

06

## Температурные измерения теплопроводности кристаллов $\text{ScBO}_3$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$

© А.И. Загуменный<sup>1</sup>, Ю.Д. Заварцев<sup>1</sup>, П.А. Попов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

E-mail: zagumen@lsk.gpi.ru

Поступило в Редакцию 26 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2026 г.

Принято к публикации 27 апреля 2026 г.

Кристаллы  $\text{ScBO}_3$  и  $\text{Yb}:\text{ScBO}_3$  высокого оптического качества выращены методом Чохральского. Теплопроводность кристалла 5 at.%  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  измерена методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К. При измерениях распространения тепловой энергии вдоль кристаллографической оси  $c$  номинально чистого кристалла  $\text{ScBO}_3$  теплопроводность увеличивается от 23 до 675 W/(m·K) при снижении температуры от комнатной до  $T = 50$  К.

**Ключевые слова:** теплопроводность, лазерный кристалл, метод Чохральского.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.15.63393.20613

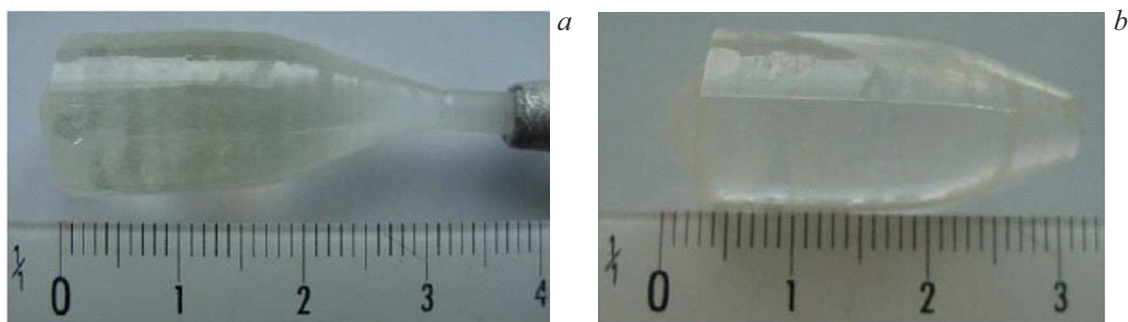
Теплопроводность является важнейшим параметром для кристаллов в коммерческих лазерах с высокой средней мощностью излучения. Теплопроводность определяет эффективность отвода тепла из центральной части активного элемента, где сфокусировано излучение полупроводниковой накачки. Ранее нами проведены исследования лазеров и измерена теплопроводность лазерных кристаллов редкоземельных скандий-алюминиевых и скандий-галлиевых гранатов, ванадатов на основе матриц  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$  и их твердых растворов [1]. Из-за многообразия определяющих факторов теория не позволяет точно рассчитывать теплопроводность оксидных кристаллов. Поэтому необходимы экспериментальные измерения для новых лазерных кристаллов с различными концентрациями редкоземельного активного иона. Замена в кристаллической структуре более тяжелых редкоземельных ионов ( $R^{3+}$ ) на ион  $\text{Sc}^{3+}$  может приводить к повышению теплопроводности. Широко применяемые в технике лазерные матрицы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{YVO}_4$  содержат тяжелые ионы иттрия массой 89 a.m.u. (1 a.m.u. =  $1.66 \cdot 10^{-27}$  kg) (по сравнению с в 2 раза более легким скандием массой 45 a.m.u.). Методом Чохральского из расплава  $\text{ScVO}_4$  нам не удалось вырастить монокристалл, так как образуется керамический слиток в атмосфере 2 vol.%  $\text{O}_2$  + 98 vol.%  $\text{N}_2$  и растет поликристаллический слиток в атмосфере 15 vol.%  $\text{O}_2$  + 85 vol.%  $\text{N}_2$ . В качестве лазерных кристаллов представляют интерес химические вещества на основе скандия ( $\text{Sc}^{3+}$ ) и бора массой 9 a.m.u вместо редкоземельных гранатов, содержащих ионы алюминия (27 a.m.u.) и галлия (70 a.m.u.)

Синтез  $\text{ScBO}_3$  осуществляется посредством прямой реакции стехиометрических количеств оксидов скандия и бора. Для обеспечения полноты взаимодействия проводится несколько циклов размола и обжига при

температурах 1200–1400 °C. Соединение  $\text{ScBO}_3$  плавится конгруэнтно (без разложения) при температуре 1610 °C. Из расплава были выращены монокристаллы со структурой типа кальцита ( $a = b = 0.4759$  nm и  $c = 1.5321$  nm) и показателями преломления  $\text{ScBO}_3$   $n_g = 1.872$ ,  $n_p = 1.780$  [2]. В зависимости от выбранного направления величина показателей преломления световых волн в кристалле  $\text{ScBO}_3$  описывается поверхностью эллипсоида вращения, в котором полуось  $n_g$  расположена вдоль оси  $c$ , а  $n_p$  — перпендикулярно оси  $c$ .

