

УДК 546.07; 541.18.053; 548.313.2

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 6. ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ МИКРОИНДЕНТИФИКАЦИИ

© 2012 г. М. Ю. Грязнов<sup>1,2</sup>, С. В. Шотин<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, М. О. Марычев<sup>1</sup>,  
Е. А. Сульянова<sup>3</sup>, С. Н. Сульянов<sup>3</sup>, Б. П. Соболев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский физико-технический институт  
Нижегородского государственного университета

<sup>2</sup> Нижегородский филиал института машиноведения РАН

<sup>3</sup> Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: fluorides@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.12.2009 г.

На кристаллах 24 флюоритовых фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $R$  – 14 редкоземельных элементов (РЗЭ);  $0 < x \leq 0.5$ ) и  $\text{SrF}_2$ , выращенных из расплава методом Бриджмена, изучены твердость, трещиностойкость, хрупкость, эффективная энергия разрушения. Изменение этих характеристик с ростом содержания РЗЭ для  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0 < x \leq 0.5$ ) с  $R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Lu}$  нелинейно, причем оно максимально в интервале  $x < 0.1$  для всех РЗЭ. Изменения по ряду РЗЭ прослежены для изоконцентрационной серии кристаллов  $\text{Sr}_{0.90}\text{R}_{0.10}\text{F}_{2.10}$  ( $R = \text{La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er-Lu, Y}$ ) и близких им по составу кристаллов с  $R = \text{Tb, Dy}$ . Твердость кристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  возрастает в  $\sim 2-3$  раза по сравнению со  $\text{SrF}_2$ . Подтвержден эффект снижения микронапряжений в кристаллах  $\text{SrF}_2$  путем изоморфного введения в эту кристаллическую матрицу ионов  $\text{R}^{3+}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию статей по получению и исследованию дефектной (нанокластерной) атомной структуры и некоторых связанных с ней свойств монокристаллов семейства нестехиометрических флюоритовых фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , где  $R = \text{La-Lu, Y}$  – редкоземельные элементы (РЗЭ) [1–4].

Механические свойства являются одними из важнейших характеристик материала, связанных с атомной и реальной структурой. Исследования этих свойств для пяти семейств флюоритовых фаз  $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  на основе  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$  носят отрывочный характер. При этом изучались только два семейства кристаллов:  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  и  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ .

Максимальное увеличение твердости наблюдалось у  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  [5], когда изоморфное введение  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  сопровождалось ростом твердости в 6 раз. Столь широкий диапазон изменения этой характеристики кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  является уникальным. Так, величины твердости кристаллов изоконцентрационной серии  $\text{Ba}_{0.9}\text{R}_{0.1}\text{F}_{2.1}$  возрастают в 2–4 раза по сравнению с  $\text{BaF}_2$  и слабо меняются по ряду РЗЭ [5].

Наиболее детально механические свойства кристаллов флюоритовых фаз исследованы для кристалла  $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$  [6]. Переход от хрупкости к пластичности у него происходит при более

высокой температуре  $0.61T_{\text{пл}}$ , чем у  $\text{BaF}_2$   $0.35T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}}$  – температура плавления  $\text{BaF}_2$ ). Предел текучести  $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$  в несколько раз выше, чем у  $\text{BaF}_2$  при соответствующих температурах. Если учитывать, что область пластичности сравниваемых кристаллов соответствует разным температурам, кристаллы  $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$  прочнее  $\text{BaF}_2$  при температурах ниже  $\sim 0.7T_{\text{пл}}$ . На кривых деформирования кристаллов  $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$  на начальной стадии в интервале  $0.5-0.7T_{\text{пл}}$  наблюдались повторяющиеся скачки. Они развивались при напряжениях ниже предела текучести  $\text{BaF}_2$ . Возможными объяснениями этих скачков могут быть двойникование или микрогетерогенность.

Краткий обзор показывает, что исследования связи сильных нарушений стехиометрии в структурном типе  $\text{CaF}_2$  с механическими свойствами 80 кристаллов  $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb}$ ;  $R = 16$  РЗЭ) находятся в начальной стадии. Диапазон влияния дефектности на твердость изученных кристаллов позволяет полагать, что эта зависимость в ряде случаев (например,  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ) может быть столь же ярко выраженной, как и изменения ионной проводимости.

Возможность управления механическими свойствами оптических конструкционных материалов – одной из областей применения фторидных кристаллов – чрезвычайно важна.

