

УДК 536.2 : 548.5

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ПРОМЕЖУТОЧНОГО СОСТАВА НА РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАНАТОВ

Г. И. Петрунин, В. Г. Попов, М. И. Тимошечкин

Обсуждаются результаты измерений температуропроводности, теплоемкости и теплопроводности 14 монокристаллов алюминиевых и галлиевых гранатов. Оценивается влияние малого количества примеси типа замещения на величину кондуктивной теплопроводности. Отмечается, что в изученных гранатах концентрация примеси порядка $(1 \div 1.5) \cdot 10^{20}$ ионов на см^3 снижает решеточную теплопроводность структуры на 3—10 % и не оказывает заметного влияния на теплоемкость кристалла. Наименьшие значения теплопроводности и температуропроводности зафиксированы для сложн-замещенных гранатов, представляющих собой твердые растворы.

Как известно, в настоящее время монокристаллы искусственных гранатов находят широкое применение в различных областях науки и техники. На этом пути наряду с простыми кристаллами, чистыми или легированными примесями, которые используются в качестве функциональных элементов в оптике, квантовой электронике, идет активный поиск новых сред ОКГ, в том числе и на основе сложных кристаллов изо- и гетеровалентного замещения типа твердых растворов. В связи с этим возникает необходимость изучения влияния химического состава и структурных особенностей кристаллов на их различные физические свойства. Настоящая публикация посвящена обсуждению результатов экспериментального исследования влияния примесей и промежуточного состава на тепловые характеристики галлиевых и алюминиевых гранатов.

Исследуемые кристаллы выращены из расплава в лаборатории материалов электронной техники и оптики ИОФАН СССР по методу Чохральского. Измерение тепловых характеристик выполнено по методике, описанной в [1, 2]. Результаты измерений вместе с краткой характеристикой гранатов даны в таблице.

а) В л и я н и е п р и м е с е й. Согласно современным представлениям физики твердого тела, любые дефекты кристаллической решетки должны снижать теплопроводность, поскольку являются активными рассеивающими центрами для распространения упругих колебаний. К таким дефектам, имеющим химическую природу, относят прежде всего примеси, наличие которых в решетке можно рассматривать как дополнительные локальные флюктуации плотности и упругих модулей. Экспериментальный материал, полученный в настоящей работе и связанный с влиянием малого количества примесей типа замещения на теплофизические характеристики искусственных гранатов, представлен в таблице.

Как следует из таблицы, уменьшение температуропроводности a и теплопроводности λ , вызванное примесью Nd^{3+} в гадолиний-галлиевом (ГГГ), кальций-галлий-германиевом гранатах (КГГГ), а также примесью Er^{3+} и Cr^{3+} в КГГГ и иттрий-галлиевом (ИГГ) соответственно, сравнительно невелико и едва выходит за рамки интервала ошибок, составляя в среднем 3—10 %. Чтобы иметь уверенность в результатах, измерения на этих гранатах (как с примесью, так и без) повторялись при комнатной температуре

Формула	Концентрация примеси, $10^{20}/\text{см}^3$			$\alpha \cdot 10^7$, $\text{м}^2/\text{с}$	C_p , Дж/кг · К	λ , Вт/м · К
	Nd	Er	Cr			
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ИАГ)	—	—	—	(46.0)	(0.59)	(12.47)
	1	—	—	43.9	0.60	11.9
	—	—	—	—	—	13.0
	0.42	—	—	—	—	11.0
	1.4	—	—	—	—	14.0
$\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	—	—	—	34.8	0.43	9.4
$\text{Y}_{2.73}\text{Er}_{0.27}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	—	—	—	34.1	0.58	9.3
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	—	—	—	37.1	0.47	10.0
(ИГГ ¹)	—	—	1	33.7	0.46	9.0
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	—	—	—	27.9	0.38	7.4
(ГГГ)	1	—	—	26.2	0.39	7.2
	—	—	—	26.1	0.38	7.1
	2	—	—	23.9	0.38	6.4
$\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	—	—	—	(25.3)	(0.369)	(6.99)
	1	—	—	24.5	0.369	6.75
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	—	—	Следы	39.1	0.58	10.9
(КГГГ)	—	1.5	—	36.8	0.57	10.2
	1.5	—	—	38.0	0.58	10.6
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	—	—	0.4	18.5	0.55	4.9
$\text{Gd}_{(3-x)}\text{Ga}_{(5-y)}\text{O}_{12} \langle \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zr} \rangle$	—	—	—	17.5	0.39	4.5

неоднократно, и в таблице приведены средние значения тепловых характеристик.

