

УДК (536+534) : 548

© 1992

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ, УПРУГИЕ КОНСТАНТЫ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ

*Н. Н. Сирота, П. А. Попов, А. А. Сидоров, В. И. Кутуков,  
Н. В. Мусеев, Г. В. Егоров, В. И. Стрелов, В. А. Пугачев*

В интервале температур от гелиевых до комнатных экспериментально определены температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости, параметра кристаллической решетки монокристаллов гадолиний-галлиевых гранатов, легированных Y, Nd и совместно Nd, Ce, Cr. Их упругие свойства изучены в области 60—300 К. Показано, что теплопроводность гранатов чувствительна к малым примесям при низких температурах и слабо зависит от них при комнатной температуре. Рассчитаны средние длины свободного пробега фононов.

Использование легированных гадолиний-галлиевых гранатов (ГГГ) в качестве лазерных активных элементов и подложек требует знания их тепловых и упругих свойств. Целью настоящей работы явилось исследование температур-

### Сведения об образцах

Краткое обозначение	Состав кристалла	Параметр решетки $a$ , Å при $T = 300$ К
ГГГ : Nd	$Gd_{2.896}Nd_{0.125}Ga_{4.979}O_{12}$	12.38383
ГГГ : Nd, Ce, Cr	$Gd_{2.904}Nd_{0.125}Ga_{4.967}Ce_{0.0017}Cr_{0.0053}O_{12}$	12.38293
ИГГГ	$Y_{0.19}Gd_{2.81}Ga_5O_{12}$	12.37797

ных зависимостей теплопроводности  $\kappa$ , теплоемкости  $C_p$ , упругих модулей  $c_{ij}$  и параметров кристаллической решетки  $a$  выращенных методом Чохральского монокристаллов ГГГ с добавками иттрия, неодима, церия и хрома. Составы и характеристики исследованных образцов приведены в таблице.

### 1. Техника эксперимента

Температурные зависимости теплопроводности определяли методом стационарного теплового потока. Образцы имели форму призм размером  $4 \times 4 \times 40$  мм. Установка и принятая методика измерений аналогичны описанным в [1]. Погрешность определения теплопроводности во всем исследованном интервале температур 6—300 К не превышала 5 % по отношению к измеряемой величине.

Температурные зависимости межплоскостных расстояний и коэффициента линейного расширения определялись рентгенографически. Съемки рентгенограмм производились на аппарате ДРОН-3 в специально сконструированной

низкотемпературной камере в  $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучении с никелевым фильтром. Вырезанные из були образцы размером  $12 \times 12 \times 1$  мм имели плоскости среза, совпадающие с кристаллографической плоскостью (110). Съемки производились через каждые 2—4 К в интервале 4.2—120 К и через 6 К в интервале 120—300 К. Конструкция криостата и методика измерений были описаны ранее [2]. Точность определения межплоскостного расстояния составляла  $3 \cdot 10^{-5}$  Å.

Измерения скорости распространения ультразвука осуществлялись фазоимпульсным методом на частоте 20 МГц и производились ступенчато через 2—10 К. Образцы для ультразвуковых измерений имели форму призм размером  $13 \times 13 \times 15$  мм. Выводились параллельные плоскости (110). На одну из этих

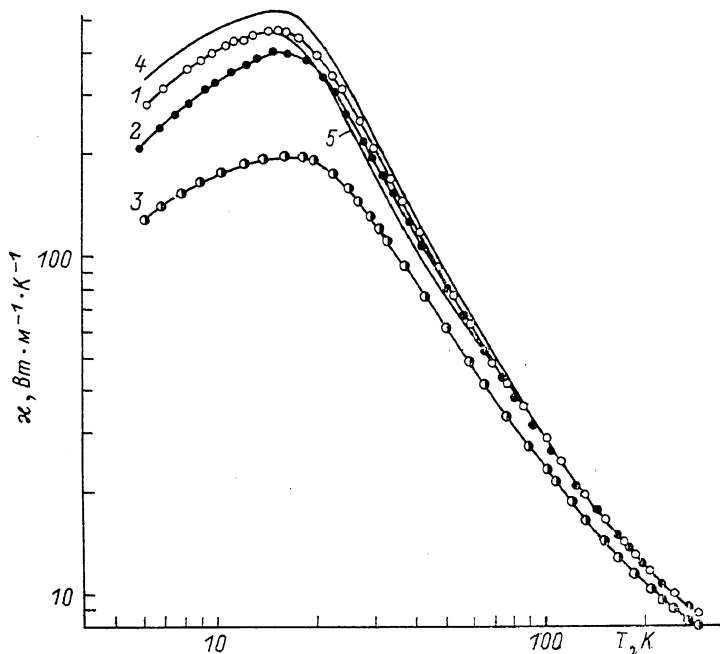


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности гранатов в интервале 6—300 К. 1 — ГГГ: Nd; 2 — ГГГ: Nd, Ce, Cr; 3 — ИГГГ; 4 — ГГГ [1]; 5 — ГГГ: Nd [1].