Результаты исследований кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  методом микроиндентирования

Образец	Состав кристаллов по параметру решетки	Параметр решетки, Å	Микротвердость, $H_{\mu}$ , ГПа	Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Коэффициент трещиностойкости, $K_{IC}$ , МПа м <sup>1/2</sup>	Хрупкость, $H_{\mu}/K_{IC} \times 10^{-3}$	Энергия разр., $\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>
1	$Sr_{0.887}La_{0.113}F_{2.113}$	5.8153	2.8	4.49	0.28	10	0.47
2	$Sr_{0.796}La_{0.204}F_{2.204}$	5.8277	3.4	4.69	0.29	12	0.48
3	$Sr_{0.679}La_{0.321}F_{2.321}$	5.8436	3.7	4.90	0.28	13	0.43
4	$Sr_{0.629}La_{0.371}F_{2.371}$	5.8503	3.8	5.04	0.30	13	0.48
5	$Sr_{0.530}La_{0.470}F_{2.470}$	5.8638	4.3	5.27	0.29	15	0.43
6	$Sr_{0.709}Ce_{0.291}F_{2.291}$	5.8250	3.4	4.90	0.28	12	0.43
7	$Sr_{0.720}Pr_{0.280}F_{2.280}$	5.8125	3.5	4.90	0.28	12	0.43
8	$Sr_{0.90}Nd_{0.10}F_{2.10}$	5.8000	2.9	4.55	0.32	9	0.60
9	$Sr_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$	5.8008	3.5	4.92	0.31	11	0.52
10	$Sr_{0.60}Nd_{0.40}F_{2.40}$	5.8014	4.1	5.23	0.31	13	0.49
11	$Sr_{0.50}Nd_{0.50}F_{2.50}$	5.7989	4.3	5.53	0.33	13	0.53
12	$Sr_{0.861}Sm_{0.139}F_{2.139}$	5.7921	3.0	4.61	0.31	10	0.52
13	$Sr_{0.737}Sm_{0.263}F_{2.263}$	5.7850	3.5	4.95	0.25	14	0.34
14	$Sr_{0.885}Gd_{0.115}F_{2.115}$	5.7849	2.9	4.53	0.22	13	0.29
15	$Sr_{0.810}Gd_{0.190}F_{2.190}$	5.7750	3.7	4.84	0.24	15	0.32
16	$Sr_{0.701}Gd_{0.299}F_{2.299}$	5.7606	4.3	5.28	0.28	15	0.40
17	$Sr_{0.870}Tb_{0.130}F_{2.130}$	5.7783	3.6	4.74	0.24	15	0.33
18	$Sr_{0.884}Dy_{0.116}F_{2.116}$	5.7770	3.2	4.73	0.29	10	0.54
19	$Sr_{0.894}Ho_{0.106}F_{2.106}$	5.7761	3.0	4.65	0.26	11	0.39
20	$Sr_{0.905}Y_{0.095}F_{2.095}$	5.7752	3.0	4.39	0.24	13	0.35
21	$Sr_{0.903}Er_{0.097}F_{2.097}$	5.7737	3.0	4.68	0.25	12	0.36
22	$Sr_{0.904}Tm_{0.096}F_{2.096}$	5.7718	3.2	4.68	0.22	14	0.28
23	$Sr_{0.907}Yb_{0.093}F_{2.093}$	5.7702	3.2	4.72	0.28	11	0.45
24	$Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$	5.7672	3.2	4.58	0.30	10	0.53
25	$Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$	5.7347	4.0	5.17	0.31	13	0.50
27	$SrF_2$	5.8003	1.5	4.29	0.59	3	2.18

Задача работы – впервые (среди пяти семейств флюоритовых  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ) провести комплексное исследование методом микроиндентирования кристаллов семейства  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  (со всеми доступными  $R = 14$  РЗЭ) с целью определения их твердости, трещиностойкости, хрупкости, эффективной энергии разрушения, изменений этих свойств по ряду РЗЭ и их содержанию. Совокупность этих данных может служить основой для выбора кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  для каждой области применения, поскольку модифицирование их свойств (по сравнению со  $SrF_2$ ) путем нарушений стехиометрии и формирования нанометровых кластеров структурных дефектов может носить для разных областей применения как позитивный, так и негативный характер.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Выращивание кристаллов* описано в [1]. Тигель с кристаллами охлаждался со скоростью 200–

350 град/ч. Важно отметить, что кристаллы не подвергались дополнительному отжигу (обозначим это состояние “*as grown*”). Кристаллизация проводилась в атмосфере продуктов пиролиза тефлона, подавляющей пиролиз, сопровождающийся вхождением в кристаллы кислорода, влияющего на механические свойства фторидов. Составы кристаллов, уточненные по параметрам решетки [1], приведены в таблице.

Образцы для исследования вырезались из центральных частей кристаллических буль перпендикулярно оси роста. Их поверхность полировалась.