Такое относительно слабое влияние примесей можно объяснить следующим образом. Прежде всего концентрация примесей очень незначительна. Так, в ГГГ, легированном Nd^{3+} , она составляет $1 \cdot 10^{20}$ ионов на см^3 , т. е. приблизительно один ион на 1000 узлов кристаллической решетки, а, согласно выводам работы [3], эффект малой примеси линейным образом связан с содержанием примесных атомов. Отношение теплопроводностей чистого и примесного кристаллов может быть записано в виде

$$\lambda_0/\lambda = 1 + (N/N_0) n \bar{l}_0/b, \quad (1)$$

где N_0 , N — общее число атомов и число атомов примеси; b — постоянная решетки для простых веществ или среднее междуатомное расстояние для многоатомных соединений; \bar{l}_0 — средняя длина свободного пробега фононов в кристалле без примеси; n — некий коэффициент, описывающий искажение структуры. Поскольку катионы Nd^{3+} и Er^{3+} , замещающие Gd^{3+} и Yb^{3+} в додекаэдрах, и по массе, и по размеру, и по силе связи с кислородом ненамного отличаются от последних и вызывают слабое локальное искажение в пределах элементарной ячейки, то, согласно [3, 4], n в (1) должно быть близко к 1. Если учесть, что \bar{l}_0 для рассматриваемых гранатов, оцененная из данных по температуропроводности и средней скорости звука при комнатной температуре, имеет порядок 13–30 Å и не более чем на порядок превосходит междуатомное расстояние ~ 3 Å, то становится понятным отсутствие значительного эффекта. То же самое можно сказать и о Cr^{3+} , замещающем Ga^{3+} в КГГГ и ИГГ.

В таблице на основании изложенного приведены в круглых скобках прогнозируемые нами значения тепловых характеристик для чистых $\text{Yb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Там же для сравнения приведены результаты измерения тепловых характеристик ГГГ, опубликованные в [5]. Кстати, это единственная известная нам работа, в которой осуществлено прямое измерение температуропроводности синтетических гранатов ИАГ, ГГГ, ГСГГ. Обращает на себя внимание тот факт, что, по данным этой работы, теплопроводность ГГГ, содержащего одновременно с примесью Nd^{3+} приблизи-

тельно такое же количество катионов хрома, по величине не отличается от λ чистого кристалла и даже немного выше, что соответствует отрицательному n в формуле (1). Аналогичный результат получен в [5] и для ГСГГ. Можно было бы объяснить это тем, что в дефектном кристалле (имеющем вакансии) небольшая примесь «залечивает» эти дефекты, занимая вакансии, в результате чего теплопроводность повышается. Возможность такого явления отмечена в [3]. Однако в данном случае подобное объяснение малоприемлемо, поскольку введение в этот же кристалл только примеси Nd^{3+} не повышает, а понижает a и λ более чем на 10 %. Правда, Nd^{3+} входит в додекаэдр, а Cr^{3+} в октаэдр, и, возможно, все дело в этом, т. е. в преобладании вакансионных дефектов октаэдрического окружения, которые и залечивает Cr^{3+} . Если это действительно так, то этим эффектом можно было бы объяснить и относительно большую разницу ($\sim 10\%$) полученных нами значений температуропроводности КГГГ со следами Cr^{3+} и примесью Er^{3+} соответственно. Однако эта разница может быть объяснена и с других позиций. Введение в решетку тяжелого и крупного Er^{3+} (ионный радиус $r_0 = 0.89 \text{ \AA}$) существенно сильнее искажает ее, чем введение близкого к Ga^{3+} по размерам и массе катиона Cr^{3+} ($r_0 = 0.63 \text{ \AA}$). Кроме того, оба КГГГ отличаются и процентным содержанием примеси (атомов эрбия в гранате на порядок больше, чем хрома). Это объяснение кажется нам предпочтительным еще и потому, что для ИГГ никакой инверсии поведения тепловых свойств не обнаружено. Так или иначе, вопрос о влиянии на теплопроводность гранатов малой примеси хрома остается, на наш взгляд, открытым и требует дальнейшего тщательного изучения, тем более что известны и другие случаи повышения теплопроводности примесного кристалла. Такой результат зафиксирован, например, в [6] для ИАГ, содержащего $1.4 \cdot 10^{20}$ ионов Nd^{3+} на $см^3$, хотя там же для концентрации $0.42 \cdot 10^{20}$ ионов Nd^{3+} на $см^3$ получено более низкое по сравнению с чистым ИАГ значение теплопроводности (см. таблицу).

