

УДК 546.161+536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$

© 2022 г. П. А. Попов¹, А. А. Круговых¹, А. А. Зенцова¹, В. А. Конюшкин²,
А. Н. Накладов², С. В. Кузнецов², П. П. Федоров^{2, *}

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

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

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Методом Бриджмена выращены монокристаллические образцы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x = 0.001\text{--}0.05$ и $0.85\text{--}0.99$). Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована их теплопроводность. Теплопроводность всех образцов убывает с повышением температуры. При $T = 300$ К минимальные значения теплопроводности образцов с $x \leq 0.05$ превышают 6 Вт/(м К), с $x \geq 0.85$ – в два раза ниже.

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

DOI: 10.31857/S0002337X22040133

ВВЕДЕНИЕ

Фториды кальция и бария со структурой типа флюорита нашли широкое применение в фотонике [1–7], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [8–15], причем не только в виде монокристаллов, но и в виде порошков и оптической керамики [16, 17]. Фторид бария используется как быстродействующий плотный (4.8 г/см³) и радиационно-стойкий сцинтиллятор [18–21]. Однако использование чистых фторидов наталкивается на ограничения при создании оптических систем, в т. ч. в связи с невысокой твердостью, наличием совершенной спайности и малой трещинностойкостью, а также проблемой собственного двулучепреломления [22, 23].

Использование твердых растворов позволяет варьировать физические свойства и характеристики матриц в широких пределах. В системах $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$ [24] и $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$ [25] образуются непрерывные области твердых растворов. Однако изоморфизм в системе $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ ограничен изза большой разницы в параметрах решетки компонентов (5.463 и 6.200 Å) [26], что приводит к ограничениям возможностей выращивания монокристаллов твердых растворов [27–30].

При образовании изовалентных твердых растворов существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов, в т. ч. показатель преломления, колебательные спектры, твердость, ионная проводимость.

Механические характеристики твердых растворов в целом улучшаются, теплопроводность падает, фтор-ионная электропроводность возрастает. Кластерное строение легирующих ионов РЗЭ и, соответственно, их спектроскопические и лазерные характеристики меняются немонотонно. С точки зрения фотоники, разупорядоченность кристаллического материала уширяет полосы люминесценции ионов-активаторов, что способствует получению лазерной генерации фемтосекундной длительности.

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала. Ранее нами была исследована теплопроводность монокристаллических образцов неограниченных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ [31] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ [32] для всего диапазона концентраций $0 \leq x \leq 1$.

Целью данной работы является определение теплопроводности монокристаллов твердых растворов на основе компонентов системы $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ в интервале температур от субзотной до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы CaF_2 и BaF_2 квалификации “ос. ч.”, предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере CF_4 . Монокристаллы выращивали методом верти-

