

УДК 546.161+548.55+544.344.015.3

ВЫРАЩИВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ KR_3F_{10} ($R = Tb-Er$) МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ. III. ХАРАКТЕР ПЛАВЛЕНИЯ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ KHo_3F_{10} И KEr_3F_{10}

© 2023 г. Д. Н. Каримов^{1,*}, И. И. Бучинская^{1,**}, В. В. Гребенев¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: dnkarimov@gmail.com

**E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Кристаллы KR_3F_{10} , $R = Ho, Er$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), выращены методом вертикальной направленной кристаллизации. Экспериментально зафиксирован инконгруэнтный характер плавления этих соединений и определены температуры соответствующих термических эффектов. Обнаружены узкие области гомогенности изученных кристаллов, также характерные для всего ряда изученных KR_3F_{10} . Параметр кубической решетки монотонно уменьшается по длине кристаллов и изменяется в пределах 11.5782(2)–11.5654(5) Å для KHo_3F_{10} и 11.5225(1)–11.5102(4) Å для KEr_3F_{10} . Оптимизированы условия получения из расплава кристаллов KR_3F_{10} оптического качества.

DOI: 10.31857/S0023476123010125, EDN: DOXRLQ

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа продолжает серию исследований, посвященных изучению условий выращивания кристаллов семейства KR_3F_{10} и опубликованных в журнале “Кристаллография” в 2021 г.

В литературе имеются ограниченные сведения о получении следующих представителей изучаемого семейства – соединений с $R = Er$ и Ho в монокристаллическом виде [1–4]. Кубические кристаллы среди различных редкоземельных (РЗ) соединений представляют особый интерес и имеют широкий круг потенциальных областей применения. Активные среды с высокой концентрацией РЗ-ионов могут использоваться в качестве рабочих элементов в фотонике, необходимы для разработки миниатюрных твердотельных лазеров и люминофоров, в том числе ап-конверсионных, и систем управления лазерным излучением, основанным на магнитооптических эффектах [5, 6]. Кроме этого, такие объекты являются удобными модельными системами в физике кристаллов [3, 7]. Среди всего многообразия фторидных кристаллов семейство KR_3F_{10} обеспечивает максимальную концентрацию РЗ-ионов в рамках структурного типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

В настоящее время соединения KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} получены методами гидро- и сольвотер-

мального синтеза в виде нано- и микрочастиц [1, 8–10]. Информация о выращивании объемных кристаллов KHo_3F_{10} имеется в работах, посвященных исследованию преимущественно магнитных свойств этого соединения [3, 4]. Так, в [4] кристалл получен из расплава методом Бриджмена в запаянной Ni-ампуле, однако детали ростовых экспериментов и состав исходной шихты не приводятся. Мелкокристаллические образцы KEr_3F_{10} для структурных исследований были синтезированы по реакции KCl с ErF_3 при 700–800°C в ампулах Nb или Ta в инертной атмосфере [11].

Поэтому цель настоящего исследования – отработка технологического процесса выращивания соединений KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} направленной кристаллизацией расплава, уточнение характера их плавления и наличия концентрационной нестехиометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реактивов для выращивания кристаллов использовали безводные порошки HoF_3 , ErF_3 (99.99%, LANHIT Ltd.) и гидрофторид KHF_2 , полученный взаимодействием карбоната K_2CO_3 (99.995%, Sigma-Aldrich) с концентрированным раствором HF.

