

07

Механическое упрочнение наноструктурированных кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R — редкоземельные элементы): размерный эффект

© Н.И. Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2020 г.

В окончательной редакции 5 октября 2020 г.

Принята к публикации 6 октября 2020 г.

Изучено влияние сильных нарушений стехиометрии в структурном типе флюорита (CaF_2) на микротвердость кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R — редкоземельные элементы La–Lu). Механическое упрочнение гетеровалентных твердых растворов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ по сравнению с матрицей BaF_2 обусловлено образованием наноразмерных кластеров точечных дефектов $[Ba_8R_6F_{69}]$, замещающих структурные фрагменты $[Ba_{14}F_{64}]$ (блочный тип изоморфизма). Обнаружено, что с уменьшением размера кластеров от $[Ba_8La_6F_{69}]$ к $[Ba_8Lu_6F_{69}]$ величина микротвердости наноструктурированных кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ возрастает на 73%.

Ключевые слова: фториды, структура флюорита, нестехиометрия, твердые растворы, кластеры дефектов, микротвердость.

DOI: 10.21883/FTT.2021.02.50486.150

1. Введение

Нестехиометрические фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.5$) со структурой типа флюорита (CaF_2) образуются во всех бинарных системах MF_2-RF_3 (M — щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba, R — редкоземельные элементы (РЗЭ) La–Lu, Y). Флюоритовые фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ представляют собой гетеровалентные твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Монокристаллы твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, выращенные из расплава методами направленной кристаллизации, относятся к классу наноструктурированных материалов [1]. В структуре этих твердых растворов образуются наноразмерные кластеры точечных дефектов, которые статистически замещают фрагменты исходной флюоритовой матрицы (реализуется блочный тип изоморфных замещений [2]). Кластеры аккумулируют примесные катионы РЗЭ, междоузельные ионы фтора, компенсирующие разницу в зарядах редкоземельных и матричных катионов, и вакансии фтора для преодоления коротких расстояний металл–фтор.

Механические свойства кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ зависят от степени отклонения от стехиометрии и дефектной структуры. Они относятся к их важным эксплуатационным характеристикам и могут ограничивать практические применения этих фторидных материалов. Поэтому исследование связи сильных нарушений стехиометрии в структурном типе CaF_2 с механическими свойствами монокристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ является актуальной задачей.

Модифицирование механических свойств твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ путем нарушений стехиометрии и формирования нанометровых кластеров точечных дефектов имеет позитивный эффект. Однако вы-

полненные механофизические исследования кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ не носят системного характера. К настоящему моменту времени проведены измерения микротвердости монокристаллов небольшого числа флюоритовых фаз в семействах твердых растворов $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ [2,3], $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ [4] и $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ [2,5,6].

В качестве объектов для поиска корреляции „механические свойства–дефектная структура“ нами выбран изоконцентрационный ряд твердых растворов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ с „примесной“ концентрацией $10 \pm 1 \text{ mol.}\%$ RF_3 ($R = La-Lu$). Монокристаллы $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ были выращены в идентичных ростовых условиях [2,5]. Согласно структурным исследованиям [7–15], кристаллы $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ содержат один тип кластеров точечных дефектов — кластеры $[Ba_8R_6F_{69}]$.

Целью работы является исследование взаимосвязи между величиной микротвердости монокристаллов и размером кластеров дефектов во флюоритовых фазах $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$.

2. Корреляция между микротвердостью и размером кластеров точечных дефектов в кристаллах $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$

Рост кристаллов и исследования микротвердости H_μ (по Виккерсу) твердых растворов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ выполнены в Институте кристаллографии РАН, результаты этих исследований представлены в [2,5]. При изменении R по ряду РЗЭ La–Pr–Sm–Gd–Tb–Tm–Lu наблюдается монотонный рост микротвердости твердых растворов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ от $H_\mu = 1.6 \pm 0.1 \text{ GPa}$ для $Ba_{0.9}La_{0.1}F_{2.1}$ до

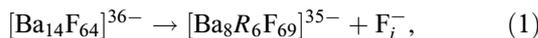
Объем V_{cl} редкоземельных кластеров $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ в твердых растворах $\text{Ba}_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($V_{mat} = 834 \text{ \AA}^3$)