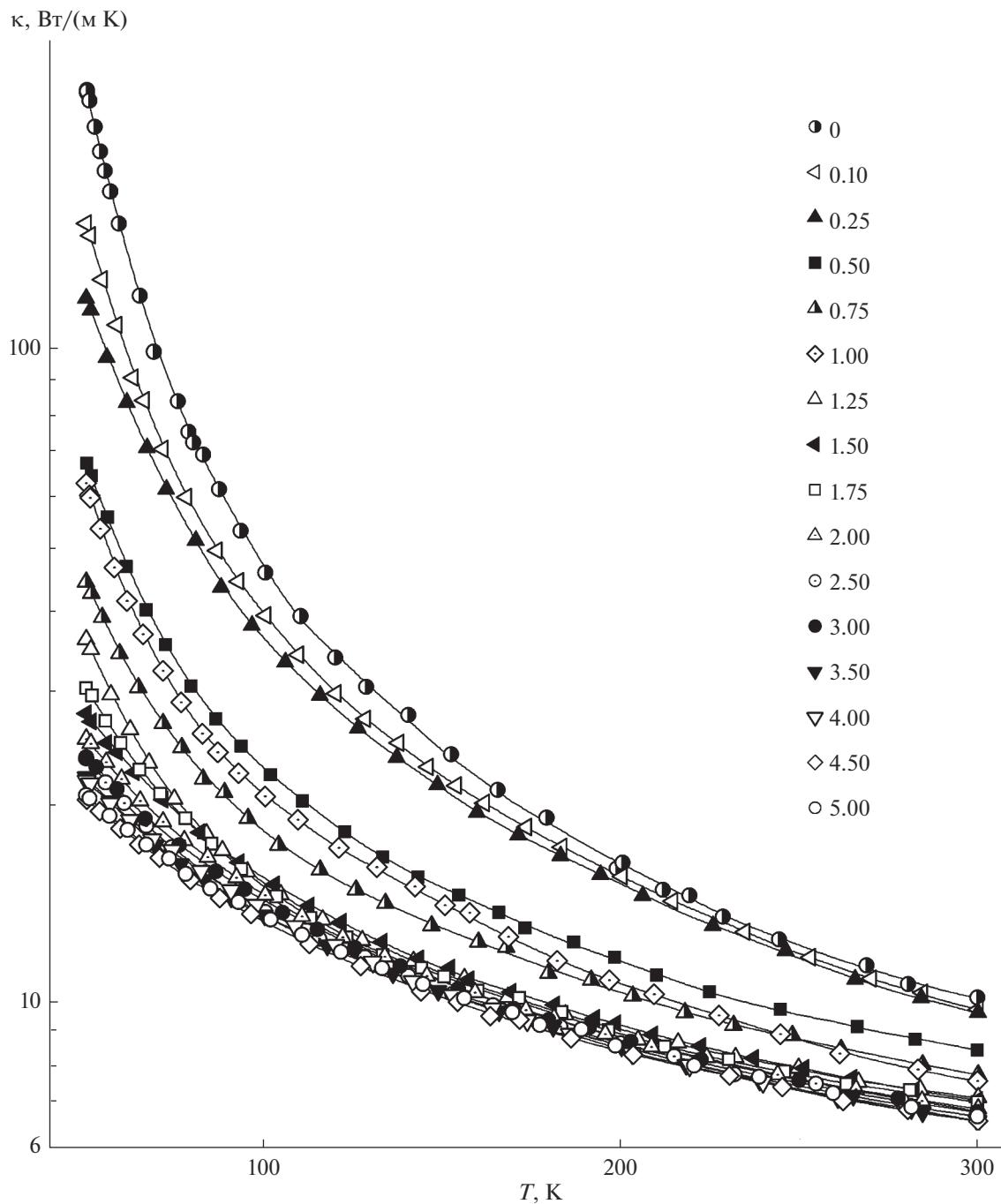


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности образцов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на основе CaF_2 (составы указаны в мол. % BaF_2).

кальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами с использованием активной фторирующей атмосферы [9, 33]. 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 высокотем-

