

УДК 536.21

© 1992

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СОАКТИВИРОВАННЫХ ХРОМОМ ГАДОЛИНИЙ-СКАНДИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ

П. А. Попов, Н. Н. Сирота, Е. В. Жариков, А. И. Загуменный, Г. Б. Лутц

Приводятся экспериментальные результаты измерения теплопроводности хромсодержащих гадолиний-скандий-алюминиевых гранатов, легированных дополнительно Nd, Nd, и Lu, Er, Mn, в интервале температур 6—300 К. Показано, что теплопроводность этих гранатов при низких температурах весьма чувствительна к характеру вводимых примесей. Присутствие микроколичества ионов  $\text{Cr}^{4+}$  приводит к резкому увеличению теплопроводности при комнатной температуре.

Экспериментально определена теплопроводность монокристаллов хромсодержащих гадолиний-скандий-алюминиевых гранатов, легированных дополнительно редкоземельными элементами и марганцем, в интервале температур 6—300 К. Наряду с традиционными ограничивающими теплоперенос эффектами, такими как резонансное рассеяние фононов на парамагнитных электронных уровнях ионов, динамический эффект Яна—Теллера, установлено, что присутствие в гранате микроколичеств четырехвалентных ионов хрома существенно повышает теплопроводность кристалла при комнатной температуре. Сделано предположение о наличии нерешеточного вклада в теплоперенос.

Для решения практических задач, связанных с разработкой новых твердотельных лазеров, необходимо знание коэффициента теплопроводности материалов, используемых в качестве активных элементов. С другой стороны, экспериментальное определение в широком интервале температур теплопроводности сложных диэлектрических кристаллов, легированных различными примесями, дает материал для углубления современной теории теплопроводности.

В настоящей работе исследуется теплопроводность лазерных кристаллов хромсодержащих гадолиний-скандий-алюминиевых гранатов (ГСАГ), легированных дополнительно некоторыми редкоземельными элементами и марганцем, в интервале температур 6—300 К.

### 1. Эксперимент

Объектами исследования служили монокристаллические образцы ГСАГ, выращенных методом Чохральского по технологии, описанной в [1]. Для приготовления шихты использовали предварительно прокаленные оксиды квалификации ОСЧ. Состав кристаллов контролировали с помощью совместного измерения параметров элементарной ячейки методом порошковой дифрактометрии и определения гидростатической плотности [2, 3], а также методом безэталонного рентгеноспектрального анализа [4]. Содержание оптически активных примесей определяли также по спектрам поглощения [5]. Высокое качество выращенных монокристаллов подтвердили параметры лазерного излучения, продемонстрированные в генерационных экспериментах.

Образцы для измерения теплопроводности имели форму цилиндра или призмы длиной 40 мм с осью вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$ . Расстояние

Таблица 1

Состав, параметр решетки (Å) и поперечные размеры (мм) образцов

Обозначение	Состав	Параметр решетки	Диаметр или сечение
ГСАГ	$Gd_{2,88}Sc_{1,89}Al_{3,23}O_{12}$	12.382	4.5×4.1
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Cr^{3+}$	$Gd_{2,764}Nd_{0,096}Sc_{1,962}Cr_{0,048}Al_{3,13}O_{12}$	12.390	4.0
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{4+}$	$Gd_{2,764}Nd_{0,096}Sc_{1,962}Cr_{0,048}Al_{3,13}O_{12}$	12.390	2.8
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ , $Cr^{3+}$	$Gd_{2,654}Lu_{0,17}Nd_{0,066}Sc_{1,88}Cr_{0,03}Al_{3,20}O_{12}$	12.371	4.8
ГСАГ: $Er^{3+}$ , $Cr^{3+}$	$Gd_{1,91}Er_{0,96}Sc_{1,54}Cr_{0,06}Al_{3,53}O_{12}$	12.283	3.1
ГСАГ: $Mn^{3+}$ , $Cr^{3+}$	$Gd_{2,88}Sc_{1,836}Mn_{0,012}Cr_{0,012}Al_{3,20}O_{12}$	12.379	3.9

между датчиками температуры составляло 20 мм. В табл. 1 приведены обозначения, составы, параметры кристаллической решетки и поперечные размеры образцов.

