

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ИЗ РАСПЛАВА

© 2012 П. П. Федоров, С. В. Кузнецов, В. А. Конюшкин

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. «Рассмотрены физико-химические основы получения монокристаллов твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (где R — редкоземельный элемент) без ростовой ячеистой субструктуры. Рассмотрена устойчивость плоского фронта кристаллизации к концентрационному переохлаждению без учета выделяющейся теплоты кристаллизации. Предложена модифицированная методика расчета функции устойчивости плоского фронта кристаллизации с использованием фазовых диаграмм. Для систем $BaF_2 - RF_3$ (где R = Ce, Dy, Ho, Er) проведен критический анализ экспериментальных данных по фазовым равновесиям в области устойчивости флюоритовых твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ и рассчитаны функции устойчивости. Из данных по выращиванию концентрационных серий монокристаллов оценены коэффициенты взаимодиффузии катионов в расплаве ($D = (3.2 \div 7.8) \cdot 10^{-6}$ см²/сек).

Ключевые слова: фториды, монокристаллы, твердые растворы, морфологическая устойчивость, ячеистая субструктура, коэффициенты взаимодиффузии.

В системах, образованных фторидами редкоземельных элементов и бария, как и в других системах $MF_2 - RF_3$, где M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$, в которых концентрация фторидов РЗЭ может превышать 50 мол. % ($x \leq 0.52$) [1, 2]. В системах с фторидами цериевой группы (R = La-Tb) на кривых плавления твердых растворов образуются максимумы. Монокристаллы этих твердых растворов, выращиваемые из расплава, обладают рядом интересных свойств. Возможность широкого изменения состава обуславливает возможность варьирования физических характеристик. В частности, эти материалы представляют интерес как твердые электролиты с высокой ионной проводимостью [3—5], сцинтилляторы [6, 7], а также элементы лазеров, генерирующих в ИК-диапазоне. Применение кристаллов в фотонике диктует необходимость получения монокристаллов высокого оптического качества.

Одной из проблем при выращивании кристаллов твердых растворов флюоритовой структуры является образование характерной неоднородности типа ячеистой субструктуры. В твердых растворах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ это явление наблюдалось в работах [3, 8—11].

Целью данной работы является исследование условий появления ячеистой субструктуры при выращивании монокристаллов и оценка коэффициентов взаимодиффузии катионов в расплаве.

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ПОЯВЛЕНИЯ ЯЧЕИСТОЙ СУБСТРУКТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Образование ячеистой субструктуры связывается с нарушением устойчивости фронта кристаллизации вследствие концентрационного переохлаждения (т.н. морфологической неустойчивостью фронта кристаллизации) [12—14]. Теория процесса детально разработана для случаев малой концентрации примеси с постоянными характеристиками кристалла и расплава, в частности, при постоянном значении коэффициента распределения. Однако в данной работе мы имеем дело с широкими концентрационными областями твердых растворов.

Фторид бария, как и другие соединения со структурой флюорита, имеет малую теплоту плавления. Это связано с размытым фазовым переходом в решетке флюорита [15], заключающимся в разупорядочении анионной подрешетки при температурах выше $T \approx 0.0090 \times T_0^{1.61}$, где T_0 — температура плавления [16]. Принимая для фторида бария теплоту

плавления $\Delta H = 5300 \pm 300$ кал/мол (среднее из данных [17, 18]) и $T_0 = 1628$ К (по нашим данным), получаем энтропию плавления $\Delta S = 3.26$ кал/моль \times К. Такая малая энтропия плавления, в соответствии с критерием Джексона [19], свидетельствует о нормальном механизме кристаллизации. Действительно, гранный рост не наблюдался при выращивании из расплава как фторида бария, так и твердых растворов на его основе.

Малая теплота плавления позволяет при обсуждении морфологической устойчивости фронта кристаллизации пренебречь процессом тепловыделения и рассматривать только массоперенос.

Рассмотрим в приближении Тиллера — Чалмерса (одномерная модель без учета теплоты кристаллизации, скачка плотности, вклада поверхност-

ной энергии, анизотропии коэффициента распределения) случай направленной кристаллизации из расплава со скоростью R твердого раствора по нормальному механизму роста (рис. 1). Концентрация твердого раствора не предполагается малой. Как причину потери устойчивости фронтом кристаллизации мы принимаем концентрационное переохлаждение, которое не возникает, если величина градиента температуры у фронта кристаллизации G будет больше величины градиента равновесной температуры затвердевания T_L :

$$G = dT/dl|^f > dT_L/dl, \quad (1)$$

где индекс f обозначает фронт кристаллизации.

