УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
*Том 148, кн. 4* Естественные науки *2006*

УДК 541.123.3:546.431'641'34'161

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $LiYF_4$ В СИСТЕМЕ С $BaY_2F_8$

*З.М. Латыпов, Р.Г. Фицева, В.В. Чекунков,*
*С.Л. Кораблева, Р.Ю. Абдулсабиров*

**Аннотация**

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) построена диаграмма плавкости системы $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$. Определены закономерности кристаллизации инконгруэнтно плавящегося соединения $LiYF_4$. Установлено образование твердых растворов на основе $BaY_2F_8$ до 15 мол. % $LiYF_4$ (740ºС).

Дискуссии о природе химических соединений дальтонидного и бертоллидного типов завершились в середине XX века в связи с разработкой теории образования твердых растворов на основе этих соединений Н.С. Курнаковым. Согласно этой теории бертоллидные фазы могут быть рассмотрены как твердые растворы, образованные на основе неустойчивых в свободном состоянии химических соединений или между одним из компонентов и полиморфной модификацией второго компонента, тоже неустойчивого в свободном состоянии [1, с. 127].

Одним из доказательств, подтверждающих наличие метастабильных химических соединений и состояний, явились работы, выполненные в Казанском государственном университете профессором Л.Г. Бергом, учеником Н.С. Курнакова, и Н.П. Бурмистровой, доказавших образование метастабильных эвтектик [2].

Дальнейшее развитие химии несовершенных кристаллов, в особенности химии полупроводников, показало, что дальтониды тоже могут рассматриваться как химические соединения со стехиометрическим составом только в определенных пределах. Получение полупроводниковых материалов с разным типом проводимости *p*- или *n*-типа возможно только при избытке одного из компонентов или при наличии третьего легирующего элемента. Таким образом, дальтониды, как и бертоллиды, могут быть рассмотрены как твердые растворы, но различного происхождения и с различными пределами растворимости. В последнее время в связи с возросшими требованиями к технологичности процессов получения материалов с заданными физическими и химическими свойствами приобрело актуальность дальнейшее уточнение условий кристаллизации и границ однородности твердых растворов фаз необходимого состава в двойных и многокомпонентных системах. Ход кристаллизации и области существования фаз определяются из диаграмм состояния систем, которые строятся по результатам исследования сплавов методами физико-химического анализа.

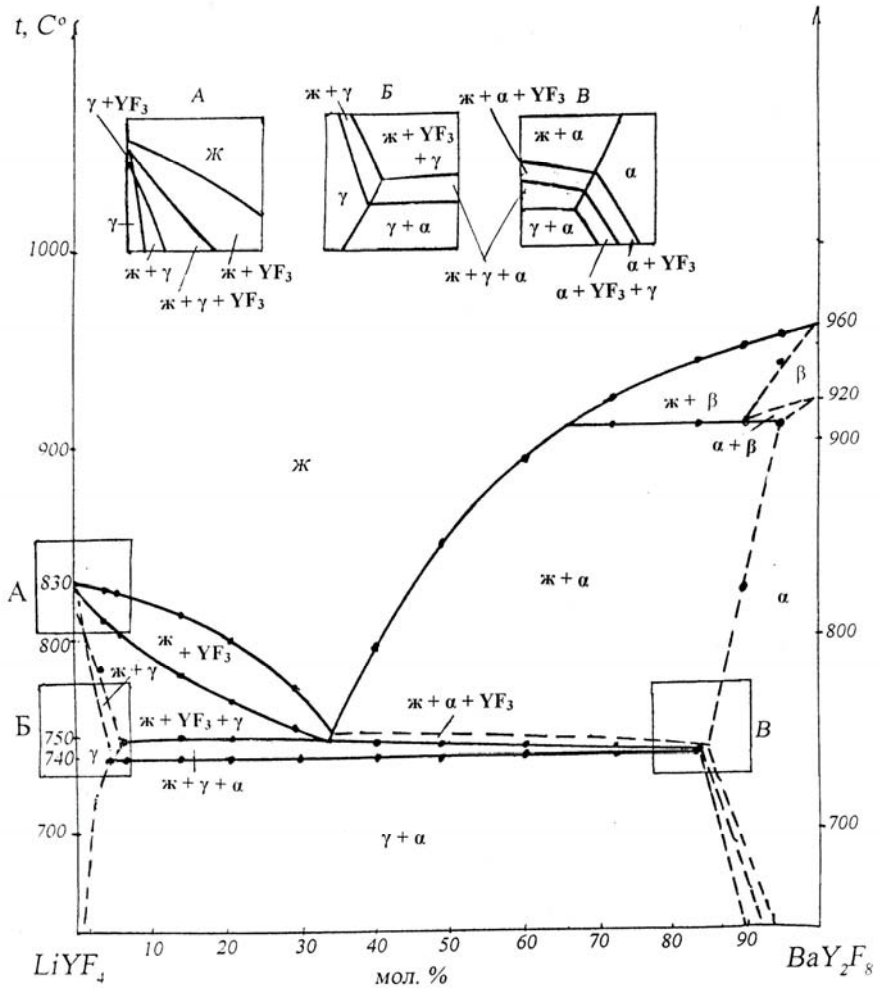


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$ тройной системы $LiF$ – $BaF_2$ – $YF_3$. Обозначения твердых растворов: α – на основе соединения $BaY_2F_8$, β – $BaY_2F_8$, γ – $LiYF_4$

