КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 2, с. 353–362

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 541.135.4, 536.63, 546.161

ФЛЮОРИТОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КОНГРУЭНТНОГО ХАРАКТЕРА ПЛАВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ PbF_2–CdF_2–RF_3

© 2024 г. И. И. Бучинская[1,*], П. П. Федоров[2]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

[2]*Федеральный исследовательский центр "Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН", Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.
После доработки 13.01.2024 г.
Принята к публикации 13.01.2024 г.

На основе термодинамико-топологического анализа определены составы конгруэнтного характера плавления в системах MF_2–$M'F_2$–RF_3 ($M \neq M'$ = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb, R = редкоземельные элементы, РЗЭ). Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены кристаллы флюоритового твердого раствора в системах PbF_2–CdF_2–RF_3 (R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Исследованы их фазовый состав и распределение компонентов по длине кристаллической були. Кристаллы конгруэнтно-плавящихся твердых растворов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) выращены впервые. В кристаллах с R = Ho, Er, Tm и Yb обнаружены следы низкотемпературного превращения – фазы, изоструктурной соединению Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$), в которой позиции Y занимают соответствующие катионы R, а позиции Pb могут быть частично замещены катионами Cd. Кристаллы с R = Tb и Lu имеют высокую степень однородности и пригодны для оптических исследований.

DOI: 10.31857/S0023476124020194, **EDN:** YRZKEG

ВВЕДЕНИЕ

Дифториды металлов MF_2, легированные ионами редкоземельных элементов (**РЗЭ**, R), имеют важное практическое значение в различных областях науки и техники: лазерные среды [1–3], сцинтилляторы [4–7], люминофоры [8–10], материалы оптической памяти [11], оптические термометры [12–14], материалы для коротковолновой фотолитографии [15], фтор-ионные твердые электролиты [16–24] и радиаторы черенковского излучения [25].

Твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ имеют частично разупорядоченную кристаллическую структуру. Этим обусловлены основные отличия их физических свойств от свойств упорядоченных кристаллов. Основным преимуществом твердых растворов является возможность плавного варьирования их свойств в зависимости от состава, при этом сохраняется высокая изоморфная емкость структурного типа флюорита по отношению к большинству катионов, особенно к катионам РЗЭ активаторного типа.

В связи с исчерпанием возможностей одинарных и большинства двойных систем как источников новых материалов, требуется переход к многокомпонентным системам. Если предположить, что число практически значимых неорганических фторидов составляет около трех десятков (фториды трехвалентных Ln, Y, Sc, In, Bi; двухвалентных Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; одновалентных Li, Na, Rb, K; а также четырехвалентных Zr и Hf), то они могут составлять около 400 двойных систем, более 3 тыс. тройных и более 20 тыс. четверных систем. Очевидно, что экспериментальное исследование такого количества систем невозможно. Поэтому актуальны разработка и применение методов прогнозирования и быстрого изучения фазовых равновесий в тройных и многокомпонентных системах.

При увеличении количества компонентов возрастают трудности получения кристаллов оптического качества, так как в большинстве своем твердые растворы плавятся инконгруэнтно. Это приводит к неоднородности состава по длине (коэффициенты распределения примесей отличны от единицы) и диаметру кристалла (концентрационное переохлаждение на фронте кристаллизации). По эмпирическому правилу Багдасарова [26] при увеличении числа компонентов на единицу скорость кристаллизации, необходимая для получения качественного кристалла, уменьшается на порядок [27]. Поэтому особый интерес вызывают многокомпонентные твердые растворы с конгруэнтным характером плавления, которым отвечают

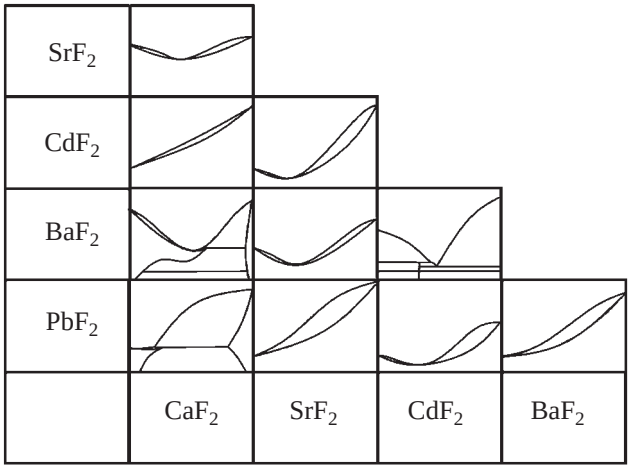

Рис. 1. Блок-схема диаграмм состояния бинарных систем, образованных флюоритовыми дифторидами щелочноземельных металлов, MF_2–MF_2 (M = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb).

стационарные точки на диаграммах состояния и на которые это правило не распространяется.

Вопросы существования стационарных точек в двойных и многокомпонентных системах детально проработаны для равновесия жидкость–пар, так как этого требовали процессы дистилляции и ректификации [28, 29]. Термодинамико-топологический подход позволяет провести полную аналогию между равновесиями жидкость–пар и жидкость–твердое для твердых растворов [27, 30–32]. В системах MF_2–$M'F_2$ ($M \neq M'$ = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb) при изоморфном замещении образуются твердые растворы $M_{1-x}M'_xF_2$ флюоритовой структуры. Они удовлетворительно описываются моделью регулярных растворов. При условии, что теплота смешения компонентов в твердой фазе больше, чем в жидкой, эта модель дает общее решение в виде стационарной точки минимума на линиях ликвидуса и солидуса (аналога положительного азеотропа для равновесия жидкость–пар). Из схемы на рис. 1 можно видеть, что точка температурного минимума реализуется в четырех таких системах, а именно CaF_2–SrF_2, BaF_2–SrF_2, CdF_2–SrF_2 и PbF_2–CdF_2. Образуемые ими две тройные системы PbF_2–CdF_2–SrF_2 и CdF_2–SrF_2–CaF_2 интересны тем, что состоят из сплошного поля флюоритового твердого раствора. Флюоритовый твердый раствор в системе PbF_2–CdF_2–SrF_2 был исследован в [33]. К сожалению, тройной минимум в этой системе не реализуется. Перспективной с точки зрения однородности выращиваемых монокристаллов можно считать область твердых растворов в системе BaF_2–SrF_2–CaF_2, хотя она ограничена [34].