Кластеры	V_{cl} , Å^3	$(V_{cl} - V_{mat})/V_{mat}$, %
$[\text{Ba}_8\text{La}_6\text{F}_{69}]$	781	-6.4
$[\text{Ba}_8\text{Ce}_6\text{F}_{69}]$	773	-7.3
$[\text{Ba}_8\text{Pr}_6\text{F}_{69}]$	769	-7.8
$[\text{Ba}_8\text{Nd}_6\text{F}_{69}]$	764	-8.4
$[\text{Ba}_8\text{Sm}_6\text{F}_{69}]$	743	-10.9
$[\text{Ba}_8\text{Gd}_6\text{F}_{69}]$	735	-11.9
$[\text{Ba}_8\text{Tb}_6\text{F}_{69}]$	727	-12.8
$[\text{Ba}_8\text{Dy}_6\text{F}_{69}]$	725	-13.1
$[\text{Ba}_8\text{Ho}_6\text{F}_{69}]$	720	-13.7
$[\text{Ba}_8\text{Y}_6\text{F}_{69}]$	716	-14.1
$[\text{Ba}_8\text{Er}_6\text{F}_{69}]$	714	-14.4
$[\text{Ba}_8\text{Tm}_6\text{F}_{69}]$	711	-14.7
$[\text{Ba}_8\text{Yb}_6\text{F}_{69}]$	702	-15.8
$[\text{Ba}_8\text{Lu}_6\text{F}_{69}]$	698	-16.3

$H_\mu = 2.8 \pm 0.1 \text{ GPa}$ для $\text{Ba}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ (на 73%). Кристаллы флюоритовой матрицы BaF_2 имеют микротвердость $\sim 0.8 \text{ GPa}$ [2,6] и обладают совершенной спайностью по кристаллографической плоскости [111], которая исчезает в твердых растворах. В результате твердость кристаллов $\text{Ba}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ превышает соответствующую характеристику флюоритовой матрицы BaF_2 в 3.6 раза.

Структурные исследования кристаллов нестехиометрических фаз $\text{Ba}_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}; 0.1 \leq x \leq 0.5$) [7–14] и упорядоченных фаз (сверхструктуры) $\text{Ba}_3R_4\text{F}_{17}$ ($R = \text{Yb}, \text{Y}$) [15] указывают на образование во флюоритовых кристаллах $\text{Ba}_{0.9}R_{0.1}\text{F}_{2.1}$ однотипных кластеров $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$. Только в конце лантаноидного ряда в кристаллах $\text{Ba}_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$) при $x = 0.2–0.25$ образуется новый тип кластеров дефектов $[\text{R}_8\text{Ba}_6\text{F}_{71}]$ [16].

Кластеры $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ содержат следующие заряженные точечные дефекты: шесть катионов РЗЭ в позициях $4a$ пр.гр. $Fm\bar{3}m$, расположенных по октаэдру; двенадцать междоузельных ионов фтора в позициях $48i$, расположенных по кубоктаэдру F_{12} ; восемь вакансий фтора в позициях $8c$, расположенных по кубу, и один междоузельный ион фтора, расположенный в позиции $4b$ в центре фторного кубоктаэдра F_{12} . Кластеры $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ замещают структурные фрагменты $[\text{Ba}_{14}\text{F}_{64}]$ в матрице BaF_2 :



где F_i^- — междоузельный ион фтора, находящийся вне кластера. Предполагают [17,18], что именно эти междоузельные ионы F_i^- , занимающие позиции $4b$ в незанятых кубах F_8 флюоритовой структуры твердого раствора, являются подвижными носителями заряда.

