НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 6, с. 658–662

УДК 546.161+536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Sr_{1-x}Ba_xF_2$

© 2021 г. П. А. Попов[1], А. А. Круговых[1], В. А. Конюшкин[2], А. Н. Накладов[2], С. В. Кузнецов[2], П. П. Федоров[2, *]

[1]Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2020 г.
После доработки 29.01.2021 г.
Принята к публикации 01.02.2021 г.

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 K измерена теплопроводность κ серии монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ флюоритовой структуры. Теплопроводность убывает с повышением температуры. Концентрационные зависимости имеют минимум в средней области составов. Для конгруэнтно плавящегося состава $Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$, отвечающего точке минимума на кривых ликвидуса, κ = 15.2 Вт/(м K) при 50 K и 2.95 Вт/(м K) при 300 K.

Ключевые слова: твердый раствор, фторид стронция, фторид бария, выращивание монокристаллов, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X21060087

ВВЕДЕНИЕ

Фториды стронция и бария кристаллизуются в структуре типа флюорита с параметрами кристаллической решетки 5.800 и 6.200 Å соответственно. Фазовая диаграмма системы SrF_2–BaF_2 изучена в работе [1]. В системе образуется непрерывный ряд ($0 < x < 1$) твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ с точкой минимума на кривых плавления при 34 мол. % SrF_2 ($x = 0.66$), $T = 1578$ K. Температуры плавления нескольких составов в системе SrF_2–BaF_2 проверены в работе [2] при изучении фазовых равновесий в тройной системе SrF_2–BaF_2–LaF_3. Наблюдалось хорошее соответствие с данными [1].

Монокристаллы $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ представляют интерес в качестве оптических материалов фотоники [3–6], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами. При образовании изовалентного твердого раствора существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$, в том числе показатель преломления [3], колебательные спектры [7] и твердость [4]. Механические характеристики твердого раствора в целом улучшаются.

В точке минимума на кривых плавления концентрации расплава и твердого раствора, находящихся в равновесии, равны, и, соответственно, равен единице коэффициент распределения компонентов. Такая ситуация очень благоприятна для получения однородных кристаллов высокого оптического качества методом направленной кристаллизации расплава [8, 9]. Каждый такой конгруэнтно плавящийся состав, если он не распадается при охлаждении, представляет собой новый оптический материал. В качестве примера можно привести твердые растворы галогенидов таллия – монокристаллы KPC [10], а также конгруэнтно плавящийся твердый раствор $Ca_{0.59}Sr_{0.41}F_2$ [11, 12].

Однако в некоторых случаях необходимо выращивать монокристаллы твердого раствора, чей состав отличается от точки минимума, причем высокого оптического качества.

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала [13, 14]. Ранее теплопроводность твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ измерялась только для кристалла, отвечающего точке минимума на кривых плавкости [9, 13].

Целью данной работы является исследование теплопроводности монокристаллов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ в диапазоне концентраций $0 \le x \le 1$ в интервале температур от субазотной до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы BaF_2 и SrF_2 квалификации “ос. ч.”, предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере. Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджме-