Выбор нагрузки для микроиндентирования (МИ) проведен с учетом изучения зависимостей микротвердости и коэффициента трещиностойкости  $K_{IC}$  от прикладываемой нагрузки на образцах № 27 ( $SrF_2$ ), № 2 ( $Sr_{0.796}La_{0.204}F_{2.204}$ ) и № 12 ( $Sr_{0.861}Sm_{0.139}F_{2.139}$ ). Микротвердость не зависит от прикладываемой нагрузки и составляет 1.5; 3.4 и

3.0 ГПа соответственно. Зависимость  $K_{1C}$  от нагрузки имеет слабо выраженный характер, и в пределах погрешности его можно считать постоянным и равным для тех же образцов 0.59; 0.29 и 0.31 МПа м<sup>1/2</sup> соответственно. Для всех кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  принята нагрузка 50 г.

Исследования микротвердости  $H_\mu$  проводились на микротвердомере Duramin-5 (производство Struers) с индентором – пирамидой Виккерса.

В однородных материалах  $H_\mu$  определяется по диагоналям отпечатка индентора [7–10], который имеет вид правильного четырехугольника. В случае материалов с химической, фазовой или деформационной неоднородностью при МИ образуется отпечаток “неправильной” формы, и определение микротвердости представляет сложную задачу. В исследуемых кристаллах обнаружены микронеоднородности, потребовавшие разработки методики расчета  $H_\mu$  по “искаженному” отпечатку индентора.

На рис. 1а показан типичный отпечаток “неправильной” формы. Классическим способом величина  $H_\mu$  определяется по формуле  $H_\mu = \alpha P/d^2$ , где  $P$  – нагрузка на испытываемый образец,  $d$  – длина диагонали отпечатка от индентора,  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от единиц измерения нагрузки и диагонали. Применительно к отпечатку на рис. 1а, микротвердость, рассчитанная классическим способом, равна  $H_{\mu1} = \alpha P/(CF)^2$ .

Для расчета  $H_\mu$  с учетом “неидеальной” формы отпечатка было разработано программное обеспечение Microhardnesstest 6MP, позволяющее использовать два дополнительных приема:

- учет угла между диагоналями, отличного от 90°:  $H_{\mu2} = \alpha P/(BE + CF)^2$ ;

- выпуклость (вогнутость) граней отпечатка:  $H_{\mu3} = P/S$ ,  $S$  – площадь проекции выпуклого отпечатка (площадь многоугольника  $BCEF$ ) [9].

Для рассматриваемого примера отпечатка величины микротвердости, определяемые классическим ( $H_{\mu1}$ ) и указанными ранее способами ( $H_{\mu2}$  и  $H_{\mu3}$ ), составляют 1000, 800 и 900 МПа соответственно. Прецизионное измерение площади отпечатка и выбор структурно-идентичных областей при МИ позволили снизить погрешность определения микротвердости от обычных 10–15 до 3–5%.

На рис. 2а представлены концентрационные зависимости  $H_\mu$  в кристаллах  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = La, Nd, Gd$ ) для  $0 < x \leq 0.50$ . На этом участке ряда в указанных пределах составов твердость возрастает (по сравнению со  $SrF_2$ ) почти в 3 раза и достигает 4.3 ГПа у кристаллов  $Sr_{0.530}La_{0.470}F_{2.470}$ ,  $Sr_{0.50}Nd_{0.50}F_{2.50}$  и  $Sr_{0.701}Gd_{0.299}F_{2.299}$ . В то же время формы зависимости несколько различаются для

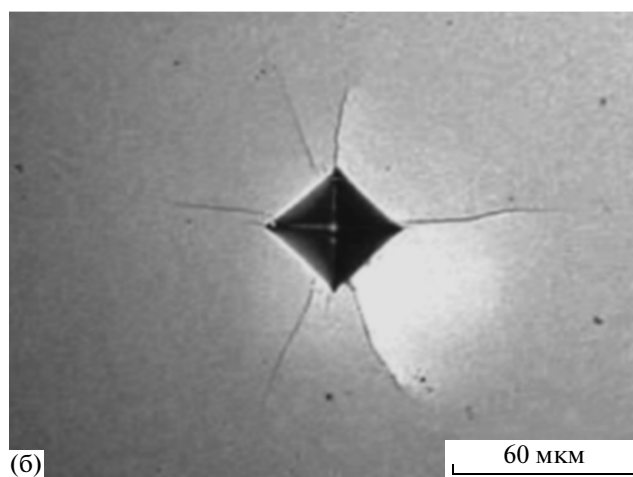
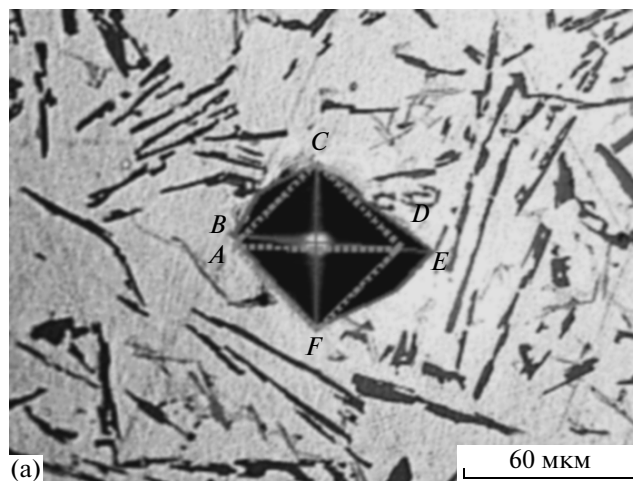