Так как многокомпонентные фторидные материалы находят широкое применение в науке и технике, представляет интерес исследование систем с участием фторидов с целью выяснения возможности получения новых материалов. В данной работе исследовано взаимодействие в системе $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$ методами физико-химического анализа.

Тетрагональные кристаллы $LiYF_4$ относятся к классу анизотропных лазерных фторидных матриц с упорядоченной структурой, которые активно изучаются.

Моноклинное соединение $BaY_2F_8$ системы $BaF_2$ – $YF_3$, плавится конгруэнтно при 960°C и имеет полиморфное превращение при 920°C [3]. Соединение $LiYF_4$ системы $LiF$ – $YF_3$, образуется по перитектической реакции при температуре 830°C [2].

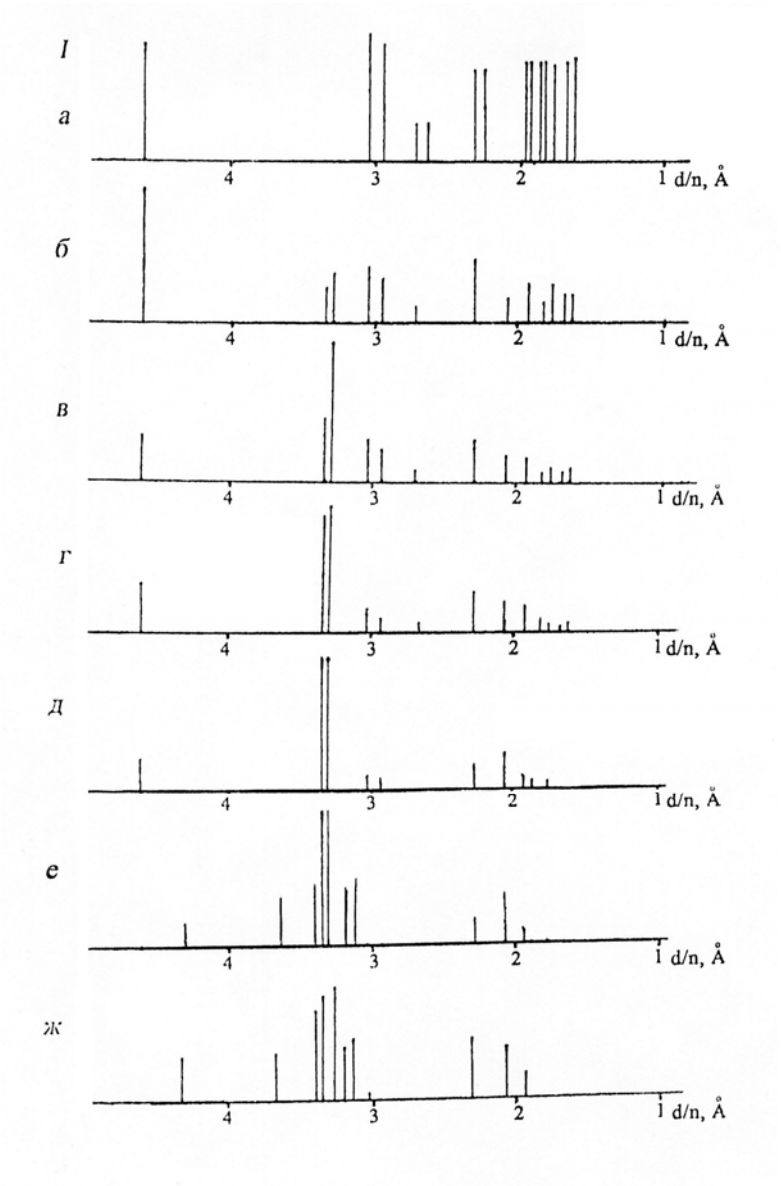


Рис. 2. Схемы рентгенограмм сплавов разреза $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$, содержащих 100 мол. % $LiYF_4$ (*а*), 22 (*б*), 39 (*в*), 61 (*г*), 85 (*д*), 90 (*е*), 100 (*ж*) мол. % $BaY_2F_8$

Образцы для исследования готовили по методике [4], использовали реактивы: LiF – марки ч.д.а., $BaF_2$ и $YF_3$ – х.ч.