Объем V_{cl} кластеров $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ можно рассчитать двумя способами. В первом способе учитываем, что объем V_{crys} структурного фрагмента твердых растворов $\text{Ba}_{0.9}R_{0.1}\text{F}_{2.1}$, содержащего 14 катионов, состоит из объема V_{mat} матричного фрагмента $[\text{Ba}_{14}\text{F}_{64}]$ и объема

V_{cl} редкоземельного фрагмента $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ с учетом их весовых множителей в структуре [1]:

$$V_{crys} = 0.9V_{mat} + 0.1V_{cl}. \quad (2)$$

Элементарная ячейка флюоритовой структуры содержит четыре формульные единицы, поэтому объемы флюоритовых фрагментов V_{crys} и V_{mat} могут быть вычислены по формулам:

$$V_{crys} = 14a^3/4, \quad V_{mat} = 14a_0^3/4, \quad (3)$$

где a и a_0 — параметры решетки кристаллов $\text{Ba}_{0.9}R_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и BaF_2 соответственно. Объем V_{cl} кластеров $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ определяем из уравнений (2) и (3), используя значения параметров элементарной ячейки кристаллов $\text{Ba}_{0.9}R_{0.1}\text{F}_{2.1}$ и BaF_2 , взятые из работы [19].

Во втором способе учитываем, что элементарная ячейка упорядоченных фаз $\text{Ba}_4R_3\text{F}_{17}$ содержит три кластера $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$. Объем элементарных ячеек упорядоченных фаз $\text{Ba}_4R_3\text{F}_{17}$ определяем из имеющихся данных [2,15] по их параметрам решеток.

Объемы кластеров $[\text{Ba}_8R_6\text{F}_{69}]$ в твердых растворах $\text{Ba}_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$, рассчитанные первым и вторым способами, хорошо совпадают между собой и приведены в таблице. Видно, что при переходе в ряду от La к Lu значения V_{cl} уменьшаются от 781 до 698 Å^3 (на 11%). Объем матричного кластера $[\text{Ba}_{14}\text{F}_{64}]$ равен 834 Å^3 и значительно превосходит объем кластеров.

На рис. 1 показана зависимость микротвердости от объема флюоритового фрагмента V_{mat} в ряду кристаллов $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$. Можно видеть, что увеличение микротвердости H_μ коррелирует с уменьшением объема V_{mat} для кристаллов MF_2 . BaF_2 обладает наименьшей величиной микротвердости и соответственно наибольшим объемом флюоритового фрагмента $[\text{Ba}_{14}\text{F}_{64}]$.

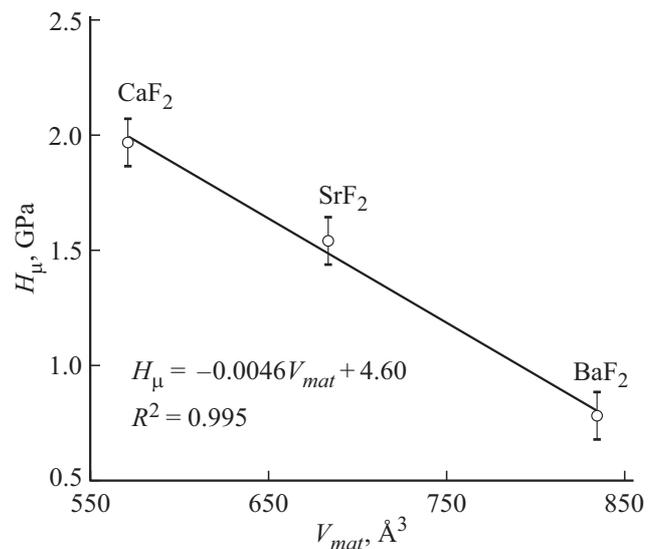


Рис. 1. Корреляция между величиной микротвердости и объемом матричного фрагмента $[\text{M}_{14}\text{F}_{64}]$ для кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

На рис. 2 приведена зависимость микротвердости кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ от объема кластеров $[Ba_8R_6F_{69}]$. На этом рисунке также нанесены значения микротвердости кристалла BaF_2 и объема фрагмента $[Ba_{14}F_{64}]$. Видно, что при переходе от матричного кристалла BaF_2 к твердым растворам $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (РЗЭ изменяются в направлении от La к Lu) увеличение микротвердости коррелирует с уменьшением объема структурных фрагментов $[Ba_{14}F_{64}]$ и $[Ba_8R_6F_{69}]$ в соответствии с линейным уравнением (коэффициент корреляции равен 0.959):

$$H_{\mu} = H_0 + k_V V_{cl}, \tag{4}$$

где постоянные $H_0 = 12.6$ GPa, $k_V = 1.4 \cdot 10^{-2}$ GPa/Å³, значения H_{μ} и V_{cl} приводятся в GPa и Å³ соответственно.