в) В л и я н и е п р о м е ж у т о ч н о г о с о с т а в а. Рассмотренные гранаты, с точки зрения состава (количество различных катионов, их валентность и размещение в интерстициях), относятся к наиболее простым.

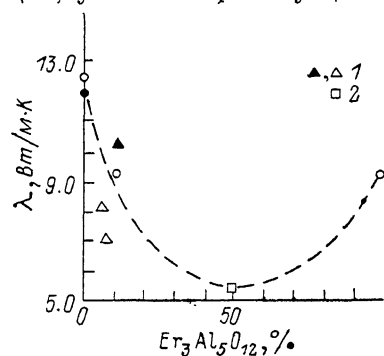
Однако искусственно можно создать и другое более сложное заполнение, когда в одной и той же координационной позиции будут находиться два или более различных катиона как по химизму, так и по валентности. Это случай промежуточного состава, т. е. твердых растворов изовалентного и гетеровалентного замещения.

В свое время А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе, обсуждая влияние примесей на теплопроводность полупроводников и полупроводниковых сплавов, задались целью исследовать это влияние в широком интервале концентраций и наиболее подходящими для этого посчитали твердые растворы изоморфных веществ [4]. Они продемонстрировали также применимость формулы (1) на примере системы растворов $PbSe$ и $PbTe$ вплоть до концентраций 30—35 %, т. е. обосновали в какой-то степени свой подход к рассмотрению тенденции изменения λ твердых растворов в зависимости от концентрации как влияние примесей. Они отметили также, что для половины изученных растворов теплопроводность при промежуточном составе практически достигала возможного минимума, т. е. средняя длина свободного пробега фононов приближалась к междоатомным расстояниям и вещество становилось в этом отношении как бы аморфным.

Среди измеренных нами гранатов к такому типу твердых растворов изовалентного замещения относится гранат $(YEr)_3Al_5O_{12}$. На рисунке нанесены полученные значения λ этого образца, крайних членов изоморфного ряда, участвующих в растворе, а также значения для нескольких концентраций твердых растворов системы $Y_3Al_5O_{12} - Er_3Al_5O_{12}$, заимствованные из литературных источников [7—9]. Как следует из этой таблицы и рисунка, замещение 10 % Y^{3+} катионами Er^{3+} приводит к снижению теплопроводности кристалла более чем на 20 %. Оценка по формуле (1) при условии, что $n=1$, $b=3 \text{ \AA}$ и $l_0=29 \text{ \AA}$, дает несколько другой, но тем

не менее близкий процент снижения λ (10—15 %). (Значение средней скорости звука \bar{v} , необходимое для расчета l_0 из выражения $a=1/3 \bar{v}l$, взято в [10]). Дальнейшее увеличение содержания эрбиевой компоненты до 50 %, согласно данным работы [9], уменьшает l раствора в два раза по сравнению с λ чистых компонент и приводит к значению ~ 5.5 Вт/м. К. Оценка l для этого состава дает величину ~ 13 Å, и хотя она близка к постоянной решетки гранатов (~ 12 Å), но все же больше минимально возможной l , которая для сложных многоатомных соединений должна определяться, по-видимому, расстоянием между соседними атомами [4, 11]. Аналогичное явление минимума теплопроводности твердого раствора при промежуточном составе отмечал и Ногai [12] для природных минералов (оливинов и плагиоклазов).