Рис. 1. Определение микротвердости по отпечатку “неправильной” формы (а) и поверхность образца после микроиндентирования (б).

разных РЗЭ. Специфика приведенных зависимостей, одинаковая для всех РЗЭ, состоит в изменении их наклона с ростом содержания  $RF_3$  при изменениях  $H_\mu$  на участке  $0.10 \leq x \leq 0.15$ . Обсуждение возможных причин таких изменений будет сделано после получения систематических данных об изменениях дефектной структуры Sr-флюоритов по всему ряду РЗЭ.

Полученные значения  $H_\mu$  даны в таблице. Величины  $H_\mu$  для кристаллов  $Sr_{0.90}R_{0.10}F_{2.10}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  и  $Y$ ) и близких по составу кристаллов с  $R = Tb, Dy$  незначительно возрастают по ряду от 2.8 до 3.2 ГПа. При этом характерно, что выброс из этой зависимости отвечает Tb, для которого была принята “близость” состава к 0.10, но реально составляла 0.13. Такое же отклонение от  $x = 0.10$  имеет кристалл  $Sr_{0.861}Sm_{0.139}F_{2.139}$ , не выпадающий из общей зависимости. Однако надо иметь в виду, что при определении этого состава по параметру решетки ве-

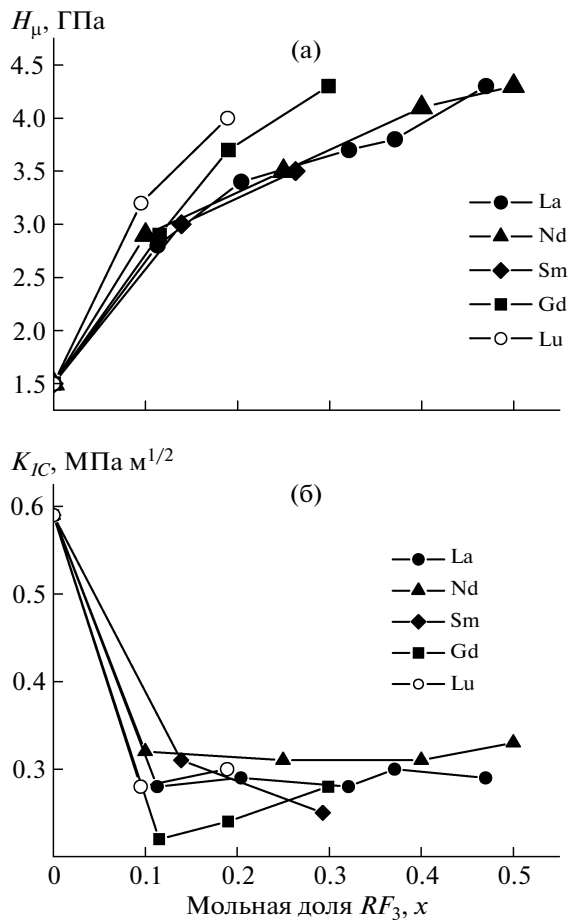


Рис. 2. Зависимости микротвердости  $H_\mu$  (а) и коэффициента трещиностойкости  $K_{IC}$  (б) кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Lu$ ) от содержания  $RF_3$ .

лики ошибки [1]. Таким образом, можно говорить, что измерения  $H_\mu$ , несмотря на ошибки, вносимые определением состава, методикой измерений и отсутствием ориентировки плоскости измерения, чувствительны к составу на уровне нескольких мол. %  $RF_3$ . Следует повторить, что эта область концентраций характеризуется максимальным откликом  $H_\mu$  на состав кристаллов.