пературного 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. Экспери-

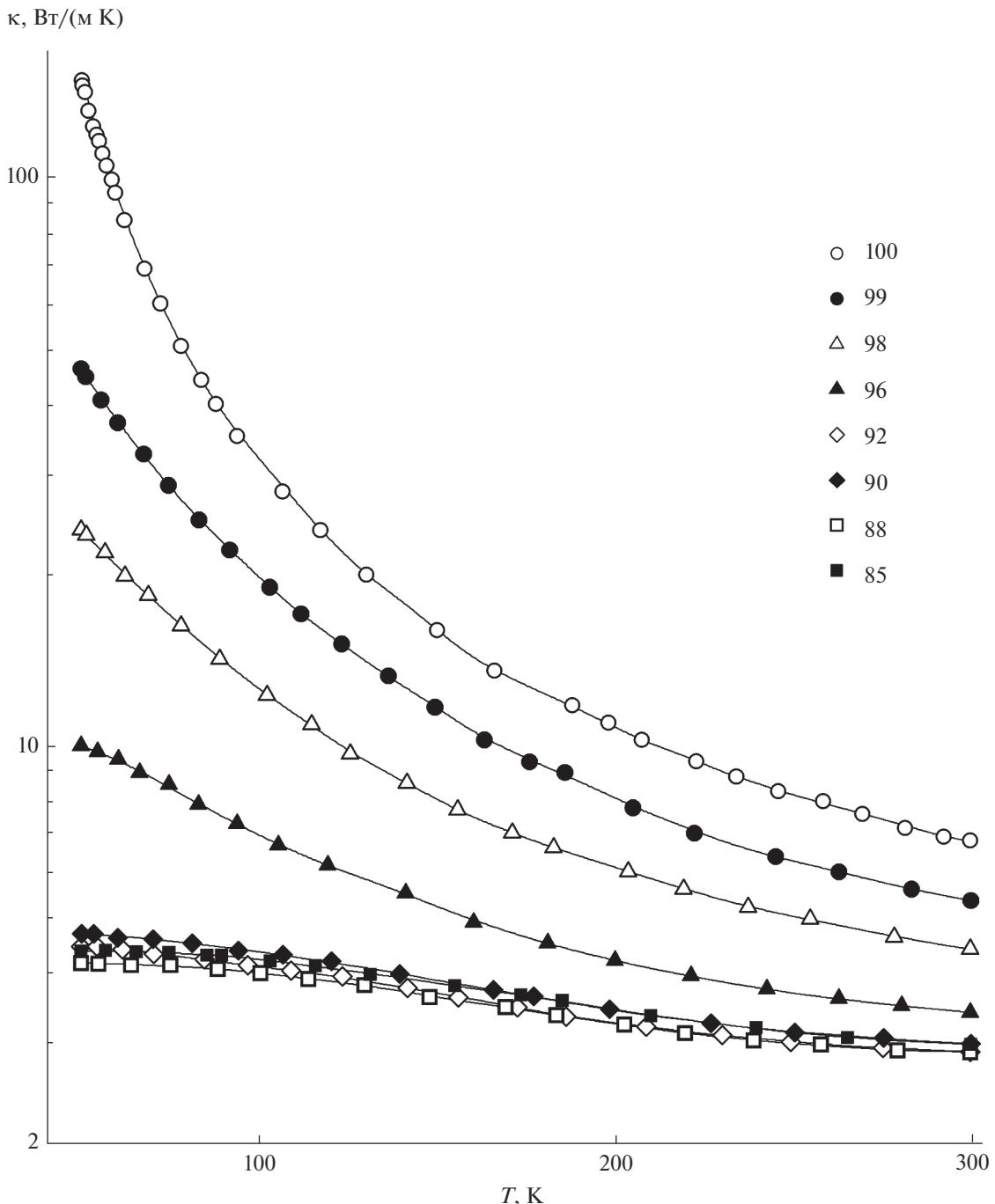


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образцов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на основе BaF_2 (составы указаны в мол. % BaF_2).

ментальная аппаратура и методика измерений описаны в работе [34]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены монокристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ в сравнительно узких концентрационных диапазонах

($x = 0.001\text{--}0.05$ и $0.85\text{--}0.99$), соответствующих твердым растворам на основе компонентов CaF_2 и BaF_2 . При больших содержаниях второго компонента кристаллы становятся мутными из-за выделений второй фазы. Образцы промежуточных составов представляли собой белые слитки и являлись двухфазными сплавами. Это соответствует данным работ [28–30], согласно которым

