. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саранск: ФГБОУ ВПО Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2014. 142с.
25. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.
26. Кузнецов С.В. // Синтез монокристаллов и нанопорошков твердых растворов фторидов щелочно-земельных и редкоземельных металлов для фотоники. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2007. 206 с.
27. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 831.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119050102>
28. Kishan Rao K., Sirdeshmukh D.B. // Bull. Mater. Sci. 1983. V. 5. P. 449.
29. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Proc. SPIE 3178, Solid State Crystals: Growth and Characterization. 1997. V. 3178. P. 59.
<https://doi.org/10.1117/12.280705>
30. Sobolev B.P. // Crystallography Reports. 2012. V. 57. № 3. P. 434.
<https://doi.org/10.1134/S1063774512030194>
31. Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I. et al. // Condens. Matter. 2023. V. 8. P. 73.
<https://doi.org/10.3390/condmat8030073>
32. Krukowska-Fulde B., Niemyski T. // J. Cryst. Growth. 1967. V. 1. № 4. P. 183.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(67\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(67)90051-6)
33. Guo-Hao Ren, Dingzhong Shen, Shaohua Wang, Zhiwen Yin // J. Cryst. Growth. 2002. V. 243. P. 539.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01579-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01579-8)
34. Guo-Hao Ren, Ding-Zhong Shen, Shao-Hua Wang, Zhi-Wen Yin // Chinese Phys. Lett. 2001. V. 18. № 7. P. 976.
<http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/18/7/344>
35. Ren G., Qun D., Li Z., Shen D. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 247. № 1–2. P. 141.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248\(02\)01952-8B](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-0248(02)01952-8B)
36. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники: Справочник. М.: Наука, 1965. 336 с.
37. Kosacki I., Langer J.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 5972(R).
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.5972>
38. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465.
<https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
39. Kroger F.A., Vink H.J. // Solid State Physics / Eds. Seitz F., Turnbull D. N.Y.: Academic Press, 1956. V. 3. P. 307.
40. Bonne R.W., Schoonman J. // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 1005.
41. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. матер. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
42. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A. et al. // Ionics. 2016. V. 23. № 1. P. 223.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
43. Мурин И.В., Глузов А.В., Глузов О.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1119.
44. Bonne R.W., Schoonman J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
45. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Иванов-Шиц А.К., Соболев Б.П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1537.
46. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1990. V. 37. P. 125.
47. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 253.
48. Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 269.

STUDY OF $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ FLUORITE SOLID SOLUTION WITH CONGRUENT MELTING NATURE

I. I. Buchinskaya*, M. V. Koldaeva, N. I. Sorokin, A. G. Kulikov, D. N. Karimov

*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

**E-mail: buchinskayii@gmail.com*

Abstract. For the first time, the optical, mechanical and conductive properties of the $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ crystalline matrix were studied in comparison with the crystals of the initial single-component fluorides. The short-wavelength transparency boundary of the three-component mixed crystal is determined by the presence of PbF_2 in its composition, the IR boundary is naturally shifted up to $15\text{ }\mu\text{m}$ due to the presence of LuF_3 in the composition. The refractive index of the studied solid solution $n = 1.6889$ on the $\lambda = 0.6328\text{ }\mu\text{m}$ wavelength is lower than that of the PbF_2 crystal due to the introduction of less polarizable components CdF_2 and LuF_3 . For the three-component crystal, significant strengthening is observed, the microhardness $H_V = 2.5\text{ GPa}$, which exceeds the hardness values of PbF_2 and CdF_2 by almost 40%. The electrical conductivity of $\text{Pb}_{0.5}\text{Cd}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{F}_{2.25}\text{ s}_{\text{dc}}$ at 500 K is $5.5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$, which corresponds to the conductivity level of solid solutions $M_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). The studied multicomponent fluoride material can be a promising crystalline medium for various photonic applications.