Определение коэффициента трещиностойкости  $K_{IC}$  методом МИ проводилось в соответствии с [11]:  $K_{IC} = 0.016(E/H_\mu)^{1/2}(P/L^{3/2})$ , где  $E$  – модуль Юнга,  $H_\mu$  – микротвердость,  $P$  – нагрузка МИ,  $L$  – среднее расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины. На рис. 1б приведена фотография поверхности образца после МИ. Средняя длина радиальных микротрещин составляет около 80 мкм.

Коэффициент трещиностойкости играет роль силовой характеристики материала, оценивающей критическую интенсивность поля напряжений в кончике трещины. При превышении интенсивности напряжений в кончике трещины ве-

личины  $K_{IC}$  трещина получает возможность спонтанно распространяться.

Для определения  $K_{IC}$  предварительно определяется модуль Юнга  $E$ . Толщина кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  составляет 2–3 мм, что не позволяет использовать ультразвуковые методы. Оценку  $E$  можно сделать с помощью выражения  $c = \sqrt{E/3(1-2\nu)}$ , где  $c$  – скорость звука в среде,  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $\rho$  – плотность. Предполагая скорость звука постоянной, можно считать, что  $E \sim \rho$ . Для  $SrF_2$   $E = 80$  ГПа (справочные данные). Модуль Юнга для кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  можно представить как  $E(Sr_{1-x}R_xF_{2+x}) = E(SrF_2) \times \rho(Sr_{1-x}R_xF_{2+x})/\rho(SrF_2)$ .

Полученные значения  $K_{IC}$  даны в таблице. Изменения коэффициента трещиностойкости при изменении состава  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Lu$ ) представлены на рис. 2б. Падение  $K_{IC}$  при  $x < 0.10$  составляет для разных РЗЭ от 1.5 до 2.5 раз (по сравнению со  $SrF_2$ ). При дальнейшем росте содержания трифторидов разных РЗЭ наблюдается как слабый рост, так и дальнейшее падение значений.

Значения плотности  $\rho$  кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  можно получить двумя способами. Расчет “рентгенографической” плотности по параметрам элементарной ячейки и составу недостаточен, поскольку в [1] состав кристаллов уточнялся по параметру решетки, и эти величины взаимосвязаны. Поэтому дополнительно предпринято нахождение плотности методом гидростатического взвешивания с точностью  $\pm 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Полученные значения даны в таблице.

Измерения удельных весов флюоритовых фаз и сравнение их с расчетными для моделей внедрения анионов и катионных вакансий стали исторически первым способом проверки справедливости модели [12] гетеровалентного изоморфизма в структурном типе  $CaF_2$ .

Прецизионные измерения плотности методом гидростатического взвешивания (точность до нескольких тысячных г/см<sup>3</sup>) для кристаллов  $Ca_{1-x}Gd_xF_{2+x}$  с малыми содержаниями  $GdF_3$ , выполненные в Национальном Бюро Стандартов США [13], обнаружили отклонения от расчетных для модели внедрения величин. К сожалению, прецизионные денситометрические исследования флюоритовых фаз не были продолжены.

Практически во всех цитированных работах, где приведены зависимости плотности от состава, нет полного совпадения экспериментальных и расчетных значений. Но поскольку две модели изоморфизма различаются знаком изменения плотности (при катионных вакансиях плотность уменьшается, а при внедрении фтора растет), выводы были в пользу модели внедрения фтора в пустоты.

Для семейства фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  определения плотности были сделаны независимо двумя группами исследователей. В [14] выбрана фаза  $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$  с  $x = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ . Заниженное значение параметра решетки  $SrF_2$  (5.782 вместо 5.800 Å) привело к заниженным значениям плотностей. Однако кривая идет параллельно модели внедрения, тогда как модель катионных вакансий имеет другой наклон. В [15] получен один состав  $Sr_{0.667}La_{0.333}F_{2.333}$ , плотность которого ближе к расчетной по модели внедрения. Этими двумя работами ограничиваются имеющиеся данные о плотностях кристаллов семейства  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

Результаты измерений приведены на рис. 3а (точки). Линии представляют зависимости “рентгенографических” плотностей от состава, рассчитанные по параметрам решетки (определены [16] на образцах, полученных твердофазным синтезом). При отдельных отклонениях экспериментальные значения подтверждают модель внедрения анионов [12]. Следует отметить, что отклонения аналогичного масштаба наблюдались и в цитированных выше работах по измерению плотностей.

Определить хрупкость  $X$  методом МИ можно, принимая отношение  $X = H_{\mu}/K_{IC}$  [9]. Хрупкость – относительная чувствительность материала к двум конкурирующим механическим откликам – деформации и разрушению. Полученные значения  $X$  даны в таблице. Изменения  $X$  с ростом содержания  $RF_3$  в  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Lu$ ) представлены на рис. 3б. Ход концентрационных зависимостей  $X$  качественно повторяет ход микротвердости (рис. 2а). На участке  $x = 0.10–0.15$  наблюдается наиболее резкое возрастание, после чего зависимости приходят на насыщение.