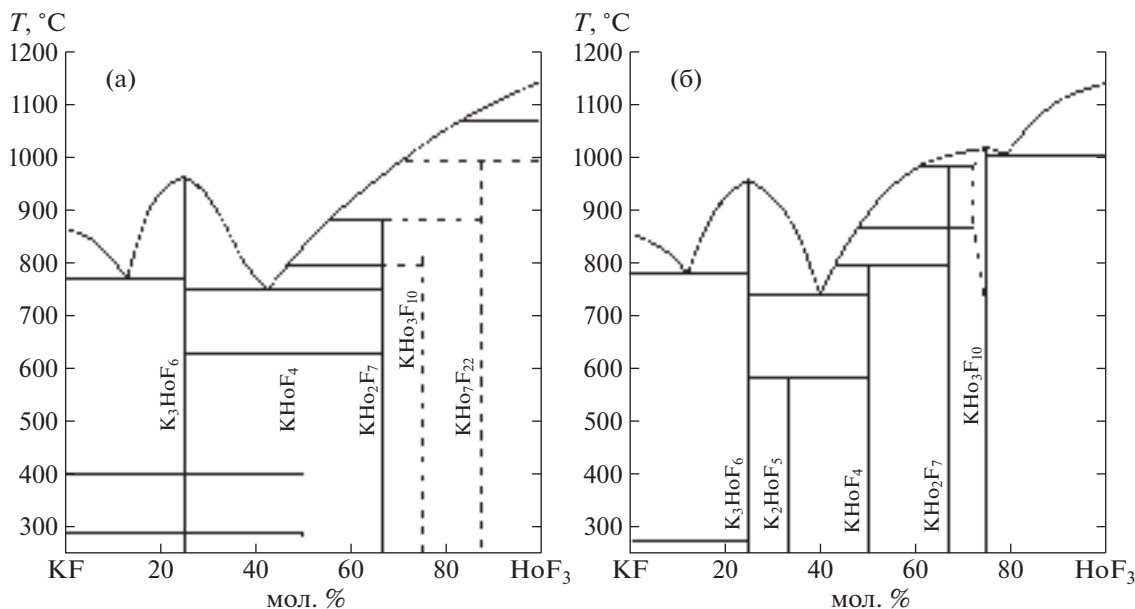


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KF–HoF₃ по данным [13] (а) и [14] (б).

Выращивание кристаллов осуществлялось вертикальной направленной кристаллизацией, методика подробно описана в [12]. Потери на испарение расплава составляли не более 0.5 мас. %. В качестве активной фторирующей атмосферы использовали высокочистый CF₄.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) на CuK α -излучении в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10^\circ$ – 120° . Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017), для расчета параметров элементарных ячеек наблюдаемых фаз использовали полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известного типа структур (пакет программ Jana2006).

Исследование образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводили в диапазоне температур 25–1100°C на термоаналитическом комплексе STA Netzsch 449 F1 (Germany). Эксперименты проводили в графитовых тиглях в атмосфере азота, масса образцов составляла 100–130 мг, скорость изменения температуры – 15°C/мин. Калибровка чувствительности по теплоте проведена с помощью измерений образца монокристаллического сапфира и последующего расчета кривой чувствительности системы. Экспериментальные данные анализировали в программе обработки данных Netzsch Proteus Thermal Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение KHo₃F₁₀. Диаграмма состояния системы KF–HoF₃ изучена в [13] и представлена в скорректированном виде в обзоре [14]. Предложенные варианты диаграммы состояния показаны на рис. 1. Они радикально различаются в области исследуемого соединения. По данным [13] KHo₃F₁₀ не выходит на расплав и разлагается в твердом состоянии около 800°C. Зафиксированный полиморфный переход для HoF₃ и наличие фазы KHo₇F₂₂, по всей видимости, свидетельствуют о существенном кислородном загрязнении образцов и снижают достоверность этой фазовой диаграммы в целом. В [14] соединению KHo₃F₁₀ приписан конгруэнтный характер плавления при 1018°C [1] и обозначена некоторая область его гомогенности.

Соединение KEr₃F₁₀. Диаграмма состояния системы KF–ErF₃ (рис. 2) изучена в [15] и [16], а также в обобщенном и скорректированном виде представлена в [14]. Аналогично предшественнику соединение KEr₃F₁₀ плавится инконгруэнтно [15, 16], а в [14] на основании дифференциально-термического анализа кристаллических образцов, синтезированных гидротермально, показаны конгруэнтное плавление KEr₃F₁₀ при 1014°C [1] и отсутствие области гомогенности для данного соединения.

Таким образом, вопрос о характере плавления соединений KHo₃F₁₀ и KEr₃F₁₀ остается открытым.

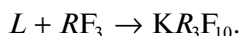
В ходе проведенных экспериментов были выращены кристаллы KHo₃F₁₀ и KEr₃F₁₀ с использо-

ванием исходной шихты как стехиометрического ($KF/RF_3 = 25/75$) состава, так и с избытком фторида калия до 3 мол. % относительно стехиометрического состава.