При гетеровалентном изоморфизме в системах MF_2–RF_3 (M = Ca, Sr, Cd, Ba, Pb) образуются обширные области флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со стационарными точками типа максимумов на кривых плавления [35–37], аналогичных отрицательному азеотропу для равновесия жидкость–пар. Во многих системах MF_2–RF_3 происходит термическая стабилизация (повышение температуры плавления) нестехиометрических флюоритовых фаз за счет повышения плотности упаковки структуры по сравнению с чистым компонентом MF_2. С повышением температуры дефектность (и энтропия взаимодействия) твердых растворов возрастает, также возрастают электростатические взаимодействия, приводящие к образованию ассоциаций разнозаряженных дефектов [38, 39]. С другой стороны, повышение дефектности и кластеризации приводит к образованию упорядоченных фаз в субсолидусной области твердых растворов, что ограничивает возможности получения или эксплуатации кристаллов.

В тройных системах типа MF_2–$M'F_2$–RF_3 возможно существование трех типов стационарных точек: минимумов – устойчивых узлов, в которых сходятся линии кристаллизации; максимумов – неустойчивых узлов, от которых линии кристаллизации берут начало; и седел, вблизи которых линии кристаллизации ведут себя гиперболически (кроме двух линий – сепаратрис, проходящих через седловинную точку). На практике тройные минимумы и максимумы в исследованных системах не реализуются, а существование седел вероятно при наличии одного минимума и одного или двух максимумов в двойных ограничивающих системах.

Применение математического метода топологического анализа к реальным химическим системам позволяет качественно спрогнозировать ход кристаллизационных линий (нарисовать фазовый портрет системы). Этот метод, дополненный термодинамическими ограничениями, назван термодинамико-топологическим, а его применение позволяет значительно сократить количество систем, пригодных для поиска стационарных точек.

Твердые растворы с тремя типами стационарных точек схематически показаны на рис. 2. Все виды кристаллизационных поверхностей в трехкомпонентных системах рассмотрены в [27].

Термодинамико-топологический анализ уже был ранее успешно применен для прогнозирования стационарных точек в тройных и одной четверной системах. Седловинные точки хорошо известны для равновесия жидкость–пар, но практически не были известны для равновесия твердое–жидкость до проведения работ [27, 40]. Теоретически спрогнозировано и экспериментально (посредством дифференциально-термического анализа (**ДТА**) и направленной кристаллизации) подтверждено существование большого количества седловинных точек, образующихся при наличии

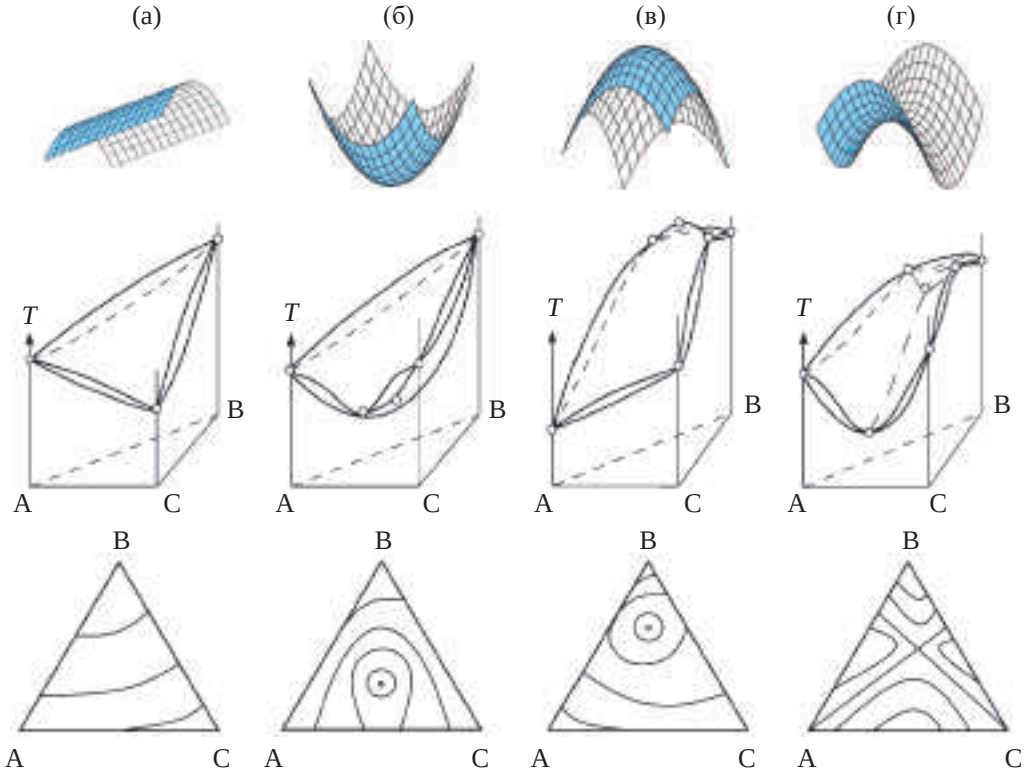

Рис. 2. Основные типы диаграмм состояния жидкость–твердое вещество для тройных систем с непрерывными твердыми и жидкими растворами: в отсутствие конгруэнтных точек на поверхностях плавления (а) и при их наличии – максимум (б), минимум (в) и седло (г). В верхнем ряду схематически показаны формы поверхностей, в среднем – общий вид *T*–*x*-диаграмм, в нижнем – проекции поверхности ликвидуса (линии – изотермы).