Изменения  $X$  для изоконцентрационной серии кристаллов приблизительного состава  $Sr_{0.90}R_{0.10}F_{2.10}$  по ряду РЗЭ ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  и  $Y$ ) дают разброс значений, который может быть связан, как об этом говорилось ранее, с отклонениями состава от  $x = 0.10$  в области, где зависимость всех характеристик от концентрации твердого раствора максимальна и неточности состава приводят к большим ошибкам. Эти отклонения не влияют на общий вывод о росте хрупкости кристаллов  $Sr_{0.90}R_{0.10}F_{2.10}$  в 3–5 раз по сравнению со  $SrF_2$ .

Определить эффективную энергию разрушения  $\gamma$  можно по выражению  $\gamma = K_{IC}^2/2E$ , где  $K_{IC}$  – коэффициент трещиностойкости,  $E$  – модуль Юнга. Эта величина является энергетическим параметром процессов деформирования и разрушения материалов. Числовые значения  $\gamma$  приведены в таблице. Качественно  $\gamma$  повторяет зависимость  $K_{IC}$  от состава для всех изученных РЗЭ. При  $x >$

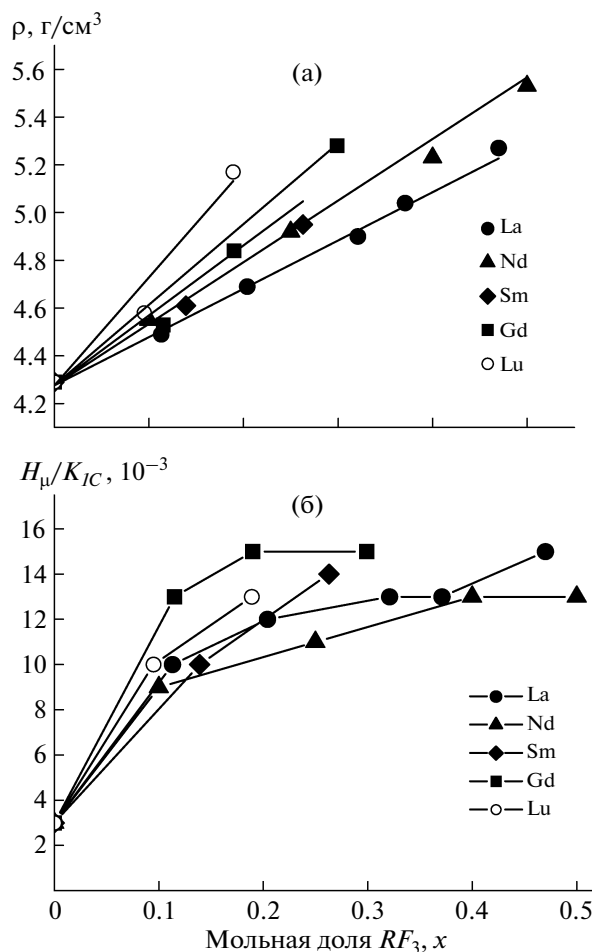


Рис. 3. Изменения пикнометрической плотности  $\rho$  (а) и хрупкости  $H_{\mu}/K_{IC}$  (б) кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Lu$ ) от содержания  $RF_3$ .

$> 0.10$  имеет место понижение энергии разрушения в 4–7 раз по сравнению со  $SrF_2$ .

Для неоднородных материалов, какими является большинство изученных, важен выбор области для МИ. Измерения  $H_{\mu}$  должны быть дополнены выявлением идентичных областей кристалла. В кристаллах  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ , полученных направленной кристаллизацией расплава [17, 18], наблюдалась ячеистая субструктура с масштабом от долей миллиметра до нескольких миллиметров, т.е. макроскопическая неоднородность. Изученные в данной работе кристаллы  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  обладают достаточно высокой оптической однородностью и имеют небольшую анизотропию. Это обеспечено выбором конгруэнтно плавящихся составов кристаллов.