Учитывая два процесса массопереноса — скачкообразное оттеснение (при $k < 1$, рис. 1а) или

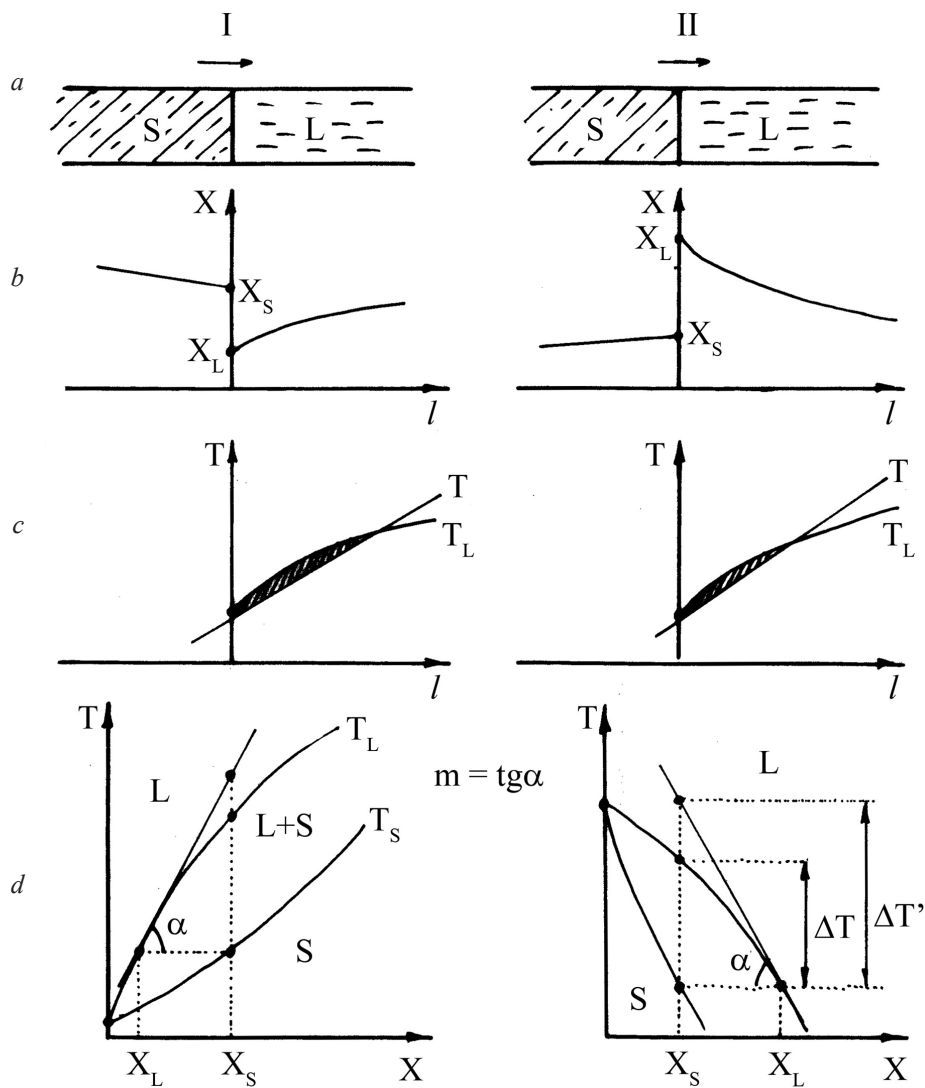


Рис. 1. Схемы направленной кристаллизации (а), распределения концентраций (б) и температур (с) на фронте кристаллизации; фазовых равновесий твердое (S) — жидкое (L) и расчета функции устойчивости $F(x) = \Delta T' = (x_S - x_L) \tan \alpha$ (d), для случаев $k > 1$ (I) и $k < 1$ (II)

поглощение (при $k > 1$, рис. 1 *b*) второго компонента, а также его диффузию в объем (рис. 1 *a*) или из объема (рис. 1 *b*) расплава, получаем уравнение материального баланса:

$$R(x_S - x_L) = -D \times dx/dl, \quad (2)$$

где D — коэффициент взаимодиффузии, x — концентрация, индексы S и L относятся к концентрации кристалла и расплава на фронте кристаллизации соответственно.

Из (1) и (2), учитывая соотношения:

$$dT_L/dl = (dT_L/dx)(dx/dl) = m(dx/dl), \quad (3)$$

где m — тангенс угла наклона линии ликвидуса, получаем критерий устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению:

$$D/R > m \Delta x, \quad (4)$$

где « $\Delta x = x_S - x_L$ » — скачок концентрации на фронте кристаллизации.

Правая часть неравенства (4), $F(x) = m \times \Delta x$ в работах [20—22] была названа функцией устойчивости. Если процесс кристаллизации близок к квазиравновесному, то эту функцию можно рассчитать, основываясь на данных фазовой диаграммы. Способ построения функции устойчивости на основе фазовой диаграммы указан на рис. 1 *d*. Для каждой конкретной концентрации в кристалле функция устойчивости рассчитывается как $F(x) = \Delta T' = \Delta x \times \operatorname{tg} \alpha$. Функция устойчивости $F(x)$ имеет размерность температуры, неотрицательна (обращается в ноль в точках чистых компонентов и в точках конгруэнтного плавления твердых растворов — минимумах и максимумах). Физический смысл функции устойчивости заключается в том, что, когда фигуративная точка процесса кристаллизации, описываемая величинами R , D , G , x_S , находится выше кривой $F(x)$, концентрационное переохлаждение отсутствует, ниже кривой — переохлаждение имеет место и плоский фронт кристаллизации неустойчив.

Выражение (4) является расширением на область больших концентраций и нестационарных процессов хорошо известного критерия устойчивости Тиллера — Чалмерса:

$$G/R > -m(1-k)x_0/kD, \quad (5)$$

где x_0 — концентрация примеси вдали от фронта кристаллизации, $k = x_S/x_L$ — коэффициент распределения.