Основная технологическая проблема при работе с KF , как отмечалось в [12], связана с его гигроскопичностью. Отсутствие кислородного загрязнения кристаллов KR_3F_{10} гарантировалось длительным фторированием расплавов в атмосфере $CF_4 + HF$ и контролировалось визуально по отсутствию в кристаллах характерного выпадения мелкодисперсной второй фазы и соответствующего ей рассеяния.

Из расплавов KR_3F_{10} стехиометрического состава для $R = Ho$ и Er кристаллизуются булы с распределением фаз, характерным для варианта incongruentного плавления, аналогично для случаев выращивания кристаллов с $R = Tb$ и Dy [12]. На начальном этапе формируется двухфазная область, представляющая собой смесь фаз KR_3F_{10} и RF_3 (рис. 3, дифрактограмма 1), которая затем переходит в визуально прозрачные однородные участки кристаллов. Исследование РФА показало, что они являются однофазными (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и соответствуют структурному типу KY_3F_{10} (рис. 3, дифрактограмма 3).

Результаты направленной кристаллизации расплавов KR_3F_{10} стехиометрического состава и РФА подтверждают первичное образование трифторидов RF_3 для $R = Ho$ и Er , т.е. перитектический характер плавления–кристаллизации этих соединений соответствует схеме



Однородные прозрачные кристаллы без образования двухфазной области на начальном этапе кристаллизации удалось получить из шихты, содержащей 27 мол. % KF (рис. 4, 5). Таким образом, для выращивания KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} методом направленной кристаллизации может быть использован доперитектический состав исходной шихты $KF/RF_3 = 27/73$ (мол. %) аналогично ранее проведенным экспериментам по выращиванию кристаллов серии KR_3F_{10} ($R = Tb, Dy$).

Исследуемые кристаллы являются нестехиометрическими фазами и характеризуются по данным РФА значимым изменением параметра кубической решетки a по длине буля: 11.5782(2)–11.5654(5) и 11.5225(1)–11.5102(4) Å для KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} соответственно (рис. 5). Заметное уменьшение параметра решетки по высоте кристалла указывает на обогащение состава этих фаз фторидом калия. Обнаружение наличия области гомогенности этих соединений требует детального структурного исследования их нестехиометрии.

В верхних частях выращенных булей KR_3F_{10} ($R = Ho$ и Er) образуется непрозрачная “шапка”,