в ограничивающих двойных системах одного минимума и двух максимумов.

Седловинные точки были обнаружены в нескольких рядах систем MF_2–$M'F_2$–RF_3: в CaF_2–SrF_2–RF_3 экспериментально найдены для R = La, Nd, Yb и спрогнозированы для ряда остальных R (рис. 3а), в SrF_2–BaF_2–RF_3 экспериментально найдены для La и Yb и спрогнозированы для ряда R, кроме Lu (рис. 3б), в PbF_2–CdF_2–RF_3 найдены для R = Er, Lu и спрогнозированы для R = Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Y [27, 40, 41]. В последнем ряду систем координаты седловинных точек не были точно определены. Два исследованных методом ДТА разреза – $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$–ErF_3 и $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$–LuF_3 [40, 41] – практически являются квазибинарными. Это позволяет сделать вывод, что координаты седловинных точек достаточно хорошо локализованы для этих двух систем и в остальных тройных системах лежат на разрезе $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$–RF_3. В качестве первого приближения их координаты можно определить как пересечение этого разреза и прямой, соединяющей максимумы в системах PbF_2–RF_3 (R = Tb–Lu) [36] с соответствующими максимумами в системах CdF_2–RF_3 (R = Tb–Er) или вершиной RF_3 (R = Tm, Yb, Lu) [37]. Однако если экстраполировать их положение в соответствии с системами с ErF_3 и LuF_3, можно сделать вывод, что седловинные точки сдвинуты в область бóльших концентраций RF_3, а радиус кривизны дуг, пересекающих прямую $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$–RF_3, увеличивается от Tb к Lu. Определенные в таком приближении положения седловинных точек показаны на рис. 3в.

На основе обнаруженных в системах CaF_2–SrF_2–RF_3 и SrF_2–BaF_2–RF_3 стационарных седловинных точек были выращены монокристаллы высокой степени однородности [41, 42]. В табл. 1 (столбцы 2, 3) приведены некоторые параметры конгруэнтно-плавящихся кристаллов из этих систем. Жирным шрифтом выделены составы неокрашенных кристаллов. Остальные кристаллы имеют полосы поглощения в соответствующих областях спектра, что неприемлемо для оптических применений. Видно, что не так много найдется неокрашенных кристаллов с конгруэнтным характером плавления, которые можно рекомендовать для оптических матриц.

Несмотря на то что фториды свинца и кадмия токсичны, они востребованы как компоненты функциональных материалов [11, 43–48] из-за своих уникальных физических свойств (высокие плотность и показатель преломления, особенности

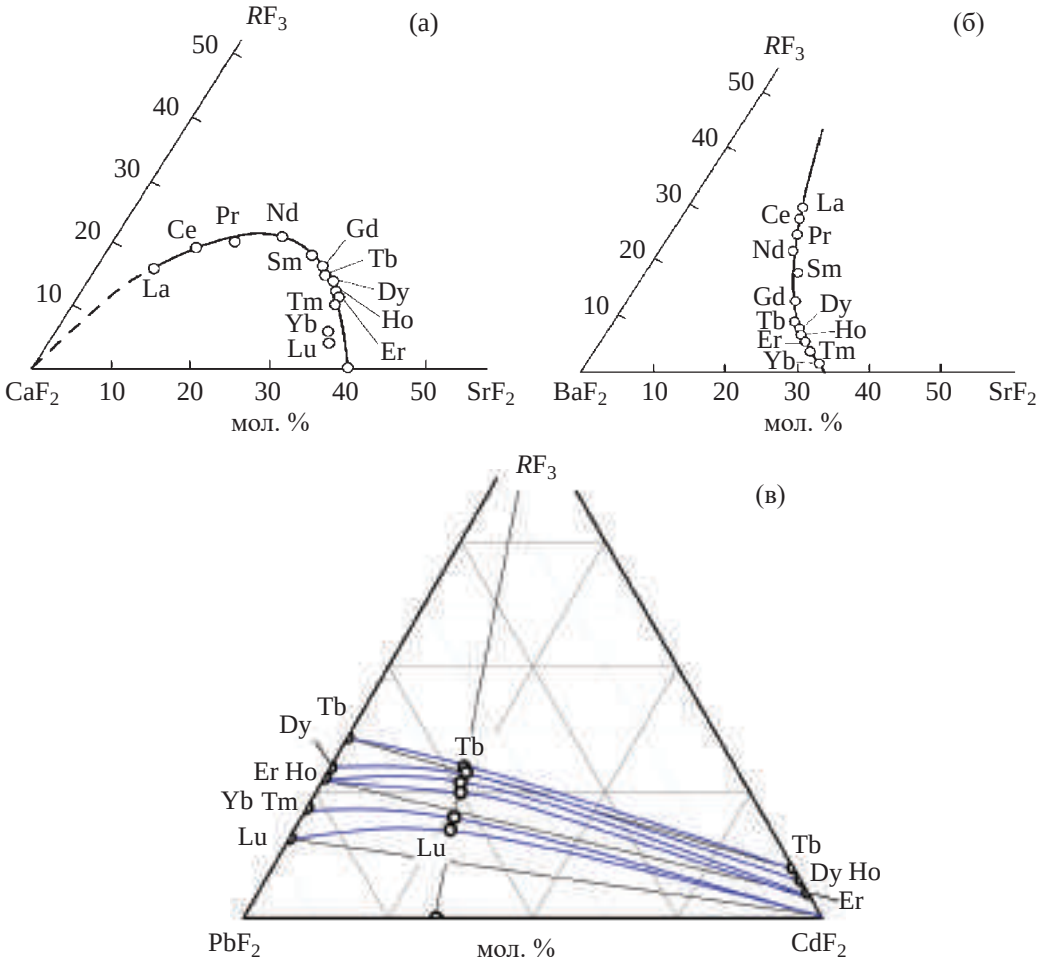

Рис. 3. Составы седловинных точек на концентрационных треугольниках для рядов систем CaF_2–SrF_2–RF_3 (а), BaF_2–SrF_2–RF_3 (б) и PbF_2–CdF_2–RF_3 (в).