Примером гетеровалентного замещения является измеренный нами сложный гранат $\text{Ca}_3(\text{Nb}, \text{Ga})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$. Пятивалентный катион Nb^{5+} более тяжелый по сравнению с Ga^{3+} , с которым он делит октаэдрические позиции, усиливает флюктуации плотности и упругих констант в структуре, что в свою очередь должно привести к увеличению рассеивающих центров и уменьшению средней длины свободного пробега фононов. Низкое экспериментальное значение температуропроводности и теплопроводности этого граната подтверждает высказанное предположение.



Зависимость теплопроводности твердого раствора структуры граната $(\text{YEr})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ от концентрации компонент.

1 — [9], 2 — [9].

Наиболее низким значением a и λ отличается гранат $\text{Gd}_{2.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.25}\text{Zr}_{0.65}\text{Ga}_{4.1}\text{O}_{12}$, представляющий собой твердый раствор сложного гетеровалентного замещения. Катионы кальция в додекаэдре, сильно отличающиеся по массе и валентности от Gd^{3+} плюс Zr^{4+} и Mg^{2+} в октаэдре с Ga^{3+} , существенным образом увеличивают как плотность флюктуаций масс в решетке, так и упругих констант, что и прослеживается в величине температуропроводности. Можно попытаться оценить уменьшение теплопроводности ГТГ, растворившего в себе Ca^{2+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} , по формуле (1), взяв в качестве N суммарное число растворенных катионов и положив $b=3$ Å. Приняв для примесей типа замещения $n=1$, будем иметь $\lambda_0/\lambda=1+(1.3/20)(21/3)\approx 1.5$. Подставляя сюда $\lambda_0=7.44$ Вт/м. К, получим для λ значение 4.95 Вт/м. К, удивительно близкое к экспериментально полученному.

Заканчивая рассмотрение, можно отметить следующее. Малые примеси типа замещения в основном снижают теплопроводность и температуропроводность синтетических гранатов. Эффект их зависит от величины теплопроводности кристалла растворителя и, по-видимому, линейным образом связан с концентрацией примесных атомов. В изученных гранатах малая концентрация примеси порядка $(1\div 1.5)\cdot 10^{20}$ ионов на см^3 снижает решеточную теплопроводность гранатов на 3—10 % и не оказывает заметного влияния на теплоемкость кристалла. Наименьшие значения λ и a зафиксированы для сложнзамещенных гранатов, представляющих собой твердые растворы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Петрунин Г. И., Юрчак Р. П. // Вестник МГУ, физ., астрон. 1971. Т. 12. №. 5. М. 613—614.
 [2] Попов В. Г., Петрунин Г. И., Нестеров А. Г. // Деп. в ВИНТИ № 4744-81. С., 1981. 29 с.

- [3] Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. // ДАН СССР, сер. физ. 1954. Т. 98. № 5. С. 757—759.
- [4] Иоффе А. В., Иоффе А. Ф. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1956. Т. 20. № 1. С. 65—75.
- [5] Krupke W. F., Shinn M. D., Marion J. E., Caird J. A., Stokowski S. E. // J. Opt. Soc. Am. B. 1986. V. 3. N 1. P. 102—114.
- [6] Klein P. H., Croft W. J. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 4. P. 1603—1607.
- [7] Oskotsky V. S., Parfenjeva L. S., Smirnov I. A. // Proc. Inter. conf. phonon scattering solids. Paris, 1972. P. 254—259.
- [8] Васильев Л. Н., Джаббаров И., Оскотский В. С., Парфеньева Л. С., Попов В. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 2710—2715.
- [9] Арутюнян С. Р., Багдасаров Х. С., Додокин А. П., Кеворков А. М. // Квант. электр. 1984. Т. 11. С. 1284—1286.
- [10] Kitaeva V. F., Zharikov E. V., Chistyj J. K. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 92. P. 475—488.
- [11] Петрунин Г. И., Попов В. Г. // Изв. АН СССР, сер. физика Земли. 1983. № 6. С. 87—92.
- [12] Horai K. // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. N 5. P. 1278—1308.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
1 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
13 февраля 1989 г.