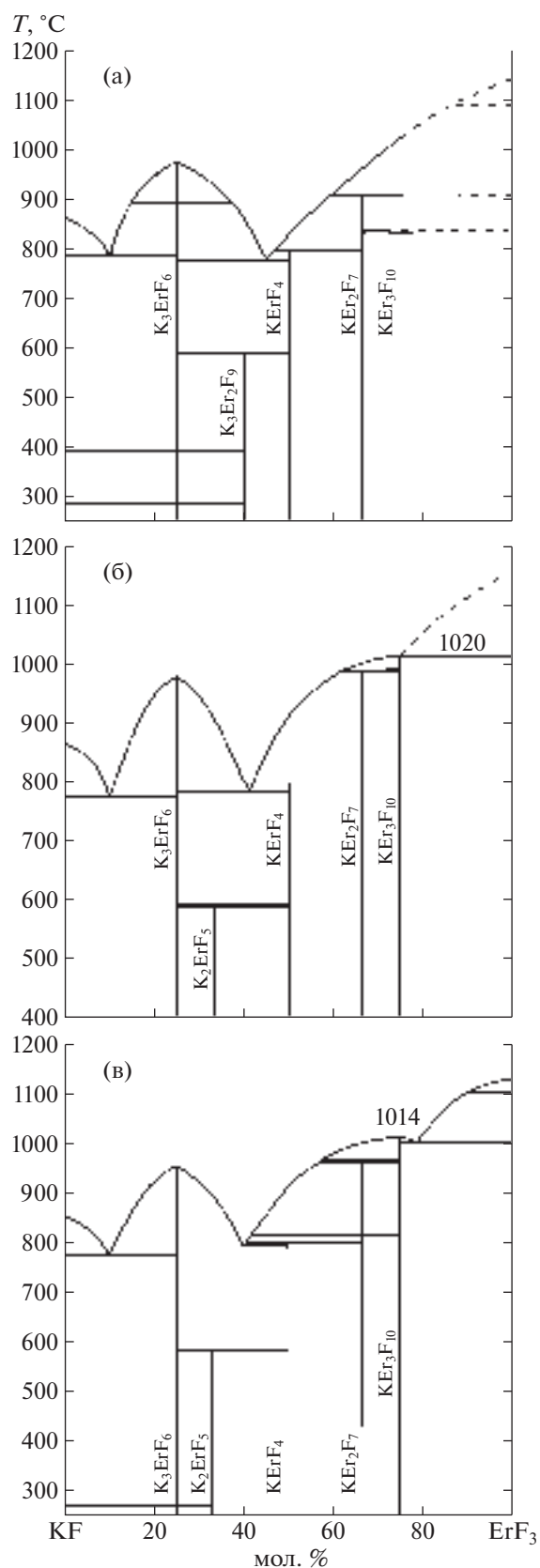


Рис. 2. Варианты фазовой диаграммы системы KF – ErF_3 по данным [15] (а), [16] (б) и [14] (в).

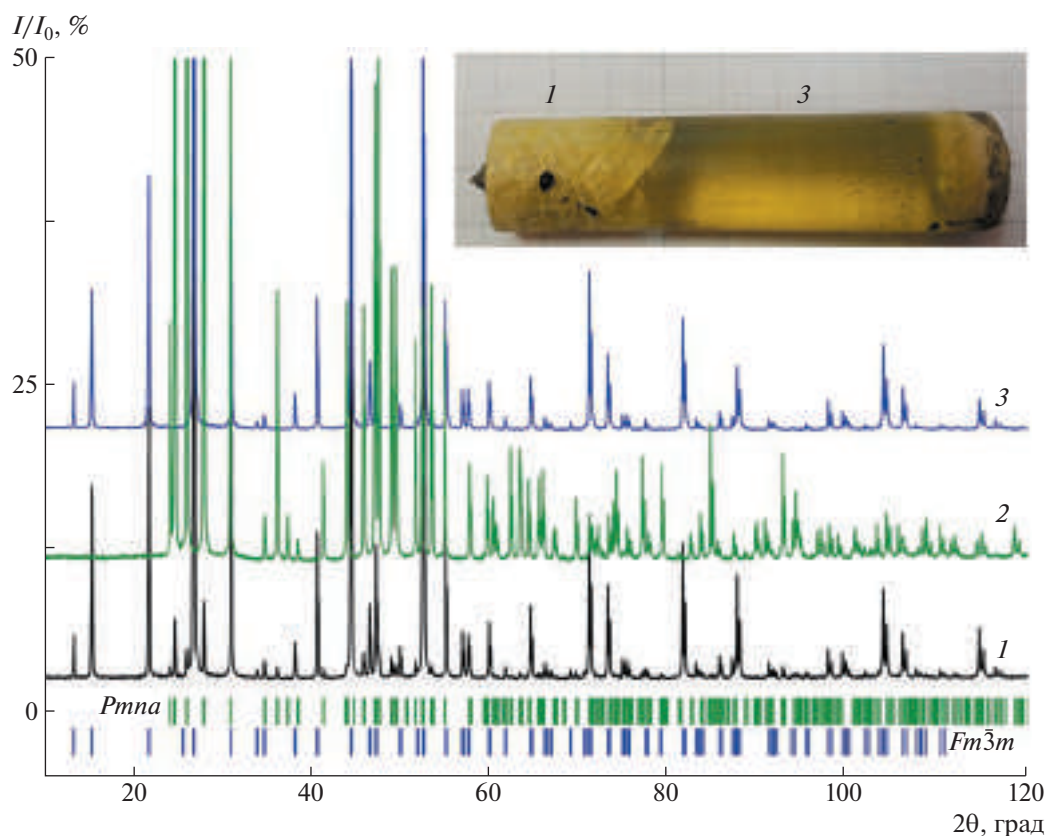


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, вырезанных из нижней (1) и средней (3) частей булы $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$, полученной направленной кристаллизацией шихты стехиометрического состава, и кристалла HoF_3 (2). Здесь и далее дифрактограммы приведены со сдвигом. Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений HoF_3 (пр. гр. $Pnma$, PDF № 084-0178) и $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5782(2) \text{ \AA}$).