Оценим возможность пренебрежения теплопереносом при рассмотрении процессов выращивания твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Согласно критерию Секерки [13, 23], поправка, которую необходимо

добавить к параметру G/R в критерии устойчивости, составляет $\theta = \Delta H \rho_L / 2 K_L$, где ρ_L — плотность расплава, K_L — теплопроводность расплава. Используя данные работ [24, 25], согласно которым для фторида бария при температуре плавления $\rho_L = 4,14 \text{ г/см}^3$, $K_L = 0.705 \times 10^{-2} \text{ кал/сек} \times \text{см} \times \text{град}$ (взята эффективная теплопроводность с учетом лучистого теплообмена), получаем $\theta = 0.93 \times 10^4 \text{ град/сек} \times \text{см}^2$. Для типичных значений $G = 70 \text{ град/см}$, $R = 10 \text{ мм/час}$ получаем $G/R = 2.5 \times 10^5 \text{ град/сек} \times \text{см}^2$, т.е. поправкой θ действительно можно пренебречь.

Фазовые диаграммы систем $\text{BaF}_2 - \text{RF}_3$ систематически изучены в работах [1, 2]. В этом исследовании предприняты необходимые меры предосторожности против гидролиза. При изучении фазовых равновесий использован специальный дозатор, позволяющий изменять состав анализируемого вещества без вывода установки из рабочего режима, что позволило примерно вдвое улучшить воспроизводимость результатов эксперимента. Графические расчеты функций устойчивости были проведены в работах [9—11].

В данной работе представлены результаты пересчета функций устойчивости. Это вызвано следующими причинами. Для расчета функций устойчивости необходимо знание кривых ликвидуса и солидуса для соответствующих твердых растворов. Корректность данных по кривым ликвидуса была подтверждена расчетами коэффициентов распределения [26] методом модифицированной криоскопии по уравнению Вант-Гоффа:

$$m = \left(\frac{dT}{dx_L} \right)_{x=0} = \frac{RT_0^2}{\Delta H} (k-1), \quad (6)$$

где m — тангенс наклона линии ликвидуса, ΔH — энтальпия плавления, T_0 — температура плавления матрицы. Обработка данных по кривой ликвидуса в виде полиномов дает непосредственно величину « m ». Было показано хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными как методами классической криоскопии [17], так и при исследовании распределения примесных компонентов, вводимых в виде радиоактивных индикаторов, при экстраполяции скорости кристаллизации к нулю [27]. Это также является свидетельством установления фазовых равновесий при направленной кристаллизации расплавов и корректности использования фазовых диаграмм для описания этих процессов.

Сложнее обстоит дело с кривыми солидуса. Во-первых, хорошо известен эффект неравновесной кристаллизации расплавов твердых растворов

вследствие медленной (при реальных скоростях охлаждения в методике ДТА — пренебрежимо малой) диффузии компонентов в твердом состоянии [28]. Этот эффект приводит к занижению температур солидуса и опусканию соответствующих кривых. В частности, в работе [29], в которой корректно определены температуры ликвидуса для системы $BaF_2 - LaF_3$, температуры солидуса существенно занижены даже по сравнению с работой [1, 2]. С другой стороны, в области высоких концентраций интервал плавления твердых растворов становится очень велик, достигая 200—300 К. При этом температура начала плавления, определяемая по началу отклонения кривой ДТА от нулевой линии [30], может быть определена с большой ошибкой. Это дает эффект завышения температуры солидуса. Наложение этих двух факторов приводит к тому, что кажущиеся величины коэффициентов распределения, рассчитываемые из фазовых диаграмм, сложным (в некоторых случаях немонотонным) образом зависят от концентрации.

Таким образом, в данной работе мы осуществили пересчет функций устойчивости из данных [1, 2] по фазовым диаграммам, задаваясь монотонными концентрационными зависимостями коэффициентов распределения. Эти зависимости определяли, задавая значения коэффициента распределения в наиболее надежных точках: k_0 , $k = 1$ в точке максимума (если он существует) и для максимально насыщенного твердого раствора, соответствующего неинвариантному трехфазному равновесию (эвтектического или перитектического типа). Сравнивая рассчитанные функции устойчивости и экспериментальные данные по наличию ячеистой субструктуры в кристаллах, были оценены коэффициенты взаимодействия катионов в расплаве.

СИСТЕМА $BaF_2 - CeF_3$

Часть фазовой диаграммы системы приведена на рис. 2 а. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени:

$$T_L = 1318.4x^3 - 2193.1x^2 + 829.58x + 1355. \quad (7)$$

Температура в уравнении (7) и ниже приведена в градусах Цельсия.