зонной структуры). К тому же твердый раствор состава минимума $Cd_{0.67}Pb_{0.33}F_2$ является одним из лучших фтор-ионных проводников [23, 24], а также радиатором черенковского излучения [25]. Не исключено, что тройные конгруэнтные кристаллы будут иметь улучшенные характеристики электропроводности. Таким образом, новые кристаллические материалы могут представлять интерес для разных областей физики твердого тела.

Практическая цель настоящей работы – выращивание кристаллов из собственного расплава тройных флюоритовых твердых растворов в системах PbF_2–CdF_2–RF_3 с R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, составы которых обозначены выше (рис. 2в) и приведены в табл. 1 (столбец 4), а также последующая оценка их однородности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы выращивали из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации в двухзонной печи сопротивления в графитовом тепловом узле во фторирующей атмосфере (смесь He + CF_4). Методика детально изложена в [49–51]. В качестве исходных реактивов были взяты коммерческие порошки PbF_2, CdF_2 и RF_3 (99.99%, Химкрафт, г. Калининград, Россия), которые предварительно сушили в вакууме в течении 2 ч при 150°C, затем переплавляли и очищали методом направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере. Градиент температуры в зоне роста составлял ~80 град/см, скорость вытягивания тигля ~6 мм/ч, скорость охлаждения кристалла 100 град/ч. В процессе кристаллизации использовали многоячеистые графитовые тигли открытого типа.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α-излучение). Регистрация в диапазоне углов $2\theta = 5°–120°$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017). Параметры элементарных ячеек в пр. гр. $Fm\bar{3}m$ рассчитывали с помощью программы DICVOL-91 [52]

Таблица 1. Данные для конгруэнтно плавящихся кристаллов твердых растворов на основе дифторидов щелочноземельных металлов

R	Состав, *M*, г/моль; *a*, Å; ρ, г/см^3		
La	**$Ca_{0.77}Sr_{0.07}La_{0.16}F_{2.16}$** 100.28; 5.569; 3.86	**$Sr_{0.16}Ba_{0.54}La_{0.30}F_{2.30}$** 173.55; 6.037; 5.24	
Ce	**$Ca_{0.70}Sr_{0.11}Ce_{0.19}F_{2.19}$** 105.94; 5.592; 4.02	**$Sr_{0.17}Ba_{0.555}Ce_{0.275}F_{2.275}$** 172.87; 6.031; 5.24	
Pr	$Ca_{0.65}Sr_{0.15}Pr_{0.20}F_{2.20}$ 109.19; 5.595; 4.14	$Sr_{0.185}Ba_{0.565}Pr_{0.25}F_{2.25}$ 171.77; –; –	
Nd	$Ca_{0.58}Sr_{0.21}Nd_{0.21}F_{2.21}$ 113.93; 5.592; 4.33	$Sr_{0.20}Ba_{0.58}Nd_{0.22}F_{2.22}$ 171.08; –; –	
Sm	$Ca_{0.56}Sr_{0.26}Sm_{0.18}F_{2.18}$ 113.72; –; –	$Sr_{0.22}Ba_{0.60}Sm_{0.18}F_{2.18}$ 170.15; –; –	
Gd	**$Ca_{0.56}Sr_{0.28}Gd_{0.16}F_{2.16}$** 113.18; 5.597; 4.29	**$Sr_{0.23}Ba_{0.64}Gd_{0.13}F_{2.13}$** 168.95; 6.037; 5.10	
Tb	**$Ca_{0.56}Sr_{0.295}Tb_{0.145}F_{2.145}$** 112.09; 5.588; 4.27	**$Sr_{0.26}Ba_{0.65}Tb_{0.09}F_{2.09}$** 166.05; 6.045; 4.99	**$Pb_{0.536}Cd_{0.264}Tb_{0.20}F_{0.20}$** 214.32; 5.7367(3); 7.54
Dy	$Ca_{0.555}Sr_{0.305}Dy_{0.14}F_{2.14}$ 112.38; –; –	$Sr_{0.27}Ba_{0.67}Dy_{0.07}F_{2.07}$ 165.00; –; –	$Pb_{0.469}Cd_{0.231}Dy_{0.30}F_{0.30}$ 215.59; –; –
Ho	$Ca_{0.56}Sr_{0.32}Ho_{0.12}F_{2.12}$ 110.56; 5.593; 4.18	$Sr_{0.28}Ba_{0.66}Ho_{0.06}F_{2.06}$ 164.20; 6.049; 4.93	$Pb_{0.469}Cd_{0.231}Ho_{0.30}F_{0.30}$ 216.32; 5.7002(1); 7.755
Er	$Ca_{0.56}Sr_{0.325}Er_{0.115}F_{2.115}$ 107.08; 5.578; 4.22	$Sr_{0.29}Ba_{0.66}Er_{0.05}F_{2.05}$ 163.35; 6.050; 4.90	$Pb_{0.469}Cd_{0.231}Er_{0.30}F_{0.30}$ 217.02; 5.6951(1); 7.80
Tm	$Ca_{0.57}Sr_{0.33}Tm_{0.10}F_{2.10}$ 108.56; 5.581; 4.15	$Sr_{0.30}Ba_{0.66}Tm_{0.04}F_{2.04}$ 162.44; 6.066; 4.83	$Pb_{0.47}Cd_{0.24}Tm_{0.29}F_{0.29}$ 216.86; 5.6973(5); 7.79
Yb	**$Ca_{0.60}Sr_{0.34}Yb_{0.06}F_{2.06}$** 103.36; 5.571; 3.96	**$Sr_{0.325}Ba_{0.645}Yb_{0.03}F_{2.03}$** 160.81; 6.0435; 4.84	**$Pb_{0.49}Cd_{0.24}Yb_{0.27}F_{0.27}$** 218.35; 5.6981(2); 7.84
Lu	**$Ca_{0.61}Sr_{0.35}Lu_{0.04}F_{2.04}$** 100.88; –; –		**$Pb_{0.50}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{0.25}$** 218.19; 5.6928(2); 7.85

Примечание. *M* – молекулярная масса, *a* – параметр элементарной ячейки, ρ – рентгеновская плотность.