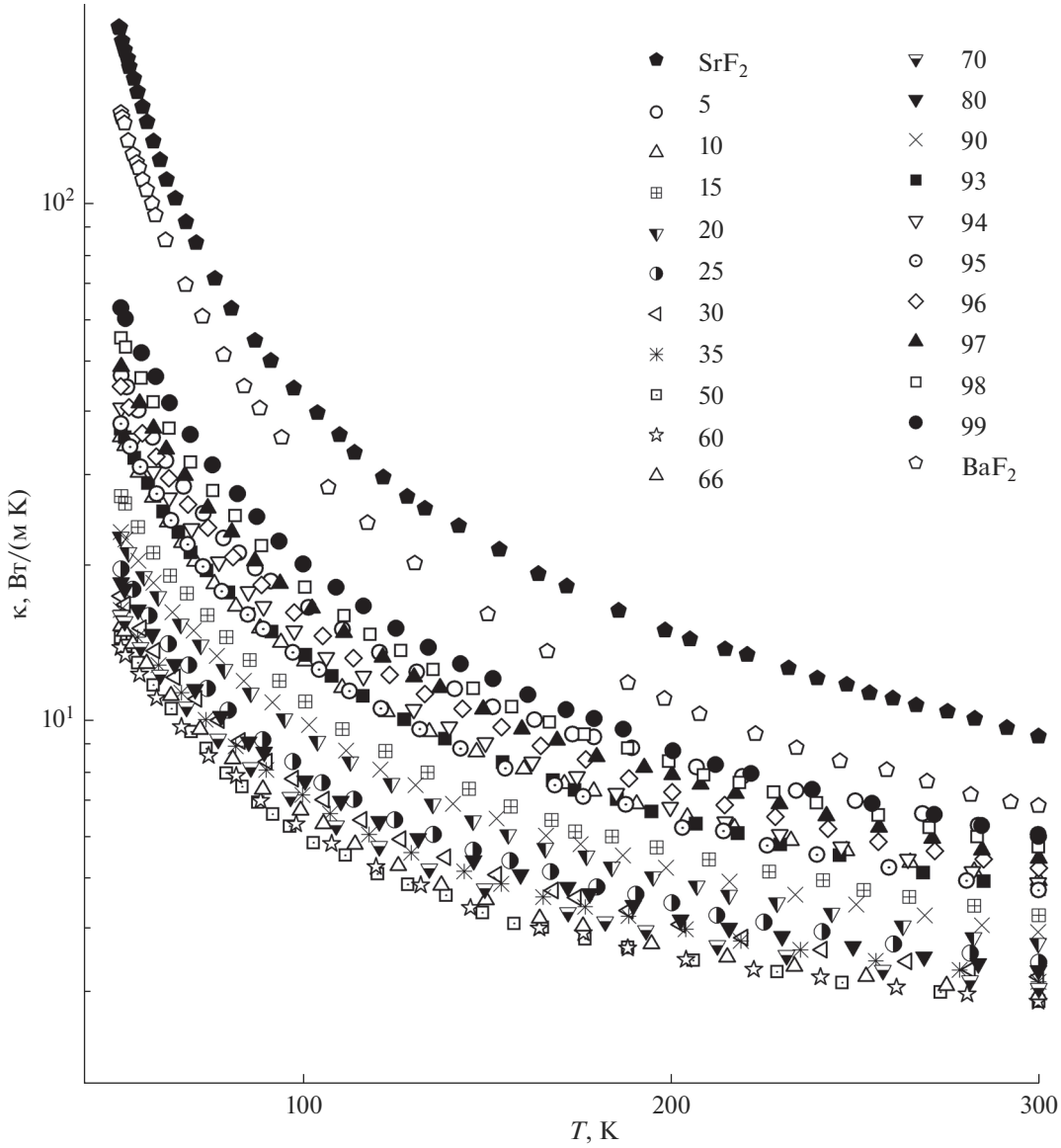

Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ (составы указаны в мол. % BaF_2).

на) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами. Использовалась активная фторирующая атмосфера [6, 15]. При достижении температуры процесса проводили фторирование расплава газообразным CF_4 и выдержку в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащих примесей шихты, гомогенизации и для предотвращения высокотемпературного пирогидролиза. Скорость опускания тигля составляла 7.5 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили двухступенчатое охлаждение со скоростью 5 К/мин до 773 К, а затем со скоростью 1.5 К/мин до комнатной температуры.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика измерений описаны в [13, 16]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах ±5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности в виде графиков температурной зависимости $\kappa(T)$ представлены на рис. 1. В численном виде для образцов $Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$ и $Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$ значения теплопроводности приведены в табл. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены ранее полученные экспе-

Таблица 1. Теплопроводность кристаллов $Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$ и $Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$

T, K	κ, Вт/(м K)		*T*, K	κ, Вт/(м K)	
	$Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$	$Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$		$Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$	$Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$
50	15.2	14.4	180	3.92	3.73
60	12.0	11.4	190	3.77	3.61
70	9.9	9.3	200	3.64	3.50
80	8.4	7.7	210	3.54	3.40
90	7.3	6.7	220	3.45	3.32
100	6.6	6.0	230	3.37	3.24
110	6.0	5.5	240	3.30	3.17
120	5.47	5.09	250	3.22	3.10
130	5.06	4.77	260	3.16	3.04
140	4.74	4.48	270	3.10	2.99
150	4.47	4.23	280	3.05	2.95
160	4.25	4.03	290	3.00	2.91
170	4.07	3.88	300	2.95	2.87

риментальные данные для крайних составов – SrF_2 ($x = 0$) [17] и BaF_2 ($x = 1$) [18].