На кривых плавления имеется максимум, соответствующий, согласно этому уравнению, составу $x_{max} = 0.242$. Исходя из (7), по уравнению (6) рассчитывали величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении $k_0 = 1.83$. Для оценки концентрационной зависимости коэффициента распределения использовали величины $k_0 = 1.83$, $k = 1.00$ при $x = x_{max}$ и $k = 0.78$ при температуре

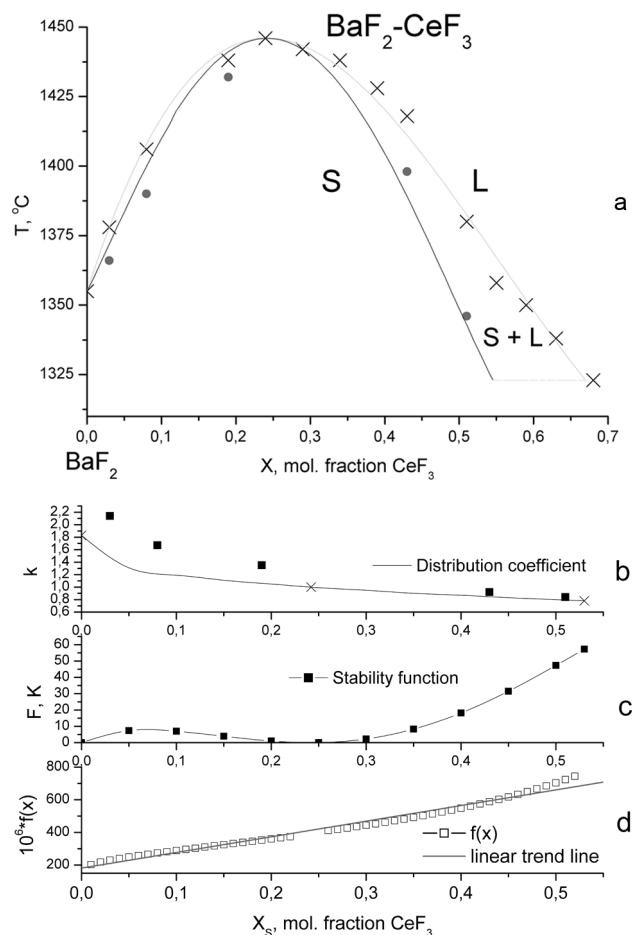


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $BaF_2 - CeF_3$ по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения CeF_3 (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные, полученные из фазовой диаграммы); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$ (c), подбор аппроксимирующей функции $f(x)$ (d)

эвтектики. С использованием этих величин получено уравнение

$$k = 1.83 - 1.27x_s^{0.30}, \quad (8)$$

где x_s — концентрация солидуса. Концентрационная зависимость коэффициента распределения CeF_3 приведена на рис. 2 b. Из рисунка видно, что на экспериментально построенной диаграмме действительно имел эффект занижения кривой солидуса, что проявляется в отклонении экспериментальных величин k от расчетной кривой в области небольших концентраций CeF_3 . Исходя из уравнений 7 и 8, рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 2 а. Комбинируя уравнения 7 и 8, мы рассчитали функцию устойчивости, общий вид которой приведен на рис. 2 c. Для аналитического

описания этой кривой была подобрана аппроксимирующая функция вида:

$$F(x) = x(x - x_{\max})^2 / f(x). \quad (9)$$

Такой подбор аппроксимирующего выражения обеспечивает точное выполнение граничных условий: $F(x) = 0$ при $x = 0$ и $x = x_{\max}$, $f'(x) = 0$ при $x = x_{\max}$. Расчет методом наименьших квадратов дал $f(x) = 0.00095825x_s + 0.00018137$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9786$ (рис. 2 d).

СИСТЕМА BaF₂ — DyF₃

Часть фазовой диаграммы системы приведена на рис. 3 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени:

$$T_L = 1394.4x^3 - 1566.7x^2 - 92.743x + 1355. \quad (10)$$

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. На основе уравнения (10) по уравнению

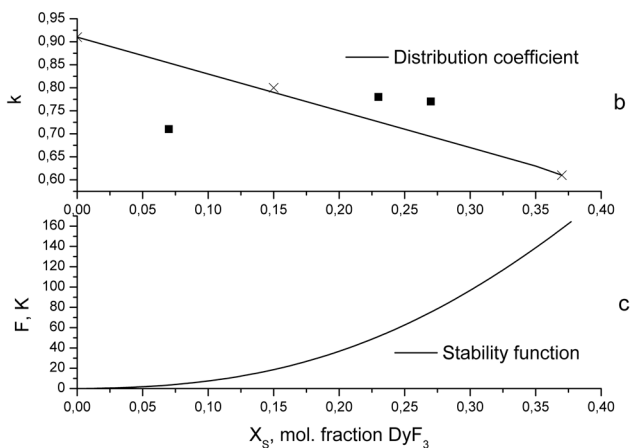
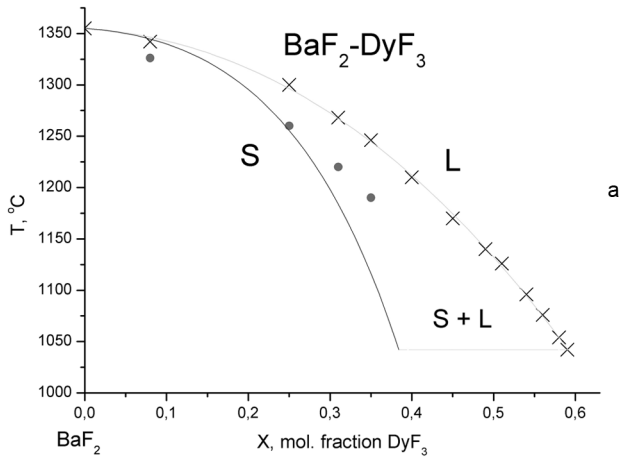