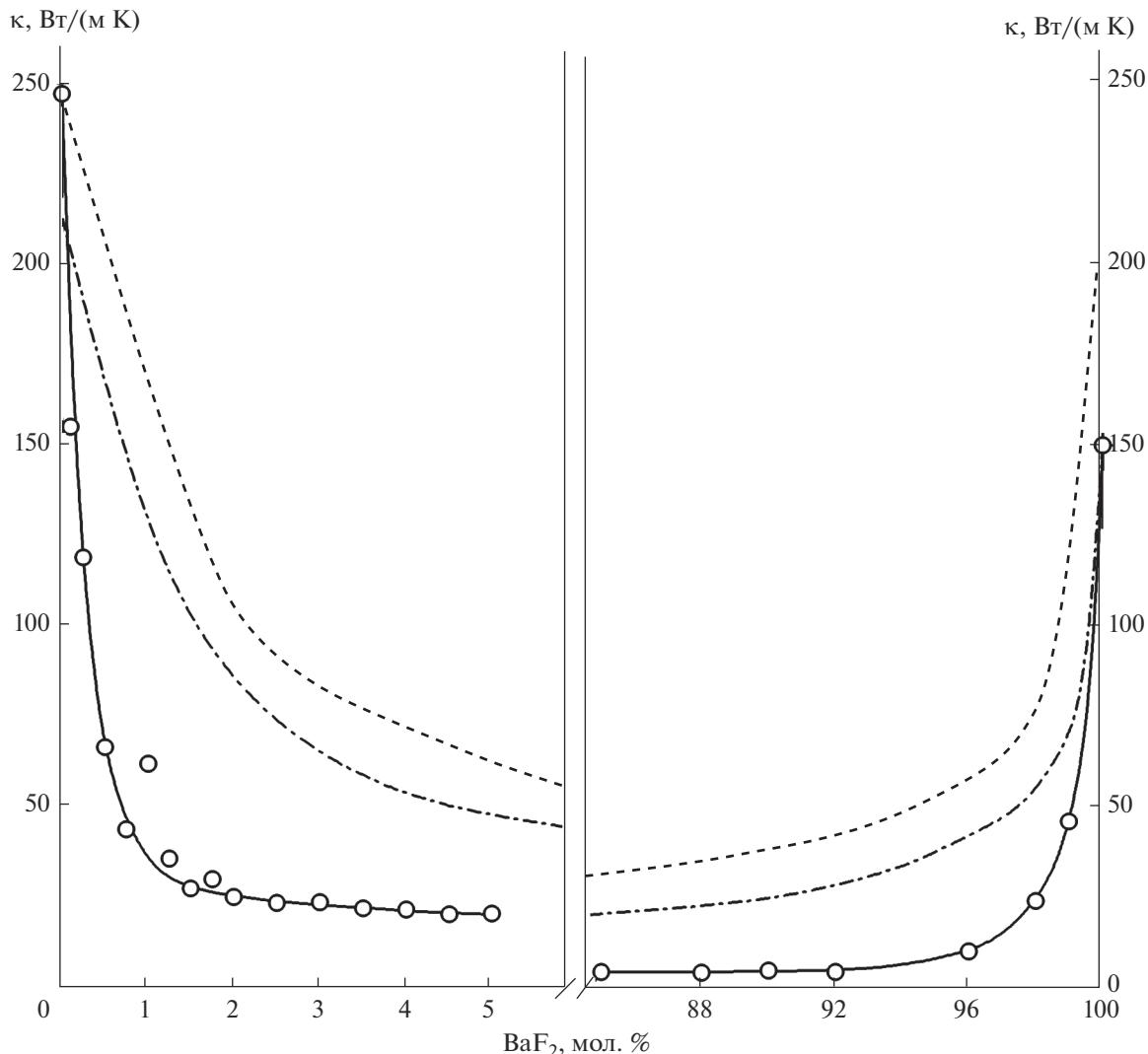


Рис. 3. Концентрационные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при $T = 50$ К.

выращивание монокристаллов оптического качества в этой системе возможно при содержании до 6% CaF_2 в BaF_2 и до 2% BaF_2 в CaF_2 .

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ [26], предельные концентрации твердых растворов при температуре перитектики составляют 62 ± 5 мол. % CaF_2 в BaF_2 и 8 ± 2 мол. % BaF_2 в CaF_2 . При понижении температуры происходит их распад в соответствии с третьим законом термодинамики [35].

Исследуемые участки вырезанных образцов длиной около 20 мм с $x \leq 0.02$ (2 мол. % BaF_2) и с $x \geq 0.85$ (85 мол. % BaF_2) были прозрачными; образцы, содержащие 2.5–5 мол. % BaF_2 , были мутными. Как показали специально проведенные измерения теплопроводности двух частей кристалла с 1.5 мол. % BaF_2 , при $T = 50$ К теплопроводность мутной части на 16% выше, чем про-

зрачной, а при $T = 300$ К значения теплопроводности практически неразличимы.