и уточняли полнопрофильным анализом по Ле Бэйлю с использованием программы Jana2006 [53].

Элементный состав образцов, вырезанных из кристаллических буль, контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (**РФлА**) на микроанализаторе Orbis (EDAX, США).

Однородность образцов исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Л-213М (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работа с фторидами свинца и кадмия затруднена из-за их токсичности, высокой летучести и меньшей химической стойкости по сравнению с другими дифторидами. Даже из-за небольших потерь PbF_2 и CdF_2 в процессе кристаллизации может происходить сдвиг состава кристалла в сторону RF_3. Для выращивания кристаллов нелетучих неорганических фторидов с близкими температурами плавления допустимо использовать многоячеистый тигель. В данном случае температуры плавления конгруэнтных составов с *R* = Tb, Ho, Er, Tm, Yb и Lu находятся в диапазоне ~830–1000°C. Поэтому было выполнено несколько ростовых экспериментов с разными группами составов. Из-за трудоемкости эксперимента не использовали индивидуальные тигли и индивидуальные условия кристаллизации для каждого состава. Чтобы минимизировать потери и предотвратить изменение состава кристаллизацию осуществляли под избыточным давлением инертного газа 45–50 кПа. В результате нескольких серий экспериментов выращены кристаллические були диаметром 5 и 10 мм и длиной от 15 до 50 мм, примеры которых приведены на рис. 4. Из них были вырезаны продольные и поперечные пластины и отполированы для оптического просмотра.

Для исследования распределения компонентов по длине слитков использовали метод РФлА, так как он является неразрушающим и достаточно хорошо определяет тяжелые элементы. Состав

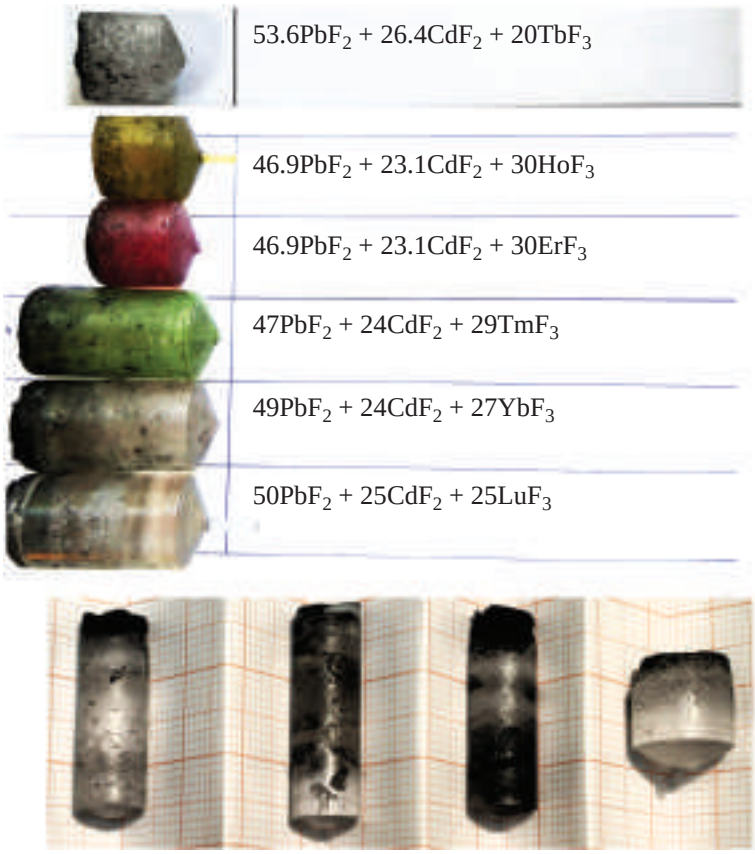

Рис. 4. Пример кристаллических буль “as grown”.

определяли с шагом 2 мм по продольному спилу кристаллической були.

Продольная однородность. Полученные результаты показаны на рис. 5. Максимальную однородность демонстрирует кристалл $Pb_{0.50}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_{0.25}$. Значительный однородный участок у кристалла $Pb_{0.536}Cd_{0.264}Tb_{0.20}F_{0.20}$. Из-за непропорционального испарения компонентов к концу кристаллической були наблюдается смещение состава в сторону RF_3 независимо от коэффициентов распределения. Более неоднородные кристаллы являются и более напряженными, поэтому легко трескаются при обработке.

Поперечная однородность многокомпонентных кристаллов обусловлена устойчивостью фронта кристаллизации к концентрационному переохлаждению. Потеря устойчивости приводит к образованию ячеистой субструктуры в кристаллах [54]. Критерий устойчивости фронта кристаллизации в бинарных системах выражается обобщенным критерием Тиллера:

$$GD/V \geq m\Delta x, \quad (1)$$

где G – градиент температуры, V – скорость затвердевания, D – коэффициент диффузии, m – тангенс угла наклона ликвидуса, Δx – скачок концентрации на границе раздела жидкость–твердое. Этот критерий выводится из граничного условия на границе раздела кристалл–расплав, а также применим к нестационарным процессам. Для подавления концентрационного переохлаждения соотношение GD/V должно превышать некоторое критическое значение; т.е. необходимо снизить скорости затвердевания и (или) увеличить температурные градиенты, что возможно лишь до определенного предела. Введение функции устойчивости для тройных систем по аналогии с двойными невозможно, так как диффузионная траектория, выравнивающая концентрации в расплаве после их скачка на границе жидкость–твердое в результате $k_i \neq 1$, не совпадает с конодой постулируемого равновесия на этой границе. Однако общая схема возникновения концентрационного переохлаждения в трехкомпонентных твердых растворах такая же, как в двухкомпонентных.