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы: BaF₂ — DyF₃ по данным [1, 2] (a: • — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения DyF₃ (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора Ba_{1-x}Dy_xF_{2+3x} (c)

(6) определяли величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении $k_0 = 0.91$. Мы задавались простейшей линейной зависимостью коэффициента распределения от концентрации:

$$k = 0.91 - 0.7979x_s. \quad (11)$$

Для ее определения, помимо $k_0 = 0.91$ использовали величину k для предельно насыщенного твердого раствора, участвующего в трехфазном перитектическом равновесии. Концентрационная зависимость коэффициента распределения DyF₃ приведена на рис. 3 b. Исходя из уравнений (10) и (11), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 3 a. Вид функции устойчивости приведен на рис. 3 c. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени, $F = 1058x^3 + 816.48x^2 - 19.681x$.

СИСТЕМА BaF₂ — HoF₃

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис. 4 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом третьей степени.

$$T_L = -230.28x^3 - 670.16x^2 - 52.852x + 1355. \quad (12)$$

На кривых плавления максимумы не наблюдаются. По уравнению (6) с использованием уравнения (12) определили величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении $k_0 = 0.95$. Концентрационная зависимость коэффициента распределения задавалась аналогично системе BaF₂ — DyF₃:

$$k = 0.95 - 0.782x_s, \quad (13)$$

(рис. 4 б). Исходя из уравнений (12) и (13), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 4 a. Вид функции устойчивости приведен на рис. 4 c. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени, $F = 3186.3x^3 - 392.0x^2 + 38.576x$.

СИСТЕМА BaF₂ — ErF₃

Участок фазовой диаграммы системы приведен на рис. 5 a. Кривая ликвидуса удовлетворительно описывается полиномом второй степени:

$$T_L = -950.85x^2 - 172.84x + 1355. \quad (14)$$

Максимумов на кривых плавления нет. Исходя из уравнения (14) по уравнению (6) рассчитывали величину коэффициента распределения при бесконечном разбавлении $k_0 = 0.83$. Концентрационная зависимость коэффициента распределения (рис. 5 b) задавалась аналогично системе BaF₂ — DyF₃:

$$k = 0.83 - 0.4796x_s. \quad (15)$$

Исходя из уравнений (14) и (15), была рассчитана кривая солидуса, приведенная на рис. 5а. Вид функции устойчивости приведен на рис. 5с. Полученная кривая функции устойчивости была аппроксимирована полиномом третьей степени, $F = 2091.1x^3 + 359.52x^2 + 44.423x$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание монокристаллов проводилось методом Бриджмена в вакуумируемой камере с использованием графитовых многоканальных тиглей и графитовых нагревателей сопротивления. Один из вариантов конструкции теплового узла и характеристики теплового поля приведены на рис. 6. Выращивание проводили во фторирующей атмосфере, в качестве которой использовали газобразный CF_4 (давление ~ 0.1 атм). Исходные

реактивы высокой чистоты предварительно переплавляли в атмосфере CF_4 .

После выращивания кристаллы подвергали шлифовке и полировке. Фотографирование ячеистой субструктуры проводили под микроскопом в проходящем свете. Фотографии ячеистой субструктуры приведены на рис. 7.

Для оценки коэффициентов взаимодиффузии катионов в расплаве использовали метод концентрационных серий кристаллов, выращенных в идентичных условиях в одном многоячейном тигле. Реальный состав кристаллов уточняли по величинам параметров решетки для твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ [32]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение $CuK\alpha$ с монохроматором из пиролитического графита.

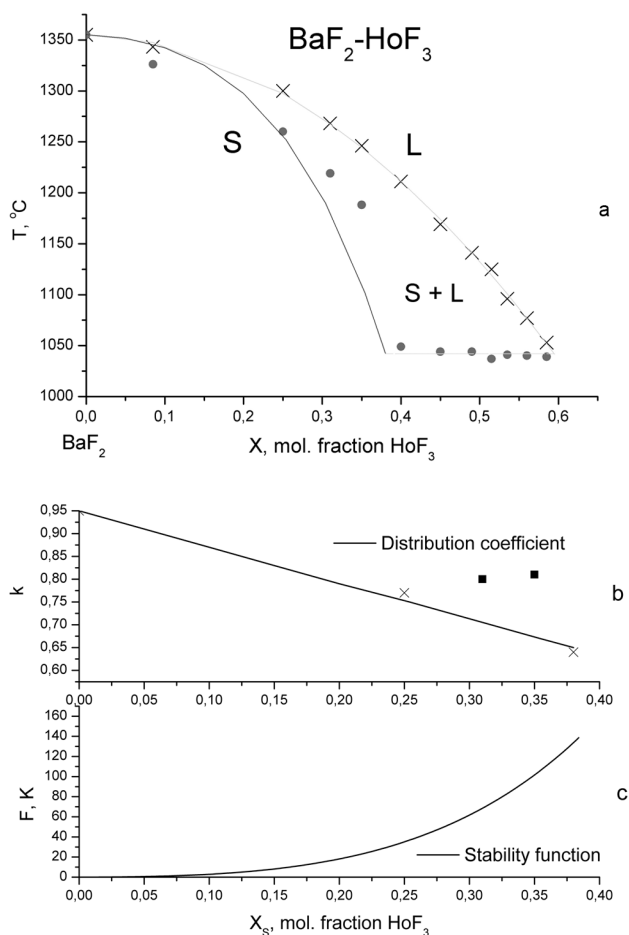


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $BaF_2 - HoF_3$ по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения HoF_3 (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора $Ba_{1-x}Ho_xF_{2+x}$ (c)