Измерения теплопроводности проводились методом стационарного теплового потока. Методика измерений подробно описана в [6, 7]. Погрешность определения теплопроводности не превышала 5% в исследованном интервале температур.

## 2. Обсуждение результатов

На рисунке представлены температурные зависимости теплопроводности  $\kappa$  ( $T$ ) исследуемых кристаллов и экспериментальные точки. Сглаженные значения теплопроводности в интервале 6—300 К приведены в табл. 2. Поскольку в процессе эксплуатации активные элементы лазеров подвергаются нагреву, приводятся также значения теплопроводности при 350 К, полученные методом экстраполяции.

Учитывая, что концентрация примесей, за исключением  $Er^{3+}$ , были малы, а произведенные ими изменения теплопроводности столь различны, можно сделать вывод, что эти эффекты различаются по своей природе.

Рассмотрим температурные зависимости теплопроводности двух кристаллов: ГСАГ:  $Nd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и ГСАГ:  $Nd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ . Содержание ионов неодима было приблизительно одинаково для обоих кристаллов (табл. 1), а концентрация  $Lu^{3+}$  во втором кристалле в 2.5 раза превышала содержание  $Nd^{3+}$ . Из рисунка видно, что кривые  $\kappa$  ( $T$ ) обоих кристаллов практически совпадают во всем температурном диапазоне. В связи с этим, а также учитывая близость размеров и масс ионов  $Nd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  и замещаемых ими ионов  $Gd^{3+}$ , можно предположить, что основным фактором, понижающим теплопроводность кристаллов ГСАГ в области максимума, является наличие ионов хрома.

Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на присутствие в кристаллах парамагнитных ионов  $Nd^{3+}$  с недостроенной 4f-оболочкой, на обеих кривых  $\kappa$  ( $T$ ) не наблюдается прогибов, характерных для резонансного рассеяния фононов. Такое поведение теплопроводности может свидетельствовать [8] о том, что ионы  $Nd^{3+}$  в кристаллическом поле ГСАГ не имеют разрешенных внутриконтинуальных электронных переходов с энергией перехода  $\Delta E$  ниже ~ 150 К.

Напротив, для кристалла ГСАГ, в додекаэдрической подрешетке которого 30% ионов  $Cd^{3+}$  замещено близкими по массе и размерам ионами  $Er^{3+}$ , наблюдается искажение кривой  $\kappa$  ( $T$ ), которое, по-видимому, свидетельствует о наличии резонансного рассеяния фононов в области температур 30—100 К. Подобные эффекты наблюдались и в других гранатах, содержащих эрбий [8—10].

В области комнатных температур теплопроводность эрбийсодержащего ГСАГ оказалась существенно выше, чем  $\chi$  кристаллов с меньшим содержанием примесей

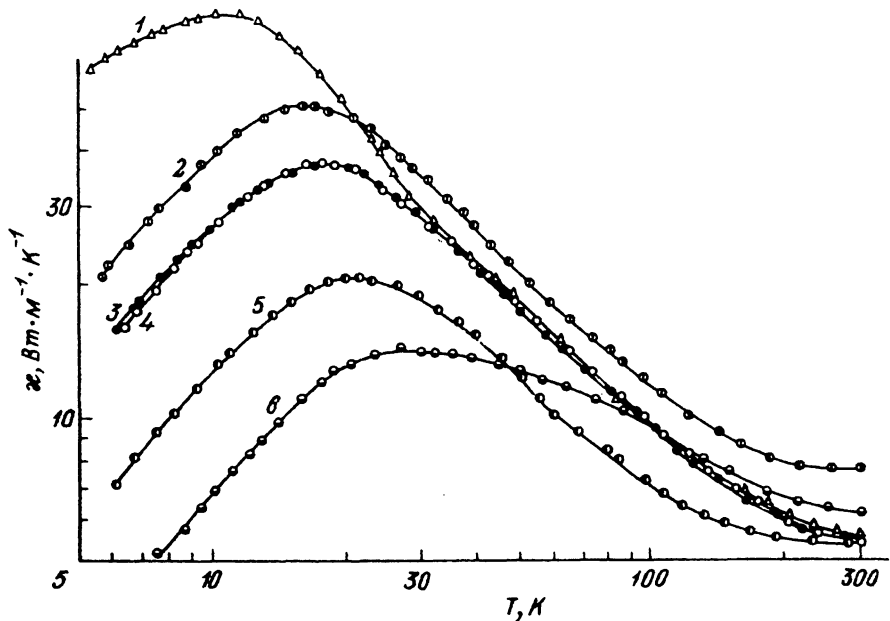
ГСАГ:  $Nd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и ГСАГ:  $Nd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , а также нелегированного ГСАГ (см. рисунок, кривая 1). По-видимому, фактором, компенсирующим в области высоких температур увеличение степени неоднородности решетки вследствие легирования большой концентрацией эрбия, является уменьшение параметра решетки (табл. 1), связанного со средней скоростью распространения фононов и, следовательно, с коэффициентом теплопроводности.