Температурные зависимости $\alpha(T)$ представлены на рис. 1 и 2. Для полноты картины там же приведены ранее полученные экспериментальные данные для крайних составов CaF_2 ($x = 0$) [36] и BaF_2 ($x = 1$) [37]. Для всех исследованных образцов имеет место убывающая температурная зависимость теплопроводности $\alpha(T)$. Однако степень этой зависимости уменьшается при отдалении составов от крайних. Для кристаллов с $0.85 \leq x \leq 0.92$ эта зависимость очень слабая, во всем исследованном температурном интервале величина теплопроводности уменьшается менее чем в 2 раза. Подобное поведение теплопроводности характерно для твердых растворов с изовалентным типом ионного замещения [31, 32] и отличает их от гетеровалентных твердых растворов (см., например, [37]). Причиной падения теплопроводности

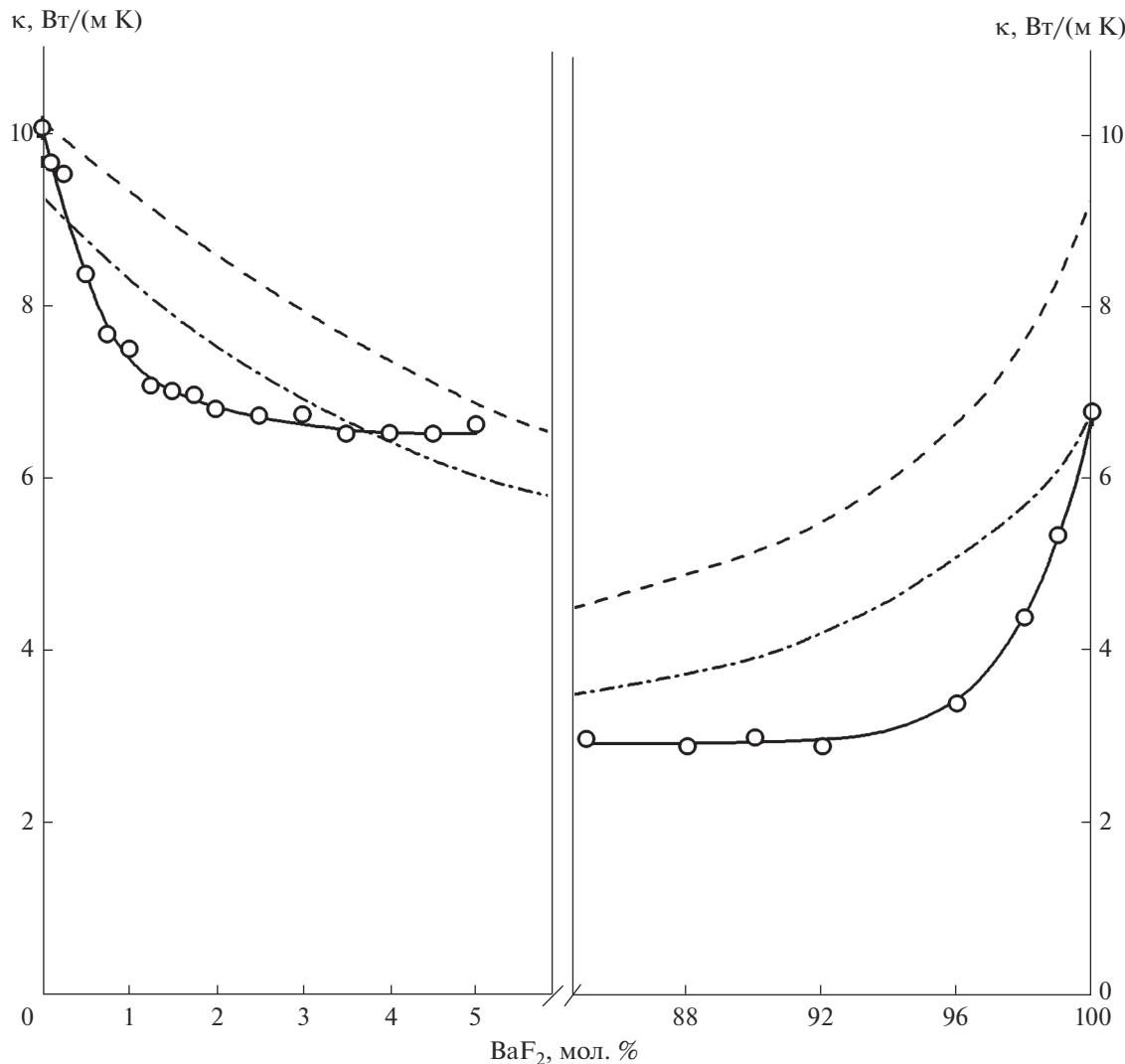


Рис. 4. Концентрационные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при $T = 300$ К.