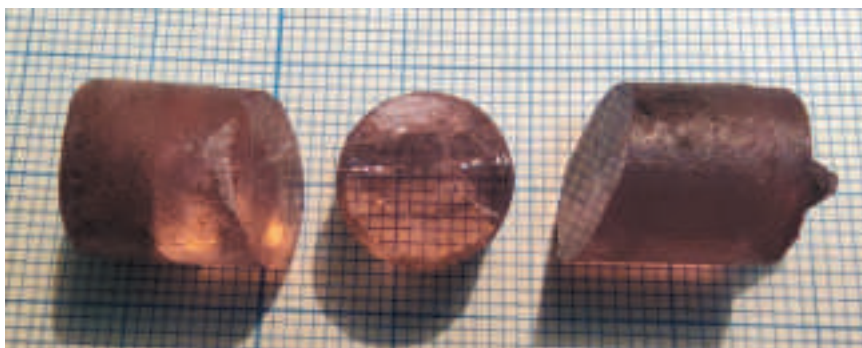


Рис. 4. Внешний вид кристалла $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$, полученного направленной кристаллизацией расплава с избытком KF (состав 27 мол. % KF).

в составе которой детектируется присутствие тригональной KRF_4 [18] и ромбической (псевдоромбической) низкотемпературной K_3RF_6 фаз [16, 17, 19] (рис. 6), что соответствует картине фазовых равновесий в этих системах (рис. 1, 2).

С помощью ДСК определены температуры плавления и кристаллизации фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Ho}$

и Er). Начало плавления происходит при 1018 и 1020°C для $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ соответственно. Затвердевание расплавов наблюдается при температурах 1012 и 964°C для $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$ и $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ соответственно, т.е. имеет место переохлаждение расплава. Поэтому при выращивании кристаллов целесообразно применять способ их принудительного затравливания.