Упрочнение кристаллов в изоконцентрированном ряду твердых растворов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ можно характеризовать параметром несоответствия [20] по размерам кластеров и флюоритового фрагмента $f_V = |V_{cl} - V_{mat}|/V_{mat}$. Значения параметра f_V приведены в таблице. На рис. 3 показана линейная корреляция между величиной микротвердости [2,5] и фактором f_V для кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (коэффициент корреляции равен 0.954):

$$H_{\mu} = H_0 + k_f f_V, \tag{5}$$

где постоянные $H_0 = 0.78$ GPa для кристалла BaF_2 , $k_f = 0.124$ GPa/%, значения H_{μ} и f_V приводятся в GPa и % соответственно.

Таким образом, из уравнений (4) и (5) следует, что уменьшение размера кластеров приводит к упрочнению материала (размерный эффект), аналогично уменьшению размера кристаллических зерен в поликристаллических материалах [21]. Важным преимуществом наноструктурированных монокристаллов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ по

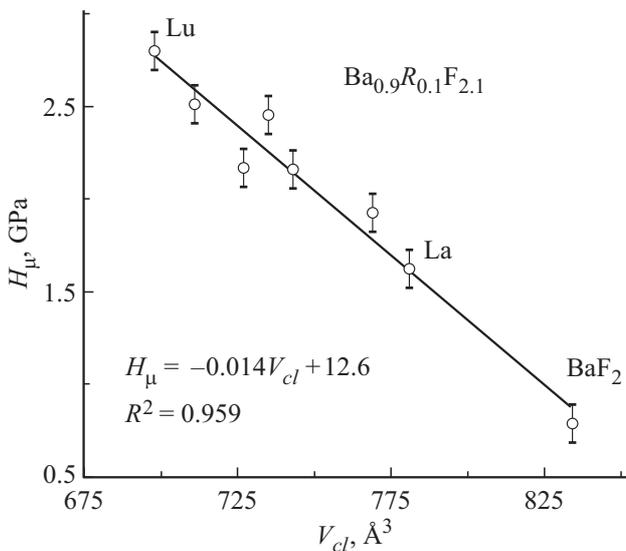


Рис. 2. Корреляция между величиной микротвердости [2,5] и объемами кластеров $[Ba_8R_6F_{69}]$ и матричного фрагмента $[Ba_{14}F_{64}]$ для кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ и BaF_2 .

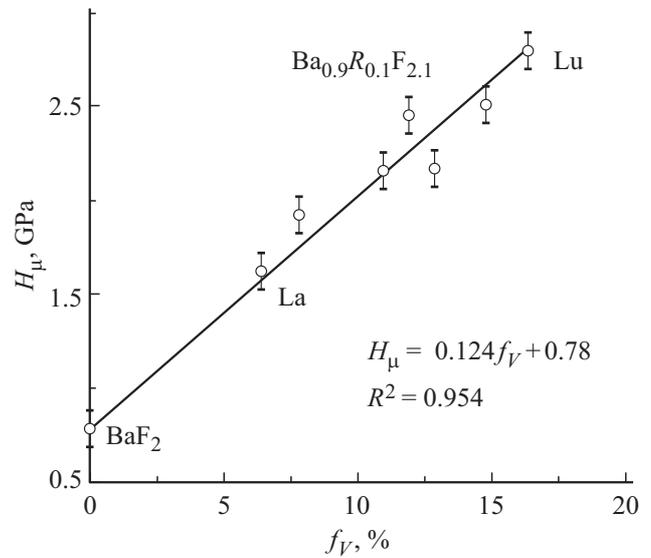


Рис. 3. Корреляция между величиной микротвердости [2,5] и параметром f_V для кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$.

сравнению с „традиционными“ нанокерамическими фторидными материалами (основным методом получения которых служит прессование изолированных наночастиц, предварительно полученных конденсацией из газовой фазы, осаждением из растворов или разложением прекурсоров [22]) является исключение технологического процесса компактирования нанопорошков.