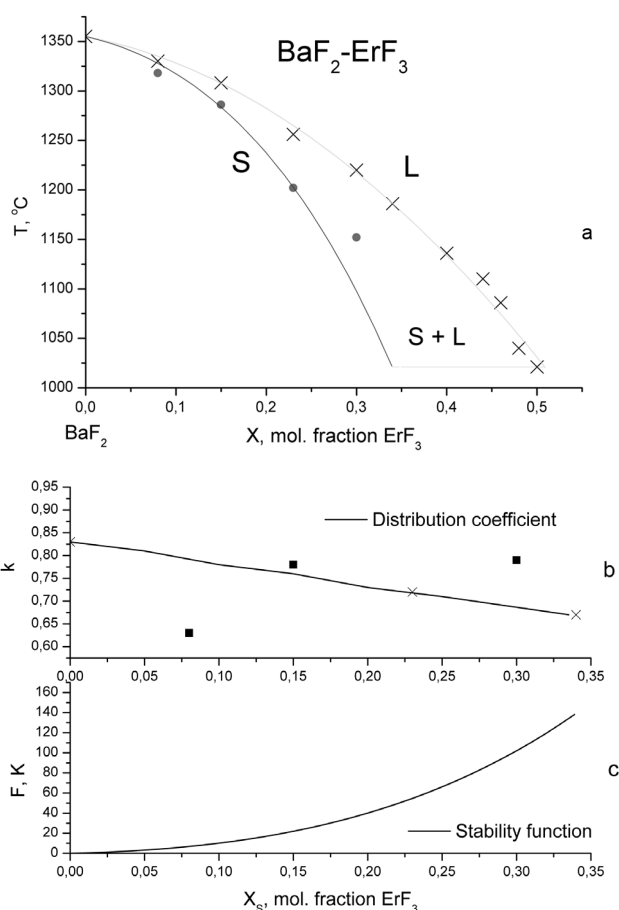


Рис. 5. Фазовая диаграмма система $BaF_2 - ErF_3$ по данным [1, 2] (а: ● — солидус, × — ликвидус); концентрационная зависимость коэффициента распределения ErF_3 (b: × — исходные расчетные точки, ■ — экспериментальные данные); соответствующая функция устойчивости фронта кристаллизации твердого раствора $Ba_{1-x}Er_xF_{2+x}$ (c)

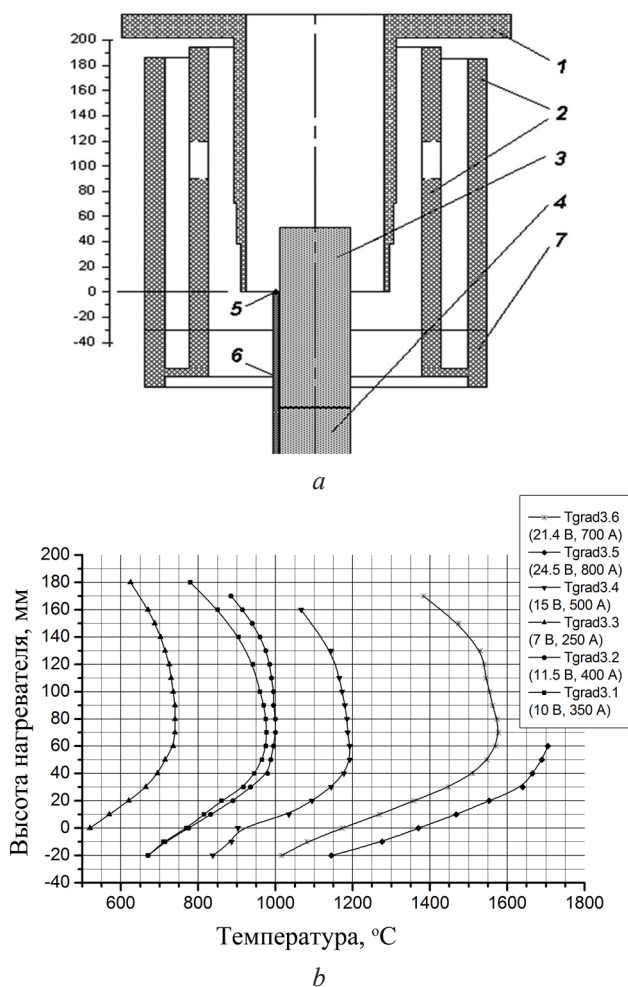


Рис. 6. Схема теплового узла (а) (1 — нагреватель, 2 — тепловые кольцевые экраны, 3 — тигель, 4 — подставка тигля, 5 — термопара, 6 — соломка, 7 — подставка экранов) и распределения температуры (b) в кристаллизационной установке

При выращивании серии монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружилось, что при величине параметра процесса $G/R = 8.5 \times 10^4$ град \times сек/см² ячейки отсутствуют при концентрации $x \leq 0.001$ (0.1 мол. %) и появляются при $x = 0.002$. На основании проанализированных монокристаллов за критическую концентрацию приняли 0.15 мол. %, которая соответствует величине функции устойчивости 0.49 К и $D = 5.8 \times 10^{-6}$ см²/с.