На длине волны 1022 nm непрерывная и модулированная ( $Q$ -switched) лазерная генерация с выходной эффективностью 48.97 % реализована при непрерывной полупроводниковой диодной накачке 965 nm кристалла  $\text{Yb}:\text{ScBO}_3$  [3]. В публикации сделан вывод о большом потенциале среды для лазеров с высокой импульсной энергией.

Спектроскопические и лазерные исследования монокристалла 10 %  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  показали потенциал этой лазерной среды для компактных импульсных лазерных систем с высокой выходной мощностью излучения [4]. Выращивание кристалла осуществлялось методом Чохральского из расплава с исходной загрузкой материала  $\text{Yb}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{BO}_3$ , в которую дополнительно добавлено по весу 3 %  $\text{H}_3\text{BO}_3$  для компенсации испарения  $\text{B}_2\text{O}_3$  во время роста кристалла. Однако кристалл  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  содержал множество включений, которые приводили к низкому оптическому качеству лазерной среды, что в свою очередь снижало эффективность преобразования накачки в излучение лазера до 9 % в непрерывном и до 39.8 % в импульсном режиме. В данной работе в диапазоне температур 303–774 К на кристалле 10 %  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  измерены коэффициент линейного расширения, удельная теплоемкость и коэффициент температуропроводности, на основе которого



**Рис. 1.** *a* — кристалл 0.5 at.%  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$ , рост при 0.3 vol.%  $\text{O}_2$ ; *b* — кристалл 5 at.%  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$ , рост в атмосфере 98.5 vol.% Ar + 1.5 vol.%  $\text{O}_2$ .

была рассчитана теплопроводность. Для температуры 303 К теплопроводность составила  $3.61 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  вдоль *a*-оси и  $2.98 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  вдоль *c*-оси. Столь низкая теплопроводность характерна для стеклообразных материалов и, по-видимому, связана со множеством мельчайших стеклообразных включений в выращенном кристалле  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$ .

Целью настоящей работы является проведение измерения теплопроводности лазерной среды  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  с высоким качеством кристаллического вещества без различного рода дефектов типа микроскопических включений стеклообразных соединений бора, сверхстехиометрических ионов или их вакансий.

Процесс кристаллизации  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  осуществляется в системе, включающей газообразную, жидкую и твердую фазы. Для достижения высокого оптического качества кристалла необходимо учитывать влияние температуры на интенсивность перемешивания расплава в тигле, давления кислорода в газовой атмосфере, концентрации химических компонентов в жидкой и твердой фазах.

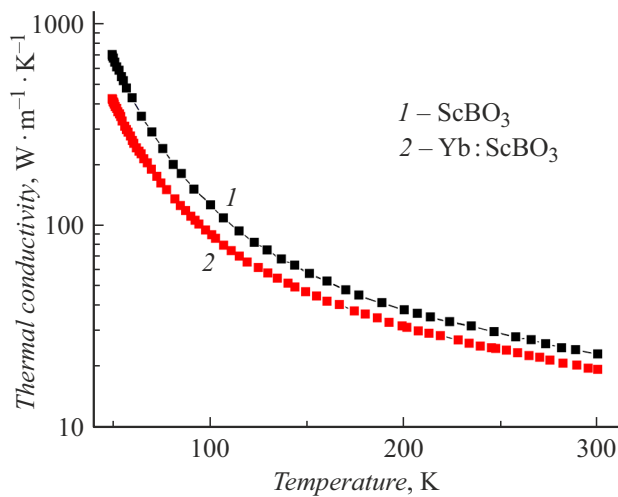
В качестве исходных материалов для приготовления шихты использовались высокочистые  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Перед взвешиванием исходный оксид скандия помещался в платиновый стакан и прокаливался для удаления воды в электропечи на воздухе при  $t = 1200^\circ\text{C}$  в течение 8–10 h. Оксид бора отжигался в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 8–10 h. Компоненты шихты взвешивались на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0.01 \text{ g}$ , помещались в тефлоновый стакан и тщательно перемешивались. Для приготовления шихты были взвешены отдельные компоненты: 1)  $\text{ScBO}_3$  (65.72 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  + 33.17 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ ); 2) 0.5 at.%  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  (67.72 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  + 0.94 g  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  + 33.34 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ ); 3) 5 at.%  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  (59.46 g  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  + 8.94 g  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  + 31.60 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). После перемешивания шихта прессовалась в таблетки, которые спекались в платиновых стаканах при  $t = 900^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 10 h в муфельной печи. Приготовленные кусочки шихты наплавлялись в иридиевый тигель на воздухе, затем расплав кристаллизовался на воздухе. Для предотвращения взаимодействия кислорода с иридием и образования  $\text{IrO}_2$  охлаждение тигля с за-

твердевшим боратом скандия происходило в атмосфере 100 % аргона при температуре ниже  $1500^\circ\text{C}$ . Тигель с синтезированным  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  устанавливали в разработанном и подробно описанном тепловом узле для выращивания редкоземельных боратов [5]. Конструкция узла обеспечивает преодоление факторов, препятствующих получению качественных монокристаллов. Высокая вязкость расплава, склонность к расслаиванию и стеклованию требуют его интенсивного перемешивания. Последнее достигается путем увеличения радиальных температурных градиентов в расплаве ( $6.0\text{--}7.2^\circ\text{C}/\text{cm}$ ), но это приводит к его перегреву и увеличению концентрации паров  $\text{B}_2\text{O}_3$  над расплавом. Конденсация  $\text{B}_2\text{O}_3$  на поверхности растущего кристалла крайне нежелательна, так как жидкий  $\text{B}_2\text{O}_3$  стекает в высокотемпературную область и растворяет растущий кристалл. Элементы теплового узла выполняют функцию инжекторного насоса, удаляющего пары  $\text{B}_2\text{O}_3$  непосредственно от растущего кристалла за счет конвективного потока газа вокруг перегретого тигля [5].