3. Заключение

Обнаружена взаимосвязь между величиной микротвердости и объемом кластеров точечных дефектов $[Ba_8R_6F_{69}]$ для семейства флюоритовых монокристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$. При изменении по ряду РЗЭ от La к Lu повышение микротвердости наноструктурированных кристаллов $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ обусловлено уменьшением размера образующихся структурных кластеров $[Ba_8R_6F_{69}]$, замещающих матричные фрагменты $[Ba_{14}F_{64}]$. Положительный размерный эффект возрастания твердости является следствием „композитного“ строения этих нестехиометрических кристаллов. Роль дисперсной „второй фазы“ играют кластеры точечных дефектов, имеющие нанометровые размеры и обогащенные по содержанию РЗЭ.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро. Кристаллография **48**, 148 (2003).
- [2] B.P. Sobolev. The rare earth trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2000–2001). 980 p.
- [3] Z.I. Zhmurova, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev, M.O. Marychev, E.V. Chuprunov. 5th Int. Crystal Growth and Heat & Mass Transfer. Proc. Obninsk **2**, 478 (2003).
- [4] М.Ю. Грязнов, С.В. Шотин, В.Н. Чувильдеев, М.О. Марычев, Е.А. Сульянова, С.Н. Сульянов, Б.П. Соболев. Кристаллография **56**, 1169 (2011).
- [5] М.О. Марычев, Е.В. Чупрунов, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Вестн. Нижегородского ун-та. Сер. ФТТ **1**, 4, 111 (2001).
- [6] А.М. Аронова, Г.В. Бережкова, В.Б. Александров, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Физическая кристаллография. Наука, М. (1992). С. 151.
- [7] В.Б. Александров, Л.П. Отрощенко, Л.Е. Фыкин, В.А. Сарин, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **29**, 381 (1984).
- [8] А.М. Голубев, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **30**, 314 (1985).
- [9] В.Б. Александров, Л.П. Отрощенко, Л.Е. Фыкин, Н.Н. Быданов, Б.П. Соболев. Кристаллография **34**, 1497 (1989).
- [10] A.M. Golubev, A.K. Ivanov-Shits, V.I. Simonov, B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. Solid State Ionics **37**, 115 (1990).
- [11] Л.Ф. Малахова, Е.А. Журова, Б.А. Максимов, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **42**, 270 (1997).
- [12] Б.А. Максимов, Ю.Б. Губина, Е.Л. Белоконева, В.Н. Молчанов, Н.Б. Григорьева, А.Г. Вигдорчик, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев. Кристаллография **47**, 417 (2002).
- [13] А.М. Голубев, Л.П. Отрощенко, В.Н. Молчанов, Б.П. Соболев. Кристаллография **53**, 1023 (2008).
- [14] А.М. Голубев, Л.П. Отрощенко, В.Н. Молчанов, Л.Е. Фыкин, Б.П. Соболев. Кристаллография **54**, 456 (2009).
- [15] Б.А. Максимов, Х. Соланс, А.П. Дудка, Е.А. Генкина, М. Бадриа-Фонт, И.И. Бучинская, А.А. Лошманов, А.М. Голубев, В.И. Симонов, М. Фонт-Альтаба, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 51 (1996).
- [16] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, Л.П. Отрощенко, В.Н. Молчанов, Р.М. Закалюкин, Е.А. Рыжова, П. Эрреро. Кристаллография **48**, 1012 (2003).
- [17] Н.И. Сорокин, А.М. Голубев, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 275 (2014).
- [18] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.V. Bolotina. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. A. Tressaud, K. Roepelmeier. Elsevier, Amsterdam. (2016) P. 465.
- [19] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Кристаллография **37**, 1210 (1992).
- [20] М.И. Гольдштейн, В.С. Литвинов, Б.М. Бронфин. Металлофизика высокопрочных сплавов. Металлургия, М. (1986). 312 с.
- [21] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005) 416 с.
- [22] С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров. Успехи химии **75**, 1193 (2006).

Редактор Е.Ю. Флегонтова