Для построения диаграмм состояния системы $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$ использовали результаты дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и исследования микроструктуры. ДТА проводили на установке НТР-70 с использованием хромель-алюмелевой термопары; РФА – на установке ДРОН-3Ма (Cu $K_\alpha$-излучение). Микроструктуру изучали при помощи микроскопа МИМ-7.

Диаграмма состояния разреза $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$ тройной системы LiF – $BaF_2$ – $YF_3$ представлена на рис. 1.

Ликвидус состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз:$YF_3$ и α, β-твердых растворов на основе соединения $BaY_2F_8$. Точка пересечения ветвей ликвидуса соответствует составу 34 мол. % $BaY_2F_8$. Приведенная диаграмма состояния показывает, что соединение $LiYF_4$ образуется по перитектической реакции ж + $YF_3$ Ф $LiYF_4$ при температуре 830°С. При прибавлении $BaY_2F_8$ температура кристаллизации $YF_3$, а также этой реакции понижается до 750°С (32 мол. % $BaY_2F_8$). С дальнейшим увеличением содержания $BaY_2F_8$ до 85 моль. % температура перитектической реакции падает до 740°С. Окончательная кристаллизация всех составов заканчивается при 740°С. Дополнительные исследования по уточнению границ твердых растворов не проводились, т. к. под микроскопом фазы $LiYF_4$ + $BaY_2F_8$ трудно различимы. Поэтому области кристаллизации твердых растворов указаны пунктиром. Со стороны $BaY_2F_8$ ориентировочная граница твердых растворов проведена на основе данных ДТА – 15 мол. % .$LiYF_4$, т. к. сплавы с меньшим содержанием $LiYF_4$ не имеют низкотемпературных термических превращений. Понижение температуры полиморфного превращения $BaY_2F_8$, а также небольшое смещение линий, принадлежащих этому соединению, на рентгенограммах сплавов подтверждают образование твердых растворов (рис. 2).

Усиление интенсивностей некоторых линий, по-видимому, объясняется изменением параметров кристаллической решетки $BaY_2F_8$. Из представленной схемы рентгенограмм видно, что у всех сплавов обнаруживаются только линии $LiYF_4$ и $BaY_2F_8$. Изменение интенсивности основных линий происходит пропорционально содержанию $LiYF_4$ и $BaY_2F_8$ в образцах. Попытки вырастить монокристалл $BaY_2F_8$, содержащий 3 мол. % $LiYF_4$, не увенчались успехом, хотя исследование микроструктуры образца показало однородность сплава. По-видимому, при полиморфном превращении $BaY_2F_8$ монокристалл разрушается.

Таким образом, по данным ДТА и РФА построена диаграмма состояния системы $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$. Определены области существования и ход кристаллизации $LiYF_4$ в присутствии $BaY_2F_8$. Установлена возможность получения твердых растворов на основе $BaY_2F_8$ с содержанием $LiYF_4$ до 15 мол. % (740°С).

**Summary**

*Z.M. Latypov, R.G. Fitseva, V.V. Tchekunkov, S.L. Korablyeva, R.Yu. Abdulsabirov.* Crystallization of $LiYF_4$ in the system with $BaY_2F_8$.

According to the data of differential thermal analysis and X-ray phase analysis the melting diagram of $LiYF_4$ – $BaY_2F_8$ system was built. The laws governing the crystallization of incongruently melting compound $LiYF_4$ are revealed. Formation of solid solutions based on $BaY_2F_8$ containing up to 15 % (mol) of $LiYF_4$ (740ºC) is determined.

**Литература**

1. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940.

2. *Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П.* Термографическое исследование реакций между твердыми фазами // Тр. 2-го совещания по термографии. – Казань, 1961. – С. 124–131.
3. *Ткаченко Н.Л., Швантнер М., Соболев В.П.* Диаграмма состояния системы $BaF_2$ – $YF_3$ // Изв. АН СССР. – 1977. – Т. 13, № 5. – С. 847–850.
4. *Фицева Р.Г., Латыпов З.М., Кораблева С.Л., Абдулсабиров Р.Ю.* Поверхность ликвидуса системы LiF – $NdF_3$ – $YF_3$ // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28. № 7. – С. 1525–1529.

Поступила в редакцию
14.09.06

**Латыпов Зайтун Махмутович** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.
E-mail: *Zaitun.Latypov@ksu.ru*

**Фицева Раиса Гайнановна** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Чекунков Владимир Владимирович** – аспирант кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

**Кораблева Стелла Леонидовна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники (МРС и КЭ) Казанского государственного университета.
E-mail: *Stella.Korableva@ksu.ru*

**Абдулсабиров Равиль Юнусович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники (МРС и КЭ) Казанского государственного университета.
E-mail: *Ravil.Abdulsabirov@ksu.ru*