плоскостей наклеивались три пьезодатчика, изготовленные из ниобата лития, для измерения скоростей распространения продольной  $v_l$  и двух поперечных ультразвуковых волн  $v_{t1}$  и  $v_{t2}$ . Методика измерений и описание измерительной ячейки приведены в [3]. Погрешность в определении скоростей распространения УЗ волн не превышала 0.02 %.

Теплоемкость гранатов в интервале 5—300 К определялась абсолютным методом в адиабатическом низкотемпературном калориметре типа Нернста—Стрелкова. Конструкция калориметра и принятая методика измерений описаны в [4]. Измерения в интервале 5—100 К производились через 1—2 К, в интервале 100—300 К — через 5—10 К. Погрешность измерений изменялась от 2.5 до 1 % при температурах до 50 К и в области 50—300 К не превышала 1—0.6 %.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплопроводности исследуемых гранатов, на которых указаны экспериментальные точки. Видно, что теплопроводность ГГГ, легированного 2.5 ат. % неодима, в максимуме ( $\sim 15$  К)

на  $\sim 20\%$  ниже соответствующего значения для номинально чистого, но имеющего малое отклонение от стехиометрии  $x=0.035$  ф. е., ГГГ, исследованного ранее [1]. Обращает на себя внимание тот факт, что кривая  $\alpha(T)$  для ГГГ: 2.5 ат. % Nd в области 15–60 К проходит заметно выше  $\alpha(T)$  для ГГГ: 1 ат. % Nd [1].

Несмотря на малость количества ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , введенных помимо  $\text{Nd}^{3+}$  в один из образцов ГГГ (см. таблицу), для этого кристалла наблюдается значительное снижение теплопроводности в области максимума относительно ГГГ: Nd.

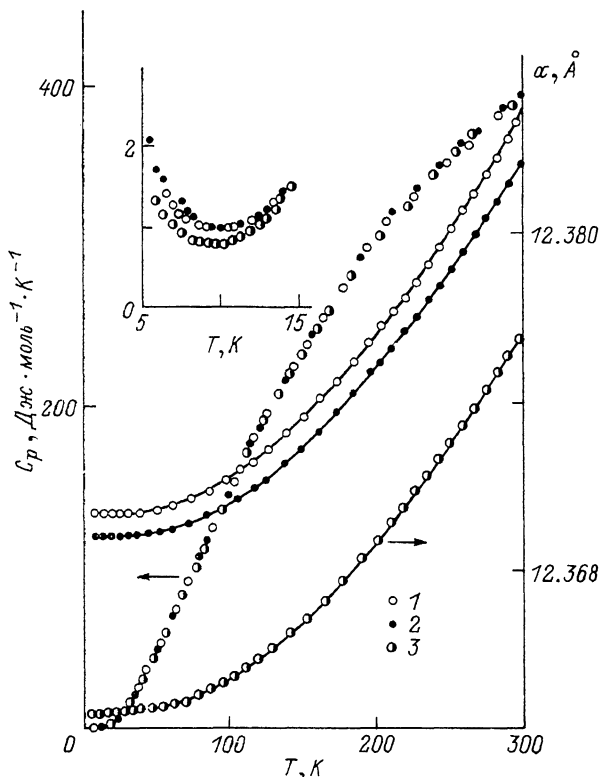


Рис. 2. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки и теплоемкости гранатов в интервале 4.2–300 К.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

При повышении температуры до  $\sim 100$  К кривые  $\alpha(T)$  рассмотренных образцов сближаются и при более высоких температурах практически совпадают: значения  $\alpha(300\text{ К})$  для кристаллов ГГГ: Nd и ГГГ: Nd, Ce, Cr составили 8.8 и 8.7  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  соответственно.

Для кристалла ИГГГ, в котором более 6 % ионов  $\text{Gd}^{3+}$  замещено имеющими меньшие радиус и массу  $\text{Y}^{3+}$ , наблюдается значительное снижение теплопроводности во всем исследованном интервале температур. При  $T=300\text{ К}$  значение  $\alpha$  для ИГГГ составило 8.0  $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

На рис. 2 приведены кривые изменения параметров решетки и теплоемкости  $C_p$  исследуемых гранатов. На кривых указаны экспериментальные точки. Видно, что в интервале 15–300 К кривые теплоемкости исследуемых кристаллов практически совпадают. Характер изменения параметра решетки у всех образцов практически одинаков, и соответственно температурные зависимости коэффициентов линейного расширения также близки.

В области температур ниже 15 К наблюдается подъем теплоемкости, связанный с присутствием гадолиния и подробно изученный в работе [6].

На рис. 3 приведены температурные зависимости упругих модулей  $c_{ij}$  исследуемых образцов. Из этого рисунка следует, что введенные примеси оказали заметное влияние на упругие свойства граната.