Оценку анизотропии материала методом МИ можно проводить по разности максимальной  $d_{max}$  и минимальной  $d_{min}$  диагоналей отпечатка, сделанных на одной грани образца:  $A = d_{max} - d_{min}$  [19]. Оценка анизотропии упругопластической деформации и сопротивления разрушению мате-

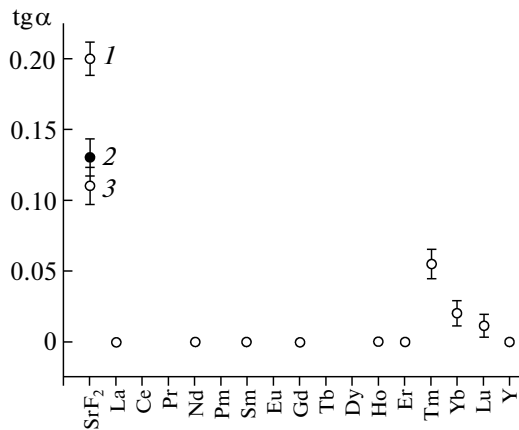


Рис. 4. Зависимость тангенса угла наклона прямых по Williamson-Hall для кристаллов  $Sr_{0,9}R_{0,1}F_{2,1}$  с разными РЗЭ и  $SrF_2$ , выращенных авторами (1, 3) и производства фирмы Ventron (2).

риалов методом МИ дает важную дополнительную информацию о механических характеристиках анизотропных материалов. В настоящей работе разность максимальной и минимальной диагоналей отпечатков мала и количественно сопоставима с погрешностью измерения микротвердости (не более 3%). В связи с этим в работе считалось, что на всех образцах на основе  $SrF_2$  анизотропией микротвердости можно пренебречь.

Анализ уширения линий на рентгенограммах порошка проводился методом интерполяции зависимости физического уширения от обратного межплоскостного расстояния ( $1/d$ ) по *Williamson-Hall* [20]. Использована величина  $\Delta 2\theta$ -ПШПВ — полная ширина на половине высоты. Ранее [1] для некоторых кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $SrF_2$  обнаружено заметное уширение брэгговских пиков при угловом разрешении дифрактометра  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ . Показано, что основной вклад в уширение вносят микроискажения. Неожиданно наибольшая величина микроискажений наблюдалась у кристаллов чистого  $SrF_2$  (выращены авторами). Предварительные данные по изучению влияния качественного состава ( $R$ ) кристаллов серии  $Sr_{0,90}R_{0,10}F_{2,10}$  на уширение рентгеновских линий показали для некоторых составов низкий уровень микроискажений.

В настоящем разделе продолжены исследования изменений физического уширения линий по ряду РЗЭ для изоконцентрационной серии кристаллов  $Sr_{0,90}R_{0,10}F_{2,10}$  и близких составов. Данные получены на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) в геометрии по Брэггу—Брентано на излучении  $CuK_\alpha$ .

Изменения ПШПВ можно проследить, построив зависимость тангенсов угла наклона ( $tg\alpha$ ) интерполяционных прямых физического уширения от  $1/d$ . На рис. 4 приведены значения  $tg\alpha$  для

кристаллов твердых растворов  $Sr_{0,90}R_{0,10}F_{2,10}$  с разными РЗЭ. Для  $R = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Y$  физического уширения линий не обнаружено. Оно наблюдается для кристаллов с  $R = Tm, Yb$ , но остается значительно меньше, чем у  $SrF_2$ .

Кристаллы исходной кристаллической матрицы  $SrF_2$ , выращенные в двух разных кристаллизациях (1, 3) и производства фирмы Ventron (2), имеют максимальные величины микроискажений. Это нельзя связать с условиями их получения, которые одинаковы для № 3 и кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ , а для кристаллов № 1 и 2 различны.

Таким образом, наблюдавшийся впервые [1] эффект понижения микронапряжений в результате изоморфного введения в  $SrF_2$  ионов РЗЭ подтверждается для изоконцентрационной серии кристаллов  $Sr_{0,90}R_{0,10}F_{2,10}$ . Одной из возможных причин высоких микронапряжений в кристаллах  $SrF_2$  может быть размытый фазовый переход в структуре соединений типа флюорита (во фторидах и оксидах). Как показано в [21], он подавляется введением высокозарядных катионов, в том числе и ионов РЗЭ, во флюоритовые кристаллические матрицы.

Изменения микротвердости по ряду РЗЭ для составов максимумов на кривых плавкости фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  представляют интерес, поскольку именно эти составы предпочтительны для получения кристаллов с высокой однородностью. На рис. 5 на левой оси ординат отложены значения микротвердости кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ , а на правой — содержание в них  $RF_3$  в мольных долях,  $x$ . Составы максимумов изменяются по ряду РЗЭ немонотонно. Плавными кривыми могут быть объединены две группы РЗЭ: La—Sm и Gd—Lu. Иттрий относится ко второй группе со значением твердости, совпадающим с кристаллом, содержащим Er. Перегиб в этих кривых приходится на область между Sm—Gd и коррелирует со вторичной периодичностью в ряду РЗЭ.