Кристаллы  $\text{ScBO}_3$  (рис. 1) выращивали методом Чохральского на промышленной установке „Кристалл-3“ из иридиевого тигля диаметром 34 mm в оптимальной атмосфере 98.5 vol.% Ar + 1.5 vol.%  $\text{O}_2$ . Скорость вытягивания кристаллов составляла 2–3 mm/h. Скорость вращения затравки 8–10 rpm.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 K была измерена „классическим“ абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [6]. Образцы для измерений представляли собой прямоугольные параллелепипеды размером  $3.2 \times 3.1 \times 20 \text{ mm}$  высокого оптического качества, и поэтому в образцах не происходило видимого глазом рассеяния света при прохождении зеленого (532 nm) лазерного луча. Длинная ось образцов, вдоль которой при измерениях распространялась тепловая энергия, совпадала с направлением роста монокристаллов — кристаллографической осью *c*.

Расчетная величина погрешности измерений теплопроводности с учетом неточности измерения геометрических параметров, температуры и ее перепада 0.5 K вдоль образца находилась в пределах  $\pm 3\%$ . Для от-



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности кристаллов.

сечения теплообмена излучением использовался радиационный экран, включающийся при температурах выше  $T = 100$  К. Определенная в интервале температур 50–300 К теплопроводность керамики AlN отличается не более чем на 4% от соответствующих данных, полученных на установке фирмы NETZSCH. С учетом всех обстоятельств погрешность определения величины теплопроводности считаем ограниченной рамками  $\pm 5\%$ .

Измеренная теплопроводность оказалась очень высокой (рис. 2). При  $T = 50$  К ее значения для номинально чистого и легированного 5 at.%  $\text{Yb}^{3+}$  образцов составили 675 и 410  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , а при  $T = 300$  К — 23 и 19.3  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  соответственно. Сильная температурная зависимость, высокие значения низкотемпературной теплопроводности, а также отсутствие признаков приближения к низкотемпературному максимуму  $k(T)$  свидетельствуют о достаточно высоком качестве структуры исследованных монокристаллов, отсутствии в них значительного количества дефектов типа стеклообразных включений, сверхстехиометрических ионов, неконтролируемых примесей, кислородных вакансий и др.

Таким образом, лазерные кристаллы  $\text{Yb}^{3+}:\text{ScBO}_3$  выращены с оптимальными параметрами процесса роста. Для кристалла с концентрацией ионов иттербия 5 at.% при комнатной температуре ( $T = 300$  К) теплопроводность достигает 19.3  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  и превышает теплопроводность широко применяемых в промышленности лазерных кристаллов  $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (11.1  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) и  $\text{Nd}:\text{YVO}_4$  (13.0  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) [1]. Кристаллы  $\text{ScBO}_3$  имеют кристаллическую структуру с важной особенностью, заключающейся в том, что все ионы Sc окружены  $\text{BO}_3$ -треугольниками, т.е. нет прямого взаимодействия через кислород соседних ионов Sc–Sc, и за счет этого не наблюдается концентрационного тушения люминесценции редкоземельных ионов. Отсутствие концентрационного тушения важно для применения в мощных

дисковых лазерах с диодной накачкой, где требуется высокая концентрация редкоземельных ионов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.И. Загуменный, П.А. Попов, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой, И.А. Щербаков, *Квантовая электроника*, **38** (3), 227 (2008). [A.I. Zagumennyi, P.A. Popov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi, I.A. Shcherbakov, *Quantum Electron.*, **38** (3), 227 (2008). DOI: 10.1070/QE2008v038n03ABEH013699].
- [2] К.И. Портной, Н.И. Тимофеева, *Кислородные соединения редкоземельных элементов* (Металлургия, М., 1986), с. 118–123.
- [3] X. Li, D. Lu, H. Yu, H. Zhang, *Opt. Lett.*, **47**, 5877 (2022). DOI: 10.1364/OME.5.001822
- [4] D. Lu, X. Li, H. Yu, H. Zhang, J. Wang, *Appl. Sci.*, **11** (22), 10879 (2021). DOI: 10.3390/app112210879
- [5] С.А. Кутовой, *Выращивание и лазерные свойства монокристаллов лантан-скандиевого бора с редкоземельными активаторами*, канд. дис. (М., 1998).
- [6] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kul'chenkov, A.V. Anishchenko, I.Sh. Avetisov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov, *Ionics*, **23** (1), 233 (2017). DOI: 10.1007/s11581-016-1802-2