Решеточная теплопроводность диэлектриков и широкозонных полупроводников, к числу которых относятся исследуемые гранаты, согласно общепринятому кинетическому соотношению Дебая, пропорциональна произведению средней скорости распространения ультразвуковых волн  $v$ , объемной решеточной теплоемкости  $C_v/V$  и средней длины свободного пробега фононов  $l$

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_v}{V} v l.$$

Полученные в настоящей работе данные позволяют количественно оценить величины средней длины свободного пробега фононов при различных температурах. Как следует из рассчитанных температурных зависимостей  $l(T)$ , зна-

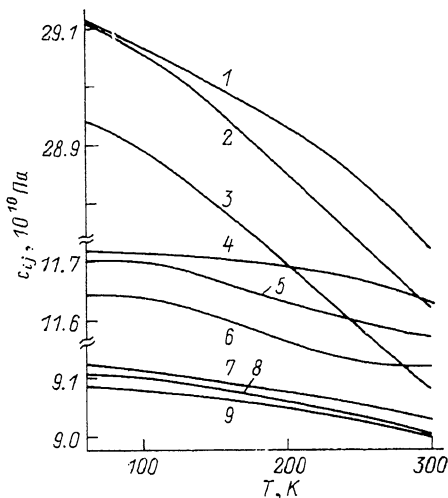


Рис. 3. Температурные зависимости упругих модулей  $c_{ij}$  гранатов в интервале 60—300 К:  $c_{11}$  для ГГГ: Nd (1), ГГГ: Nd, Ce, Cr (2) и ИГГГ (3);  $c_{12}$  для ГГГ: Nd (4), ГГГ: Nd, Ce, Cr (5) и ИГГГ (6);  $c_{44}$  для ГГГ: Nd, Ce, Cr (7), ГГГ: Nd (8) и ИГГГ (9).

чения  $l$  изменяются от  $1.9 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-4}$  и  $8.8 \cdot 10^{-5}$  м при  $T=6$  К до  $2.1 \cdot 10^{-9}$ ,  $2.1 \cdot 10^{-9}$  и  $1.9 \cdot 10^{-9}$  м при  $T=300$  К для образцов ГГГ: Nd, ГГГ: Nd, Ce, Cr и ИГГГ соответственно. В промежуточной области температур средняя длина свободного пробега фононов снижается с повышением температуры по закону, близкому к экспоненциальному, и заметно зависит от содержания примесей. При самых низких температурах и при температурах, близких к комнатной, степень температурной зависимости  $l(T)$  несколько ниже, чем в остальном температурном интервале. Наименьшее значение средней длины свободного пробега фононов при всех температурах имеет место у ИГГГ, являющегося по существу твердым раствором иттрий- и гадолиний-галлиевого гранатов.

Выполненные в настоящей работе комплексные измерения упругих и термических констант кристаллов позволяют определить температурную зависимость коэффициента Грюнайзена

$$\gamma = \frac{V\alpha}{C_p} (c_{11} + 2c_{12}),$$

непосредственно характеризующего ангармонизм колебаний ионов в кристаллической решетке, фактически обуславливающей теплопроводность. Однако различия в полученных величинах  $\gamma$  в интервале 60—300 К составили менее 5%. В рассматриваемом случае малые изменения степени ангармоничности не оказывают существенного влияния на различие теплопроводности исследованных гранатов. Решающее влияние оказывают добавки к гадолиний-галлиевым гранатам неодима, церия, хрома и особенно образование твердого раствора в случае иттрий-гадолиний-галлиевого граната.

Итак, экспериментально определены представляющие самостоятельный интерес температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости, коэффициента

линейного расширения и упругих модулей трех монокристаллических гадолиний-галлиевых гранатов, легированных иттрием, неодимом и совместно неодимом, церием и хромом.

Малые количества примеси ( $\sim 2.5$  ат. %) практически не изменяют перечисленных параметров кристалла при комнатной температуре. При низких температурах имеет место понижение теплопроводности относительно нелегированного кристалла, причем в диапазоне 1—2.5 ат. % введенного неодима это понижение имеет обратную зависимость от количества примеси.

Образование твердого раствора при легировании гадолиний-галлиевого граната более чем 6 ат. % иттрия приводит к сильному фононному рассеянию, существенно понижающему, несмотря на уменьшение параметра решетки, среднюю длину свободного пробега фононов и соответственно теплопроводность во всем диапазоне температур 6—300 К.

#### Список литературы

- [1] Сирота Н. Н., Попов П. А., Сидоров А. А., Иванов И. А., Антонов А. В. // Вестн АН БССР, сер. физ.-мат. наук. 1990. № 4. С. 51—55.
- [2] Сирота Н. Н., Антюхов А. М., Сидоров А. А. // ДАН СССР. 1990. Т. 227. № 6. С. 1379—1384.
- [3] Антюхов А. М., Кутуков В. И. // ПТЭ. 1987. № 3. С. 222—223.
- [4] Сирота Н. Н., Антюхов А. М., Новиков В. В., Федоров В. А. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 362—365.
- [5] Wen Dai, Gmelin E., Kremer R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. V. 21. N 5. P. 628—635.

Брянский государственный  
педагогический институт  
им. И. Г. Петровского

Поступило в Редакцию  
5 июня 1991 г.  
В окончательной редакции  
11 августа 1991 г.