Изменения микротвердости кристаллов с составами максимумов по ряду РЗЭ имеют более сложный характер. Проведя три пунктирные вертикали, отвечающие положениям морфотропных переходов в ряду  $RF_3$ , можно заметить некоторую корреляцию изменения твердости с изменениями структуры трифторидов. Максимальные (и почти равные) значения микротвердости достигаются у кристаллов с первыми РЗЭ I и III морфотропных подгрупп (La и Tb соответственно). Фториды этих подгрупп имеют одну кристаллическую форму (структурные типы  $LaF_3$  и  $\beta-YF_3$  соответственно) во всем интервале температур, в то время как фториды II и IV подгрупп диморфны. Насколько эти изменения механических свойств особых точек, какими являются составы с конгруэнтным плавлением у твердых растворов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ , связаны

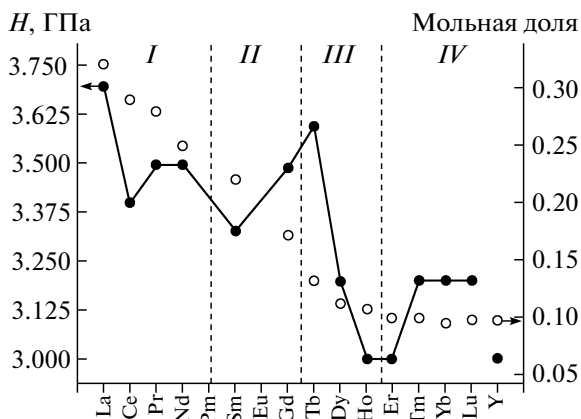


Рис. 5. Изменение микротвердости  $H_{\mu}$  (●) и составов максимумов на кривых плавкости (○) кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  по ряду РЗЭ.

с дефектной (кластерной) структурой, покажут дальнейшие исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное впервые исследование механических характеристик монокристаллов семейства флюоритовых фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  “as grown” методом микроиндентирования подтвердило открытый ранее для отдельных образцов флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Ba$ ) эффект значительного возрастания твердости как следствие композитного характера этих кристаллов. Роль второй фазы играют кластеры структурных дефектов и их ассоциаты, имеющие нанометровые размеры и обогащенные по содержанию РЗЭ. Изменение механических характеристик кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  с ростом содержания РЗЭ для  $R = La, Nd, Sm, Gd, Lu$  нелинейно. Изменения максимальны в интервале  $0 < x \leq 0.10$ . Твердость кристаллов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  возрастает в  $\sim 2-3$  раза по сравнению со  $SrF_2$ . Подтвержден обнаруженный [1] эффект снижения микронапряжений, максимальных у кристаллов  $SrF_2$ , путем изоморфного введения в эту кристаллическую матрицу ионов  $R^{3+}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07–02–01145–а, 09–08–97044–р\_поволжье\_а, 09–03–01152–а, 09–02–01368–а), Аналитической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)” (проект 2.1.1/711), Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.” (проекты № НК–431П, НК–442П), программы фундаментальных исследований Российской академии наук Тема III.8 ОФН РАН “Устройства и материалы фотоники и оптика наноструктурированных материалов”, ГК 02.552.11.7062.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев Б.П., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 129.
2. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
3. Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
4. Федоров В.А., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1 С. 1225.
5. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides, Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals, Ch. 10, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona: Institut d’Estudis Catalans. Spain, 2001. 460 p.
6. Аронова А.М., Бережкова Г.В., Александров В.Б. и др. // Физическая кристаллография. М.: Наука, 1992. С. 151
7. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиница, 1986. 293 с.
8. Бульчѳев С.И., Алѳхин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 150 с.
9. Григорович В.К. Твѳрдость и микротвѳрдость металлов. М.: Наука, 1976. 256 с.
10. Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Бакиров М.Б. Методы измерения твердости. М.: Интермент инжиниринг, 2000. 150 с.
11. Актуальные вопросы физики микровдавливания / Под ред. Боярской Ю.С. Кишинев: Штиница, 1989. 27 с.
12. Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. Skrift Norske Vid. Acad. Oslo. I. Mat.-Nat. klasse. 1926. B. 1. № 2. S. 1.
13. Franklin A.D., Spal R. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1972. V. 51. № 4. P. 320.
14. Ketelaar J.A.A., Willems P.J.H. // Recl. Trav. Chim. 1937. V. 56. № 1. P. 29.
15. Zintl E., Udgard A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1939. B. 240. № 2. S. 150.
16. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
17. Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146.
18. Федоров П.П., Туркина В.А., Мелешина В.А., Соболев Б.П. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198.
19. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. М.: Металлургия, 1969. 298 с.
20. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
21. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides, Part I. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides. Ch. 3. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d’Estudis Catalans, Barcelona: Institut d’Estudis Catalans. Spain, 2000. 520 p.