Для всех исследованных образцов имеет место убывающая температурная зависимость теплопроводности κ(*T*). Однако для промежуточных составов эта зависимость гораздо слабее, чем для крайних составов: соотношение значений теплопроводности при $T = 50$ K и $T = 300$ K для образца

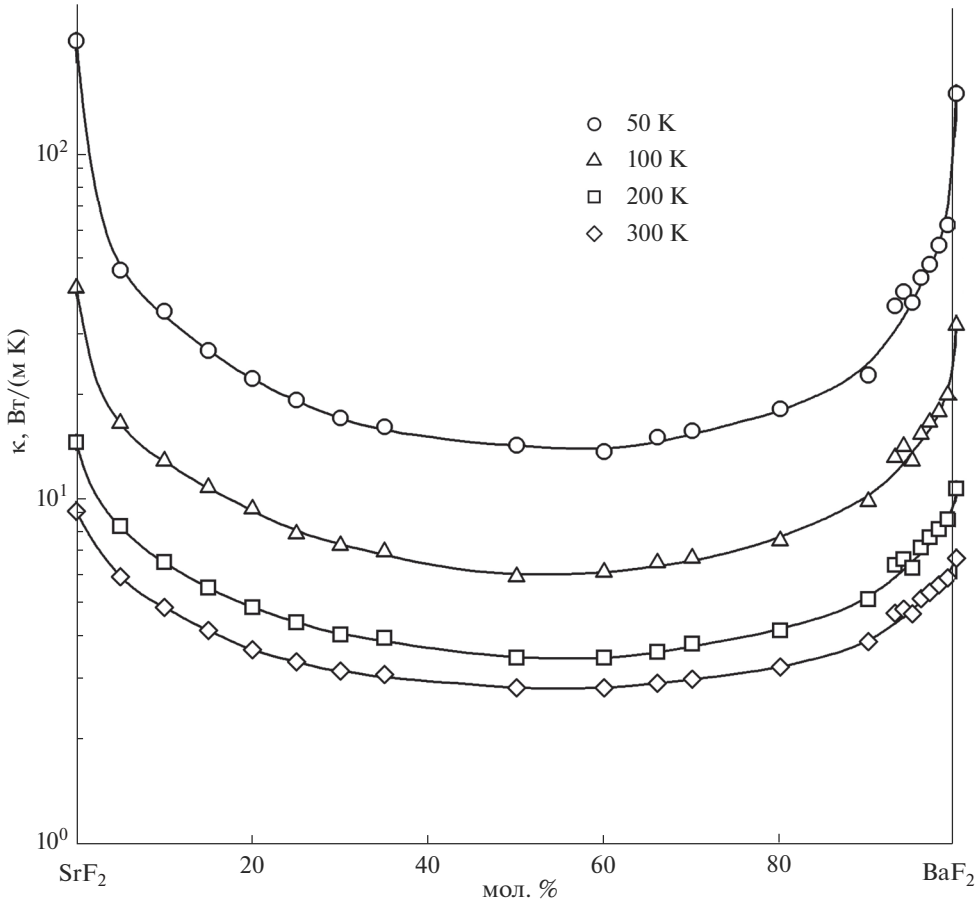

Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ для различных температур.

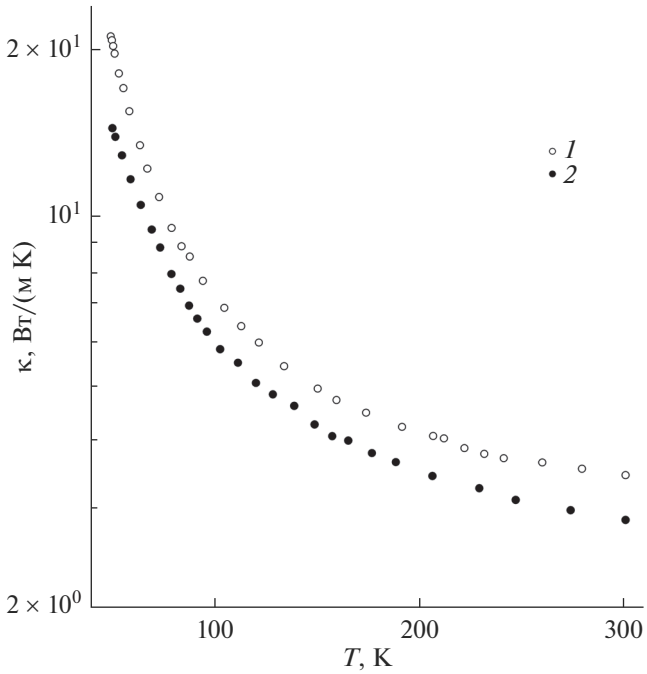

Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов твердых растворов $Ca_{0.503}Sr_{0.497}F_2$ (*1*) и $Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$ (*2*).

с $x = 0.5$ составляет 5/1, а для SrF_2 и BaF_2 оно превосходит 20/1.

Концентрационные зависимости теплопроводности κ(*x*) для различных температур приведены на рис. 2.