В условиях данного эксперимента для кристаллов, выращенных при скорости опускания тигля $V = 6$ мм/ч и $G = 80$ град/см, ячеистая субструктура в оптическом микроскопе не фиксируется. При переходе к скорости $V = 11$ мм/ч появляется слабая визуальная неоднородность.

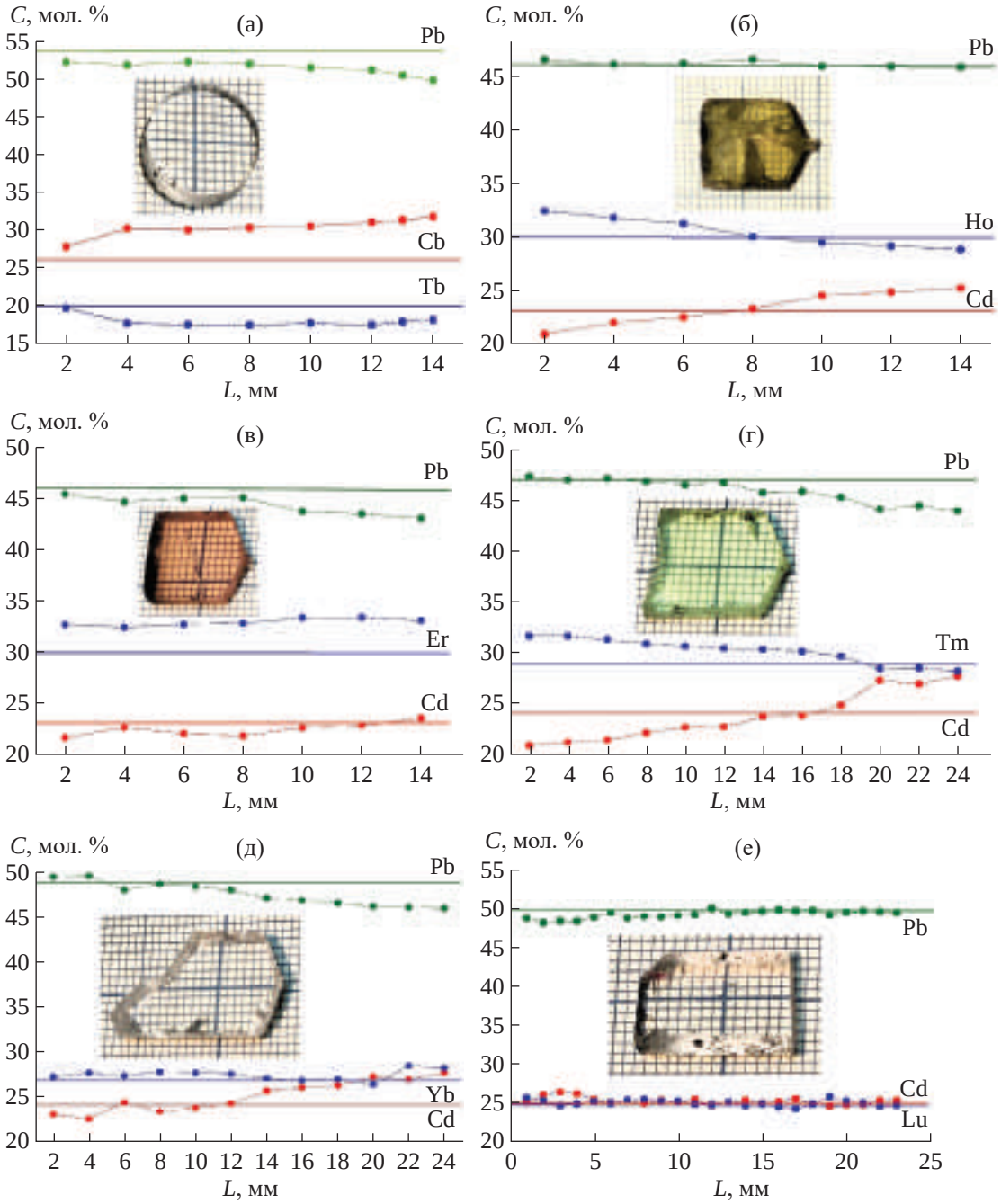

Рис. 5. Распределение катионов по длине кристаллических буль для R = Tb (а), Ho (б), Er (в), Tm (г), Yb (д) и Lu (е). На вставках показаны примеры пластин, вырезанных из кристаллов и просветленных для оптического просмотра.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что выбранные составы близки к седловинным точкам, отвечающим конгруэнтному плавлению твердых растворов сложного состава.

Образцы, вырезанные из средних частей кристаллов, исследовали с помощью РФА, дифрактограммы приведены на рис. 6а. Основной фазой во всех образцах является кубическая, проиндицированная в пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В образцах с R = Ho, Er, Tm, Yb фиксируются следы примесной фазы, которая, по всей вероятности, образуется в результате частичного распада твердого раствора при охлаждении. При гетеровалентном изоморфном замещении M^{2+} на R^{3+} увеличивается концентрация структурных дефектов, которые при низких температурах формируют упорядоченные фазы. Примесная фаза