Введение в октаэдрическую подрешетку ГСАГ:  $Cr^{3+}$  примеси ионов  $Mn^{3+}$  привело к резкому уменьшению теплопроводности при температурах ниже комнатной. Малое количество  $Mn^{3+}$ , составляющее (вместе с содержащимися, вероятно, в кристалле  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ ) величину 1 ат.%, не позволяет объяснить такое изменение  $\chi(T)$  простым рассеянием фононов на «дефектах» масс и размером ионов, занимающих эквивалентные кристаллографические позиции. Заметим, что ранее наблюдалось [11] сильное рассеяние фононов в кристалле  $Al_2O_3$  на ионах  $Mn^{3+}$  при низких температурах. Динамический эффект Яна—Теллера [12], проявляющийся в локальном понижении симметрии кристаллического поля вокруг ионов  $Mn^{3+}$ , приводит, по-видимому, и в нашем случае при легировании кристалла ГСАГ марганцем к сильному фононному рассеянию и соответствующему падению теплопроводности.

Особое внимание обращает на себя то обстоятельство, что для двух кристаллов ГСАГ, легированных одинаковыми концентрациями неодима и хрома (кривые 2, 4), имеет место существенное различие абсолютных значений  $\chi$  при комнатной температуре, превышающее 40%, а также заметное различие температурных зависимостей теплопроводности. Как показали проведенные нами спектральные исследования, в одном из этих образцов содержались только трехвалентные ионы хрома, а в другом, кроме  $Cr^{3+}$ , имелась определенная доля ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) ионов  $Cr^{4+}$ . Общее количество хрома в обоих случаях составляло  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Как следует из полученных данных, наличие в кристалле четырехвалентных ионов хрома приводит к тому, что высокотемпературная часть графика  $\chi(T)$  сильно выполаживается и поднимается относительно  $\chi(T)$  образца ГСАГ:  $Nd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и, что более существенно, относительно  $\chi(T)$  номинально чистого кристалла ГСАГ.

Таблица 2  
Теплопроводность ( $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) кристаллов ГСАГ в интервале температур 6—350 К

Кристалл	Температура, К															
	6	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	150	200	250	300	350
ГСАГ	60	81	69	51	38	30	22	18.5	15.5	11.9	9.8	7.4	6.4	5.9	5.6	5.5
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Cr^{3+}$	16	29	37	38	33	29	22.5	18	15	12	9.8	7.2	6.1	5.7	5.6	5.6
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{4+}$	24	40	51	49	42	36	28	22	19	15	12.5	9.3	8.2	7.9	8.0	8.0
ГСАГ: $Nd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ , $Cr^{3+}$	15.5	28	37	38	33	29	23	18.5	16	12	10	7.4	6.3	5.7	5.5	5.4
ГСАГ: $Er^{3+}$ , $Cr^{3+}$	4.3	7.1	11	13.5	14.5	14.5	14	13	12	11	9.8	7.8	6.8	6.5	6.5	6.6
ГСАГ: $Mn^{3+}$ , $Cr^{3+}$	7.3	13.5	18.5	21	20.5	19	15.5	13	10.5	8.5	7.2	5.9	5.6	5.4	5.5	5.8



Температурные зависимости кристаллов ГСАГ, содержащих примеси.