твердого раствора является рассеяние фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Статистическое распределение различающихся по массе и размерам ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} в катионных позициях флюоритовой структуры является причиной фонон-дефектного рассеяния в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и соответствующего снижения теплопроводности.

Концентрационные зависимости теплопроводности $\alpha(x)$ для $T = 50$ и $T = 300$ К приведены на рис. 3 и 4. Отклонение экспериментальных точек $\alpha(x)$ от аппроксимирующей кривой, заметное при $T = 50$ К, может быть связано с отклонением реального состава синтезированных монокристаллов от определяемого по загрузке, что обусловлено повышенной летучестью фтористого бария, а также неравномерностью распределения компонентов по длине слитков из-за низких величин коэффициентов распределения [26].

На рис. 3 и 4 для сравнения представлены графики $\alpha(x)$ твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ [31] (пунктир) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ [32] (штрих-пунктир). При сравнении следует учитывать следующие факторы, определяющие взаимное расположение этих криевых. С плотностью кристалла связана скорость распространения фононов, непосредственно влияющая на величину коэффициента теплопроводности. Плотность при одинаковых значениях x растет в ряду твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 - \text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 - \text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. По различию радиусов и масс конкурирующих катионов эти соединения выстраиваются в последовательности $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 - \text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 - \text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Примем также во внимание, что фонон-дефектное рассеяние существенным образом проявляется в области низких температур и ослабевает при повышении температуры до комнатной.

Последние обстоятельства делают закономерным тот установленный факт, что в области низких температур (рис. 3) твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ обладает самой низкой теплопроводностью во всем исследованном диапазоне концентраций. Однако особенностями полученных результатов являются связанные с большими различиями характеристик катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} резкое падение теплопроводности твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и выходы на разноуровневые плато при малых отклонениях составов от крайних: $x = 0$ и 1 . В связи с этим при комнатной температуре, где возрастает фактор плотности, в области малых концентраций (левая часть рис. 4) наблюдается инверсия: при $x \geq 0.04$ твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ по теплопроводности занимает промежуточное положение между $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Такая же нереализованная тенденция наблюдается и в правой части рис. 4. Существенные различия плотности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при малых и больших x , очевидно, определяют и разницу уровней плато на графиках $\alpha(x)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены монокристаллы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x = 0.001\text{--}0.05$ и $x = 0.85\text{--}0.99$).