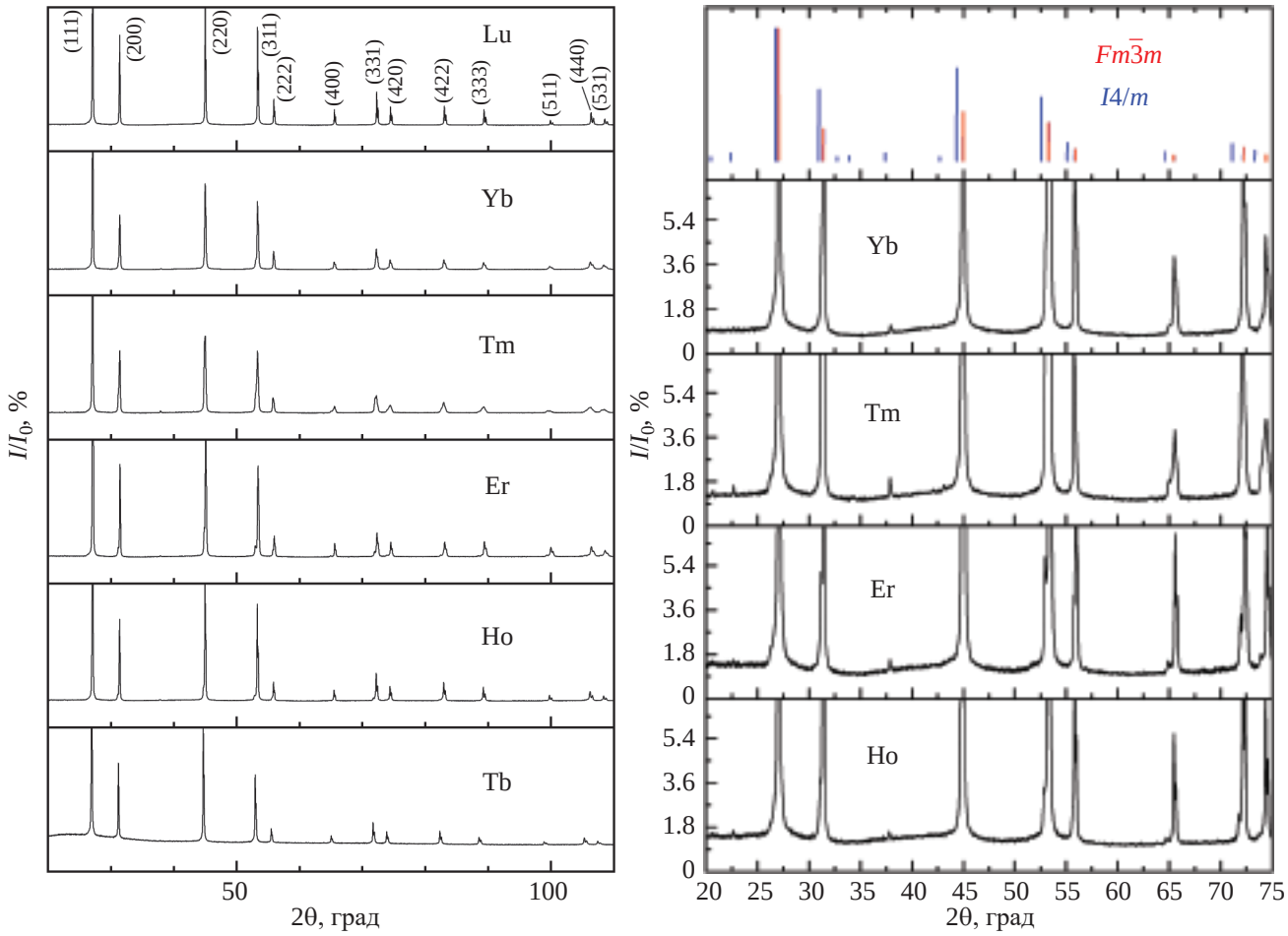

Рис. 6. Общая картина дифрактограмм $Pb_{1-x-y}Cd_xR_yF_{2+y}$ (R = Tb, Ho–Lu) (а). Увеличенная область дифрактограмм вблизи фона для R = Ho–Yb (б). Сверху показаны штрих-диаграммы соединения Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$), PDF № 00-037-1116, и кубической фазы образца $Pb_{0.49}Cd_{0.24}Yb_{0.27}F_{0.27}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

изоструктурна соединению Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$) [55], в котором позиции Y занимают соответствующие катионы R, а позиции Pb могут быть частично замещены катионами Cd. При этом оптическая микроскопия не выявила никаких ограниченных включений. На рис. 6б детально показаны диффрактограммы неоднофазных образцов. Основные рефлексы фаз $I4/m$ и $Fm\bar{3}m$ накладываются. Низкотемпературные превращения делают найденные конгруэнтные составы бесполезными для оптических приложений. Кристаллы с R = Tb и Lu не имеют следов распада. Они также являются неравновесными при комнатной температуре, но могут быть стабильными очень продолжительное время. Эти кристаллы могут представлять интерес в качестве матриц для легирования активными ионами РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выращены кристаллы составов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = Tb, Ho–Lu) с конгруэнтным характером плавления. В кристаллах с R = Ho–Yb обнаружены следы распада с выделением фазы, изоструктурной Pb_2YF_7 (пр. гр. $I4/m$). Кристаллы с R = Tb, Lu однофазны, однородны и пригодны для оптических исследований и практического применения. Возможность получения кристаллов конгруэнтных составов в рассмотренных системах осложняется высокой летучестью компонентов PbF_2 и CdF_2. Чтобы предотвратить потерю вещества, кристаллы в этих системах следует выращивать в герметичном тигле (ампуле) под избыточным давлением.

Несмотря на перечисленные ограничения, настоящее исследование открывает путь к созданию новых перспективных многокомпонентных материалов с контролируемыми фундаментальными свойствами.