1 — номинально чистый кристалл; 2 —  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ; 3 —  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; 4 —  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; 5 —  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; 6 —  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

Механизм образования четырехвалентных ионов хрома в ГСАГ следующий. В присутствии микроколичеств двухвалентных ионов кальция в процессе роста кристалла в окислительной атмосфере часть ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изменяет степень окисления до  $\text{Cr}^{4+}$  и занимает тетраэдрические позиции, в то время как ионы  $\text{Ca}^{2+}$  входят в додекаэдрическую подрешку. Легирование ионами  $\text{Ca}^{2+}$  в количестве  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводит к возникновению равного количества  $\text{Cr}^{4+}$ . Однако присутствие даже столь небольшого количества  $\text{Cr}^{4+}$  (1—5% от общего содержания ионов хрома) приводит к кардинальному изменению спектроскопических и генерационных свойств лазерных кристаллов редкоземельных скандиевых гранатов [13] и, как показывают результаты настоящей работы, вызывает также существенное изменение коэффициента теплопроводности.

Вид высокотемпературной части графика теплопроводности образца ГСАГ, содержащего четырехвалентные ионы хрома, особенно в сравнении с  $\kappa(T)$  номинально чистого ГСАГ, позволяет предположить наличие нерешеточного вклада в теплоперенос, уточнение природы которого требует дополнительных исследований.

Таким образом, результаты исследования теплопроводности серии лазерных кристаллов ГСАГ, легированных различными примесями, показывают следующее.

1. В области низких температур теплопроводность ГСАГ весьма чувствительна к характеру вводимых в кристалл примесей; малое содержание примеси (порядка 1 ат.%) может быть ответственно за снижение теплопроводности в максимуме в несколько раз;

2. В области высоких температур существенное изменение теплопроводности ГСАГ может быть связано с присутствием в кристалле микроколичеств ионов  $\text{Cr}^{4+}$ , а также с введением больших концентраций редкоземельных ионов (в последнем случае речь идет, строго говоря, о твердых растворах, т. е. о кристаллах, обладающих другой индивидуальностью).

- [1] Zharikov E. V. // *Cryst. Res. Technol.* 1989. V. 24. N 8. P. 745—750.
- [2] Кузьмичева Г. М., Козликин С. Н., Жариков Е. В., Калитин С. П., Осико В. В. // *Журн. неорг. химии.* 1989. Т. 34. № 6. С. 1406—1410.
- [3] Жариков Е. В., Загуменный А. И., Козликин С. Н., Лаврищев С. В., Лутц Г. Б. // *ДАН СССР.* 1989. Т. 308. № 5. С. 1166—1169.
- [4] Lutts G. B., Denisov A. L., Zharikov E. V., Zagumennyi A. I., Kozlikin S. N., Lavrishchev S. V., Samoilova S. A. // *Optical and Quantum Electronics.* 1990. V. 22. P. 269—281.
- [5] Денисов А. Л., Жариков Е. В., Загуменный А. И., Козликин С. Н., Лаврищев С. В., Лутц Г. Б., Самойлова С. А. // *Труды ИОФАН.* 1990. Т. 26. С. 98—106.
- [6] Попов П. А., Антонов А. В., Иванов И. А., Сидоров А. А. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 10. С. 287—290.
- [7] Сирота Н. Н., Попов П. А., Сидоров А. А., Иванов И. А., Антонов А. В. // *Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук.* 1990. № 4. С. 51—55.
- [8] Slack G. A., Oliver D. W. // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4. N 2. P. 592—609.
- [9] Васильев Л. Н., Джаббаров И., Оскотский В. С., Парфеньева Л. С., Попов В. В., Смирнов И. А. // *ФТТ.* 1984. Т. 26. № 9. С. 2710—2715.
- [10] Арутюнян С. Р., Багдасаров Х. С., Додокин А. П., Кеворков А. М. // *Квант. электр.* 1984. Т. 11. С. 1284—1286.
- [11] Guckelsberger K., Challis L. J., de Goer A. M., Slack G. A. // *Proc. Int. Conf. Phon. Scat. in Solids.* 1972. P. 233—237.
- [12] Крупичка С. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов:* Пер. с чеш. М., 1976. 353 с.
- [13] Жариков Е. В., Завазнов А. М., Прохоров А. М., Шкадаревич А. П., Шербаков И. А. // *Квант. электр.* 1986. Т. 16. С. 1552—1554.

Институт общей физики  
РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
30 июля 1991 г.