Большие различия масс и размеров катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} определяют чрезвычайно сильную концентрационную зависимость теплопроводности вблизи крайних составов $x = 0$ и 1 и существенно разные значения теплопроводности при малых и больших x .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crystals with the Fluorite Structure. Electronic, Vibrational, and Defect Properties / Ed. Hayes W. Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.
2. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
3. Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. С.-Петербург: ИТМО, 2013. 248 с.
4. Denks V., Savikhina T., Nagirnyi V. Dependence of Luminescence Processes and Transformation in Vacuum-Ultraviolet Region on Surface Condition in CaF_2 Single Crystals // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 301–309.
5. Rutherford R.S., Sabia R., Sokira V.P. Effect of Surface Quality on Transmission Performance for (111) CaF_2 // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 183. P. 264–269.
6. Burnett J.H., Gupta R., Griesmann U. Absolute Refractive Indexes and Thermal Coefficients of CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , and LiF near 157 nm // Appl. Opt. 2002. V. 41. № 13. P. 2508–2513.
7. Merawa M., Liunel M., Orlando R., Gelize-Duvignau M., Dovesi R. Structural, Electronic and Elastic Properties of Some Fluoride Crystals: an ab Initio Study // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 368. P. 7–11.
8. Kaminskii A.A. Laser Crystals Their Physics and Properties. N.Y.: Springer, 1990.
9. Sobolev B.P. The Rare-Earth Trifluorides. P. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona: Instituted'Estudis Catalans, 2001. 459 p.
10. Burkhalter R., Dohnke I., Hulliger J. Growing of Bulk Crystals and Structuring Waveguides of Fluoride Materials for Laser Applications // Prog. Cryst. Growth Charac. 2001. V. 42. P. 1–64.
11. Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J.L. Fluoride Laser Crystals // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 82–109.
12. Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doulan J.L., Camy P., Moncorge R. Yb: CaF_2 – a New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
13. Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doulan J.L., Moncorge R., Courjaud A., Motay E., Georges P. On Yb: CaF_2 and Yb: SrF_2 : Review of Spectroscopic and Thermal Properties and their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. P. 489–502.
14. Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Polyachenkova M.V., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Alimov O.K., Dergachev A.Yu. Continuous Tunable cw Lasing near 2.75 μm in Diode-Pumped Er³⁺: SrF_2 and Er³⁺: CaF_2 Crystals // Quant. Electron. 2006. V. 36. № 7. P. 591–594.
<https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013178>
15. Madirov E., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Bergfeldt Th., Hudry D., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshov A. Effect of Yb³⁺ and Er³⁺ Concentration on Upconversion Luminescence of Co-Doped BaF_2 Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493–3503.
<https://doi.org/10.1039/DTC00104C>
16. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. Фторидная оптическая нанокерамика // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583–607.
17. Абиеев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Александров А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микропрекарторе с интенсивно закрученными потоками // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929–934.
18. Woody C.L., Anderson D.F. Calorimetry Using BaF_2 with Photosensitive Wire Chamber Readout // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 1988. V. 265. P. 291–300.
19. Wissak K., Käppeler F., Müller H. Prototype Crystals for the Karlsruhe 4 π Barium Fluoride Detector // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 1986. V. 251. P. 101–107.
20. Makarov V.N., Terekhin M.A., Kirm M., Molodtsov S.L., Vyalikh D.V. A Comparative Study of Photoemission and Cross Luminescence from BaF_2 // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 113–116.
21. Kamada K., Nawata T., Inui Y., Yanagi H., Sato H., Yoshikawa A., Niki M., Fukuda T. Czochralski Growth of 8 inch Size Single Crystal for a Fast Scintillator // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 159–162.

22. Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L. Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // Phys. Rev. 2001. V. 64. 241102(R).
23. Snetkov I.L., Yakovlev A.I., Palashov O.V. CaF₂, BaF₂ and SrF₂ Crystals' Optical Anisotropy Parameters // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. P. 095001(6 p.).
24. Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L. Phase Diagram Analysis and Crystal Growth of Solid Solutions Ca_{1-x}Sr_xF₂//J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 152–155.
25. Nafziger R.H. High-Temperature Phase Relations in the System BaF₂-SrF₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 467.
26. Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Коновалова В.В., Лаврищев С.В., Соболев Б.П. Фазовая диаграмма системы CaF₂–BaF₂ // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652–654.
27. Черневская Э.Г. Твердость смешанных монокристаллов типа CaF₂ // Опт.-мех. пром-ть. 1966. № 7. С. 51–52.
28. Черневская Э.Г., Ананьева Г.В. О структуре смешанных кристаллов на основе CaF₂, SrF₂, BaF₂ // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
29. Dujardin C., Moine B., Pedrini C. One- and Two-Phonon Spectroscopy of *f-f* and *f-d* Transitions of Eu²⁺ Ions in M_{1-x}N_xF₂ Mixed Fluoride Crystals (M, N = Ba, Sr, Ca; 0 × 1) // J. Lumin. 1993. V. 54. P. 259–270.
30. Wrubel G.P., Hubbard B.E., Agladge N.I., Sievers A.G., Fedorov P.P., Klimenchenko D.I., Ryskin A.I., Campbell G.A. Glasslike Two-Level Systems in Minimally Disordered Mixed Crystals // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 235503.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
31. Попов П.А., Мусеев Н.В., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Конюшкун В.А., Федоров П.П. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора Ca_{1-x}Sr_xF₂ (0 ≤ x ≤ 1) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116.
<https://doi.org/10.7868/S002347611501018X>
32. Попов П.А., Круговых А.А., Конюшкун В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Термопроводность монокристаллов Sr_{1-x}Ba_xF₂ // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 658–662.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060087>
33. 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>
34. 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 PbF₂ Single Crystals // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
35. Федоров П.П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825–1844.
36. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.Л., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Термопроводность оптической керамики CaF₂ // Докл. РАН. 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
37. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкун В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Термопроводность монокристаллов твердого раствора Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x} // Докл. РАН. 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.