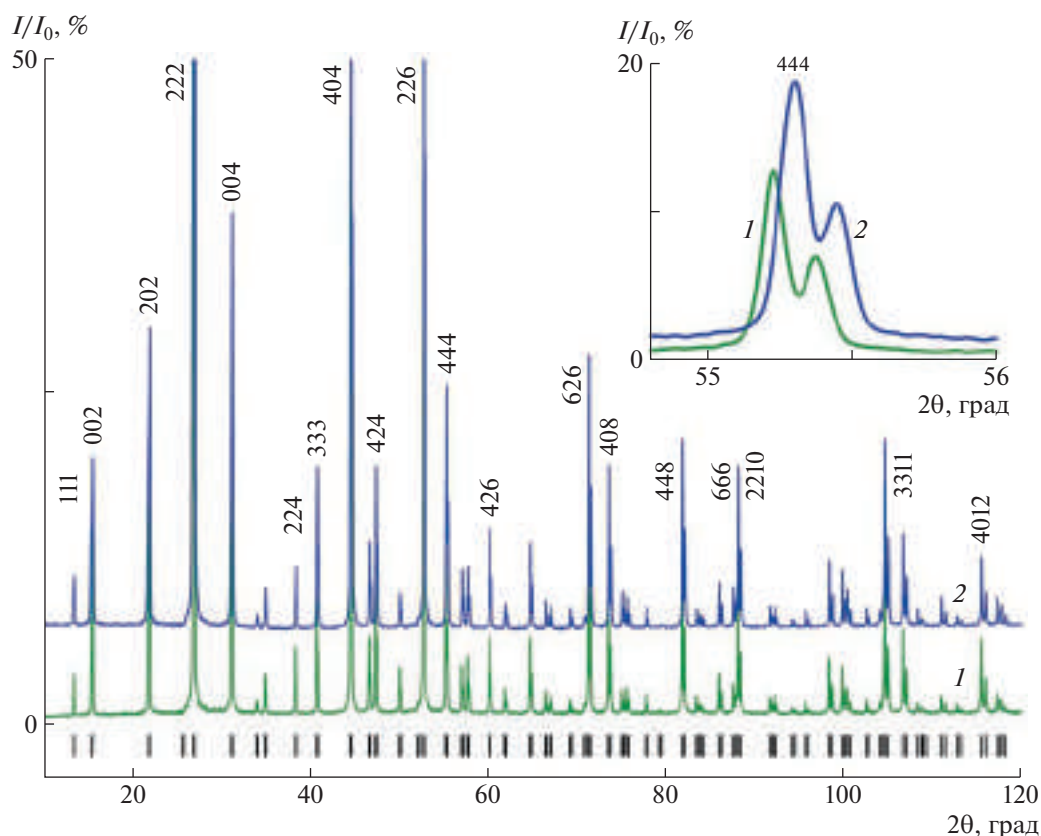


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, вырезанных из нижней (1) и верхней (2) частей кристалла KEr_3F_{10} , полученного кристаллизацией из шихты нестехиометрического состава. Показаны положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 11.5225$ (1) Å. На вставке показан участок дифрактограммы в области брэгговского рефлекса 444.

Наличие переохлаждения косвенно подтверждает возможность существования метастабильных состояний в высокотемпературной обогащенной RF_3 области систем $KF-RF_3$ ($R = Tb-Er$). Поэтому в целом некорректно делать выводы о виде равновесных фазовых диаграмм на основе данных направленной кристаллизации из расплава. Однако однозначно определить характер плавления изучаемых соединений методом ДСК оказалось затруднительно из-за высокой агрессивности фторидов и их склонности к окислению. Прецизионные термические исследования кристаллов KR_3F_{10} ($R = Tb-Er$), а также исследования физических свойств этих объектов в дальнейшем будут продолжены.

Отметим, что кристаллы KR_3F_{10} склонны к хрупкому разрушению вследствие наличия плоскостей идеальной спайности (111), характерной для структуры флюорита (рис. 4). Это обстоятельство требует создания протяженных малоградиентных тепловых зон для послеростового охлаждения кристаллов. Измеренная микротвердость по Виккерсу на плоскости (111) кристалла KEr_3F_{10} составляет $H_V = 2.20 \pm 0.05$ ГПа (нагрузка 0.5 Н),

что существенно превышает твердость кристаллов CaF_2 [20].

ВЫВОДЫ

Экспериментально определены условия для выращивания кристаллов KHo_3F_{10} и KEr_3F_{10} из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Оптимальным можно считать состав исходного расплава 27.0 ± 0.5 мол. % KF и 73.0 ± 0.5 мол. % RF_3 . Обнаружено существование переохлаждения фторидного расплава. Вся группа соединений KR_3F_{10} ($R = Tb, Dy, Ho, Er$) имеет инконгруэнтный характер кристаллизации и заметные области гомогенности, которые требуют детального структурного исследования природы нестехиометрии. Полученная информация представляет большую ценность для технологии выращивания фторидных кристаллов семейства KR_3F_{10} из расплава методами направленной кристаллизации.

В экспериментальной проверке нуждается возможность выращивания из расплава соединения KTm_3F_{10} , так как фазовая диаграмма системы $KF-TmF_3$ изучена очень фрагментарно и постро-