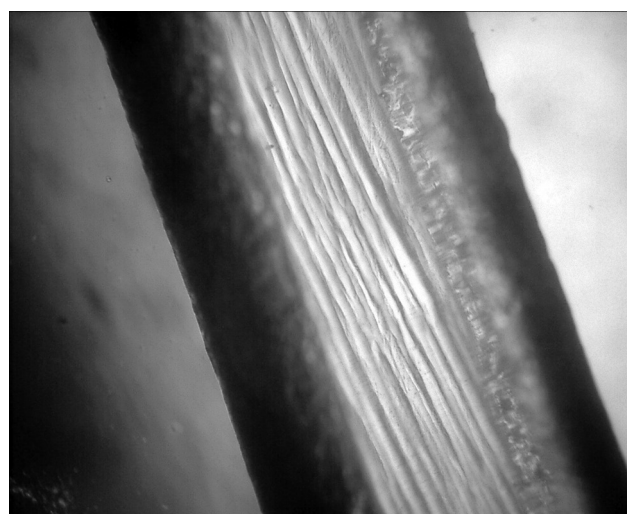
При выращивании серии монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружилось, что при величине параметра процесса $G/R = 4.5 \times 10^5$ град \times сек/см² критическая концентрация соответствует $x = 0.07$ ($F = 3.49$ К), что дает величину коэффициента взаимодиффузии $D = 7.8 \times 10^{-6}$ см²/с.

При выращивании серии монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружилось, что при величине параметра процесса $G/R = 5.2 \times 10^5$ град \times сек/см² критическая концентрация соответствует $x = 0.08$ ($F = 1.67$ К), что дает величину коэффициента взаимодиффузии $D = 3.2 \times 10^{-6}$ см²/с.

При выращивании серии монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружилось, что при величине параметра процесса $G/R = 5.2 \times 10^5$ град \times сек/см² критическая концентрация соответствует $x = 0.035$ ($F = 1.92$ К), что дает величину коэффициента взаимодиффузии $D = 3.7 \times 10^{-6}$ см²/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пример системы $\text{BaF}_2 - \text{CeF}_3$ показывает, что функция устойчивости $F(x)$ может иметь достаточно сложную форму. В области малых концентраций, где можно принять k постоянным и аппроксими-



a

b

Рис. 7. Фотографии полированных кристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{F}_{2+x}$ с ячейистой субструктурой (диаметр кристалла 10 мм): а — $x = 0.139 \pm 0.006$; б — $x = 0.157 \pm 0.006$; температурный градиент — 125 К/см; скорость протяжки — 11 мм/час

мировать кривую ликвидуса участком прямой, ее можно описать как прямую, выходящую из начала координат. Это соответствует традиционному графическому представлению критерия Тиллера [12]. Из-за малой величины коэффициента взаимодиффузии D область концентраций, в которой можно выращивать безъячеистые кристаллы, весьма невелика. Однако область, отвечающая концентрационной окрестности состава максимума на кривых плавления твердого раствора $Ba_{1-x}Ce_xF_{2+x}$, представляет больше возможностей для выращивания однородных кристаллов. В этой точке не только сама функция устойчивости равна нулю $F(x) = 0$, но и ее производная. Таким образом, небольшое отклонение от состава максимума не приводит к потере устойчивости фронта кристаллизации.

При движении по ряду РЗЭ и при уменьшении ионного радиуса РЗЭ состав точки максимума смещается в сторону чистого компонента, и затем максимум исчезает. Согласно нашим расчетам, системы $BaF_2 - DyF_3$ и $BaF_2 - HoF_3$ в которых $k_0 \approx 1$, близки к так называемым тангенциальным экстремумам, т.е. к случаям совпадения максимумов с ординатой чистого компонента. При этом вид функций устойчивости при малых концентрациях не может быть описан прямой, выходящей из начала координат, см. рис. 3 и 4. Такая ситуация весьма выгодна для получения однородных кристаллов твердых растворов достаточно высокой концентрации.