Планируется исследовать механические и кондуктометрические свойства выращенных кристаллов, а также оптические для $Pb_{0.536}Cd_{0.264}Tb_{0.20}F_{0.20}$

и $Pb_{0.50}Cd_{0.25}Lu_{0.25}F_2$, проверить возможность введения дополнительных компонентов – легирование активными ионами. Также планируется вырастить и исследовать кристаллы твердых растворов в системах PbF_2–CdF_2–RF_3 с R = Gd, Dy, Y и Sc.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

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. *Wu Ye-Qing, Su Liang-Bi, Xu Jun et al.* // Acta Phys. Sin. 2012. V. 61. № 17. P. 177801. https://doi.org/10.7498/aps.61.177801
3. *Kaminskii A.A.* Laser crystals, their physics and properties. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 457p.
4. *Dorenbos P., Visser R., Dool et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 5281. https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/23/005
5. *Sobolev B.P., Krivandina E.A., Derenzo S.E. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 1994. V. 348. P. 277. https://doi.org/10.1557/PROC-348-277
6. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Institut d’Estudis Catalans, 1994.
7. *Luo J., Ye L., Xu J.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. P. 3985. https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11873
8. *Blasse G., Grabmaie B.C.* Luminescent Materials. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. https://doi.org/10.1007/9783-642-79017-1
9. *Maurizio S.L., Tessitore G., Kramer K.W., Capobianco J.A.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 5301. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00652
10. *Madirov E., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493. https://doi.org/10.1039/D1TC00104C
11. *Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 4. P. 2215. https://doi.org/10.1063/1.366959
12. *Geitenbeek R.G., Nieuwelink A.-E., Jacobs et al.* // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 2397. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04154
13. *Chen W., Cao J., Hu F. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2544. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.201
14. *Runowski M., Goderski S., Przybylska et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 6406. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00839
15. *John H. Burnett, Zachary H., Eric L. Shirley* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 241102(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.241102
16. *Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7
17. *Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Inorg. Mater. 1997. V. 33. № 1. P. 1.
18. *Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9580. https://doi.org/10.1039/C4CP00422A
19. *Rammutla K.E., Comins J.D., Erasmus R.M. et al.* // Chem. Phys. 2016. V. 467. P. 6.
20. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* // Solid State Ionics. 2015. V. 10. P. 279. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.07.015
21. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* // Solid State Ionics. 2022. V. 386. P. 116052. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052
22. *Gschwind F., Rodrigues-Garsia G., Sandbeck D.J.S. et al.* // J. Fluorine Chem. 2016. V. 182. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002
23. *Мурин И.В., Чернов С.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 168.
24. *Kosacki I.* // Appl. Phys. A. 1989. V. 49. P. 413. https://doi.org/10.1007/BF00615026
25. *Vasil’chenko V.G., Zhumurova Z.I., Krivandina E.A. et al.* // Instrum. Exp. Tech. 2000. V. 43. C. 46. https://doi.org/10.1007/BF02758997
26. *Багдасаров Х.С.* // Кристаллохимия. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1987. Т. 21. С. 1.
27. *Федоров П.П., Бучинская И.И.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207
28. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1901. V. 36. P. 413.
29. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021.
30. *Писаренко Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 1. https://doi.org/10.1134/S0036024408010019
31. *Schreinemakers F.A.H.* // Z. Phys. Chem. 1905. V. 52. P. 513.
32. *Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351.
33. *Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I. et al.* // Condens. Matter. 2023. V. 8. P. 73. https://doi.org/10.3390/condmat8030073
34. *Ушаков С.Н., Усламина М.А., Пыненков А.А. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 1. С. 101. https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310
35. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d’Estudis Catalans, 2000.

36. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 245. https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070
37. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371. https://doi.org/10.31857/S0044457X21100044
38. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
39. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
40. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Стасюк В.А., Бондарева О.С.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. Р. 445.
41. *Стасюк В.А.* Изучение седловинных точек на поверхностях ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1998.
42. *Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556. https://doi.org/10.1134/S1063774510030247
43. *Tikhomirov V.K., Furniss D., Seddon A.B. et al.* // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 293. https://doi.org/10.1023/A:1017919719782
44. *Bordj S., Satha H., Barros A. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111249. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111249
45. *Fartas R., Diaf M., Martin I.R. et al.* // J. Lumin. 2020. V. 228. P. 117594. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117594
46. *Cheddadi A., Fartas R., Diaf M., Boubekri H.* // J. Lumin. 2024. V. 265. P. 120237. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120237
47. *Gerasimov K.I., Falin M.L.* // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 721. https://doi.org/10.1134/S1063783409040118
48. *Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 734. https://doi.org/ 10.7868/S0030403417110198
49. *Krivandina E.A.* // Butll. Soc. Cat. Sien. 1991. V. 12. P. 393.
50. *Baldochi S.L., Morato S.P.* // Encyclopedia of Materials: Science and Technology / Eds. Buschow K.H.J. et al. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. P. 3200.
51. *Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Arkharova N.A. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 3. P. 285. https://doi.org/10.3390/cryst11030285
52. *Boultif A., Louer D.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 987. https://doi.org/10.1107/S0021889891006441
53. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2014. V. 229. P. 345. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
54. *Chalmers B.* Principles of Solidification Wiley Series on the Science and Technology of Materials. Publ. John Wiley and Sons, 1964. 319 p.
55. *Dib A., Aleonard S., Roux M.Th.* // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 292. https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90012-4

FLUORITE SOLID SOLUTIONS OF CONGRUENT MELTING IN THE PbF_2–CdF_2–RF_3 SYSTEMS

© 2024 I. I. Buchinskaya[1,*], P. P. Fedorov[2]

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

[2]*A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

**Correspondence to: buchinskayii@gmail.com*

Based on thermodynamic-topological analysis, the concentration regions for obtaining homogeneous crystals in the MF_2–$M'F_2$–RF_3 systems ($M \neq M'$ = Ca, Sr, Cd, Ba and Pb, R = rare earth elements, REEs) were determined. Fluorite solid solution crystals in the PbF_2–CdF_2–RF_3 systems (R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) were grown by the vertical directional crystallization technique. Their phase composition and distribution of components along the length of the crystalline boule were studied. Crystals of congruently melting solid solutions $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) were grown for the first time. In crystals with R = Ho, Er, Tm and Yb traces of low-temperature ordering of the solid solution were found – phase isostructural to the Pb_2YF_7 compound (sp. gr. $I4/m$), in which the Y positions are occupied by the corresponding R cations, and the Pb positions can be partially replaced Cd cations. Crystals with R = Tb and Lu have a high degree of homogeneity and are suitable for optical research.