В целом поведение теплопроводности типично для систем с непрерывными твердыми растворами. В частности, похожие зависимости наблюдаются для твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ [11]. Причиной падения теплопроводности в средней части твердого раствора является рассеяние фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Значительные неоднородности связаны с различной массой изоморфных катионов стронция и бария. Заметим, что в спектре комбинационного рассеяния света положение активной моды линейно изменяется с изменением состава твердых растворов $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ и $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ без появления дополнительных рефлексов, но ширина пика проходит через максимум в средней области концентраций [7]. При этом данные ЯМР свидетельствуют о наличии локального порядка в расположении катионов в твердом растворе $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ [19].

На рис. 3 для сравнения представлены графики κ(*T*) твердых растворов $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ ($x = 0.497$) [11] и $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ ($x = 0.50$). При сравнении нужно учитывать два разнонаправленных фактора. С одной стороны, в соответствии с увеличением плотности кристаллических матриц теплопроводность убывает в ряду дифторидов CaF_2–SrF_2–BaF_2 [13]. С другой – различия по массе между ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} в ≈1.4 раза больше, чем между ионами Sr^{2+} и Ba^{2+}. Как видно на рис. 3, взаимное расположение кривых κ(*T*) близко к симбатному. За исключением самых низких температур различие в величине теплопроводности составляет ≈20%. Можно заключить, что доминирующим фактором является различие сравниваемых составов по плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены концентрационные серии монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. Отмечено закономерное уменьшение теплопроводности при увеличении содержания бария. При $T = 300$ K в области содержания бария от 35 до 66 мол. % величина изменения теплопроводности находится в пределах экспериментальной ошибки измерения, что обусловлено рассеянием фононов на неоднородностях кристаллической решетки. В указанной области концентраций выявленная теплопроводность на ≈20% ниже, чем у более легких кристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nafziger R.H.* High-Temperature Phase Relations in the System BaF_2–SrF_2 // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 467. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12388.x
2. *Федоров П.П., Ивановская Н.А., Стасюк В.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* Изучение фазовых равновесий в системе SrF_2–BaF_2–LaF_3 // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 4. С. 500–502.
3. *Черневская Э.Г.* Смешанные двухкомпонентные монокристаллы типа фтористый кальций-фтористый стронций и их оптические свойства // Опт.-мех. пром-ть. 1960. № 5. С. 28–32.
4. *Черневская Э.Г.* Твердость смешанных монокристаллов типа CaF_2 // Опт.-мех. пром-ть. 1966. № 7. С. 51–52.
5. *Черневская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе CaF_2, SrF_2, BaF_2 // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
6. *Pastor R.C., Pastor A.C.* Solid Solutions of Metal Halides under a Reactive Atmosphere // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 8. P. 1043–1050. https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90183-5
7. *Chang R.K., Lachina B., Pershan P.S.* Raman Scattering from Mixed Crystals // Phys. Rev. Letters. 1966. V. 17. № 14. P. 15–18. https://doi.org/10.1103/physrevlett.17.755
8. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. (Supplement). https://doi.org/10.1134/S0020168508130037

9. *Федоров П.П., Бучинская И.И.* Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 1–20.
10. *Авдиенко К.И., Артюшенко В.Г., Белоусов А.С. и др.* Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства и применение. Новосибирск: Наука, 1989. 152 с.
11. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Конюшкин В.А., Федоров П.П.* Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ ($0 \le x \le 1$) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116. https://doi.org/10.7868/S002347611501018X
12. *Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И., Бежанов В.А., Чернов С.П., Попов П.А., Соболев Б.П.* Выращивание конгруэнтно плавящихся кристаллов $Ca_{0.59}Sr_{0.41}F_2$ и исследование их некоторых свойств // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556–563.
13. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов // Брянская. Группа компаний “Десяточка”. 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1.
14. *Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Чернова Е.В., Попов П.А., Пыненков А.А., Нищев К.Н., Федоров П.П.* Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов CaF_2–SrF_2–RF_3 (R = Ho, Pr) с флюоритовой структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 1027–1033. https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110
15. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* Crystal Growth of Fluorides // Bulk Crystal Growth of Electronic. Optical and Optoelectronic Materials / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. N.Y.Wiley, 2005. P. 339–356.
16. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul’chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.C., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2
17. *Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ // Докл. Академии наук. 2008. Т. 421. № 5. С. 614–616
18. *Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.
19. *Лившиц А.И., Иомин Л.М., Иванов Ю.Н.* Исследование флюоритоподобных твердых растворов системы BaF_2–SrF_2 методом ЯМР^{19}F // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 2. С. 298–301.