Выражение вида:

$$k = a - bx_s^n \quad (16),$$

где $n \approx 0.3-0.5$, по-видимому, достаточно хорошо описывает концентрационную зависимость коэффициента распределения для широкого круга систем. В частности, такая же зависимость была подобрана для системы $SrF_2 - LaF_3$ [9-11]. Она соответствует монотонному уменьшению величины k с концентрацией, причем соответствующая кривая проходит через единицу в точке максимума. Линейная зависимость $k(x_s)$, использованная нами для аппроксимации данных для систем с фторидами Dy, Ho, Er, не противоречит (16), поскольку для $k < 1$ выражение (16) дает практически линейную зависимость $k(x_s)$, (рис. 2 б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе на основании фазовых диаграмм систем $BaF_2 - RF_3$ ($R = Ce, Dy, Ho, Er$) проведен расчет функций устойчивости фронта кристаллизации к концентрационному

переохлаждению для твердых растворов флюоритовой структуры $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$. Функции устойчивости $F(x)$ закономерно меняются по ряду редкоземельных элементов. По концентрационным границам появления ячеистой субструктуры в кристаллах при направленной кристаллизации расплавов оценены коэффициенты D взаимодиффузии катионов в расплаве. Величины D изменяются в пределах $(3.2 \div 7.8) \times 10^{-6}$ см²/сек. Знание этих величин позволяет подбирать параметры процесса кристаллизации (скорость R и температурный градиент G), обеспечивающие получение монокристаллов оптического качества.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы» (ГК № 16.523.11.3005 от 12.07.2011 г.) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, Соглашение №8029 от 11.07.2012 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткаченко Н. Л. Исследование систем $BaF_2 - (Y, Ln)F_3$ и получение монокристаллов на их основе. Дисс. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1974. 182 с.
2. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. № 2. P. 155.
3. Wapenaar K. E. D., van Koesveld J. L., Schoonmam J. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145—154.
4. Ivanov-Shits A. K., Sorokin N. I., Fedorov P. P., et al. // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 269—280.
5. Trnovcova V., Sorokin N. I., Fedorov P., et al. // Ionics. 2000. V. 6. P. 351—358.
6. Visser R., Dorenbos P., van Eijk C. W. E., et al. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1991. V. 38. P. 178—183.
7. Demidenko A. A., Garibin E. A., Gain S. D., et al. // Opt. Mater. 2010. V. 32. №. 10. P. 1291—1293.
8. Joukoff B., Primot J., Tallot C. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. №. 10. P. 1201—1208.
9. Федоров П. П., Туркина Т. М., Мелешина В. А. и др. Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198—215.
10. Fedorov P. P., Turkina T. M., Sobolev B. P. // Butll. Soc. Cat. Cien. 1992. V. 13. № 1. P. 259—271.
11. Kuznetsov S. V., Fedorov P. P. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. №. 13. P. 1434—1458.
12. Chalmers B. Principles of solidification. John Wiley & Sons, Inc. New York e.a. / Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgy, 1968. 288 с.
13. Sekerka R. F. // J. Crystal Growth. 1968. V. 3/4. P. 71—81.
14. Weeks J. D., van Saarloos W., Grant M. // J. Crystal Growth. 1991. V. 112. P. 244—282.

15. *Bredig M. A.* // Colloq. inter. CNRS. 1972. №. 205. P. 183—197.
16. *Федоров П. П.* // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 365—367.
17. *Delbove F., Lallemand-Chatain S.* // C.r.acad.sci. 1970. Т. 270С. Р. 964—966.
18. *Ефремова Р. И., Матизен Э. В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. 1970. № 2. Вып. 1. С. 3—12.
19. *Алфинцев Г. А., Овсиенко Д. Е.* Особенности роста из расплава кристаллов веществ с разными энтропиями плавления // В сб. Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 121—133.
20. *Федоров П. И., Федоров П. П.* Основы технологии особо чистых веществ. М.: МИХМ, МИТХТ, 1982. 95 с.
21. *Федоров П. П., Туркина Т. М.* // Тезисы докл. VI Всес. конф. по росту кристаллов. Цахкадзор. 1985. Ереван: Изд. АН Арм. ССР. Т. 1. С. 45—46.
22. *Федоров П. П.* // Неорган. матер. 2001. Т. 37. № 1. С. 95—103.
23. *Sekerka R. F.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. №. 1. P. 264—268.
24. *Kirschenbaum A. D., Cahill J. A., Stokes C. S.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 15. №. 3/4. P. 297—304.
25. *Алабовский А. Н., Венераки И. Э., Соколов В. А. и др.* // Промышленная теплотехника. 1981. Т. 3. № 5. С. 97—101.
26. *Федоров П. П., Туркина Т. М., Лямина О. И. и др.* // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67—72.
27. *Карелин В. В.* Дисс. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 361 с.
28. *Петров Д. А.* // Журн. физической химии. 1947. Т. 21. № 12. С. 1449—1460.
29. *Nafziger R. H., Reazance N.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 55. № 3. P. 130—134.
30. *Федоров П. П., Медведева Л. В.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674—2677.
31. *Федоров П. П., Соколов Б. П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210—1219.

Федоров Павел Павлович — профессор, зав. лаб., ИОФ РАН; тел.: (499) 5038292, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Fedorov Pavel P. — professor, head of laboratory, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8292, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Кузнецов Сергей Викторович — с.н.с., ИОФ РАН; тел.: (499) 503-8292, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Kuznetsov Sergey V. — senior researcher, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8292, e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Конюшкин Василий Андреевич — с.н.с., ИОФ РАН; тел.: (499) 503-8276, e-mail: vasil@lst.gpi.ru

Konyushkin Vasilii A. — senior researcher, Prokhorov General Physics Institute, RAS; tel.: (499) 503-8276, e-mail: vasil@lst.gpi.ru