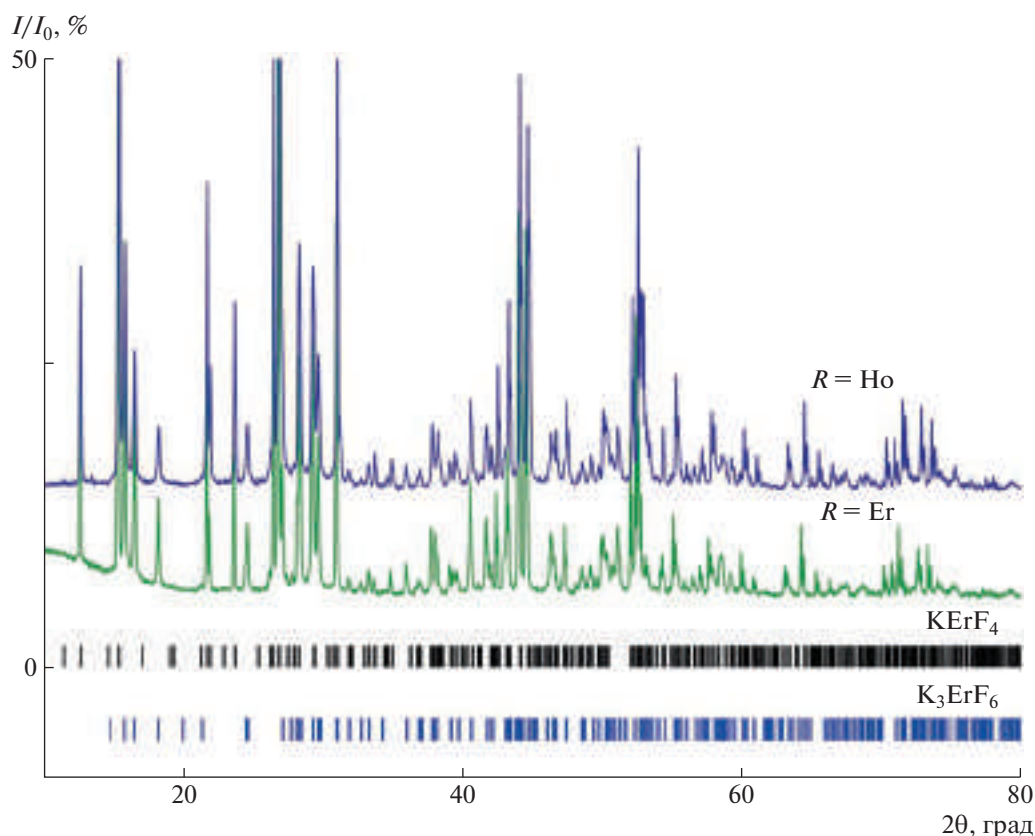


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, вырезанных из верхних непрозрачных частей буль KR_3F_{10} . Показаны положения рефлексов Брэгга для соединений KErF_4 (пр. гр. $P3_1$, $a = 14.0473$ (1), $c = 10.1080$ (1) Å) и K_3ErF_6 (PDF № 074-3440, параметры ромбической ячейки $a = 10.7555$ (1), $b = 6.5598$ (1), $c = 7.2450$ (2) Å).

ена только путем экстраполяции. Попытки получения кристаллов $\text{KTm}_3\text{F}_{10}$ будут предприняты в дальнейшем. Кроме того, остается нерешенным вопрос о возможностях легирования кристаллов KR_3F_{10} редкоземельными ионами цериевой подгруппы и определения пределов изоморфного вхождения этих ионов в структуру.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайдуков Н.М., Филатова Т.Г., Икрами М.Б., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 992.
2. Vedrine A., Boutonnet R., Sabatier R., Cousseins J.C. // Bull. Soc. Chim. Fr. Pt. 1. 1975. № 3–4. P. 445.
3. Винокуров А.В., Малкин Б.З., Столов А.Л. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 3. С. 751.
4. Chamberlain S.L., Corruccini L.R. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 4. P. 710. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.08.091>
5. Vasyliiev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. № 12. P. 14460. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
6. Yakovlev A., Balabanov S., Permin D. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 101. P. 109750. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109750>
7. Karimov D., Buchinskaya I., Sorokin N. // Z. Krist. – Cryst. Mater. 2022. V. 237. № 10–12. P. 429. <https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032>
8. Fangtian Y., Shihua H., Qiufeng S. // J. Rare Earths. 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)
9. Cao C., Guo S., Moon B.K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 2–3. P. 609. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.005>
10. Li Ch., Xu Z., Yang D. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2012. V. 14. № 2. P. 670. <https://doi.org/10.1039/c1ce06087b>
11. Müller-Bunz H., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. B. 633. № 15. S. 2619. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700329>
12. Karimov D., Buchinskaya I., Arkharova N. et al. // Crystals. 2021. V. 11. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.3390/cryst11030285>

13. Шаймуратов И.Б., Решетникова Л.П., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1974. Т. 10. № 8. С. 1468.
14. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1791.
15. Решетникова Л.П., Шаймуратов И.Б., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 7. С. 1232.
16. Aleonard S., Labeau M., Le Fur Y., Gorius M.F. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. № 6. P. 605.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90053-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90053-6)
17. Labeau M., Le Fur Y., Aleonard S. // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. № 3. P. 282.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90036-x](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90036-x)
18. Grzechnik A., Khaidukov N., Friese K. // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 2. P. 441.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
19. Wani B.N., Rao U.R.K. // J. Solid State Chem. 1994. V. 112. № 1. P. 199.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1288>
20. Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.