КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, ТОМ 8, № 4, С. 320-321

УДК 536.21 + 546.161

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДОВ ИТТЕРБИЯ И ПРАЗЕОДИМА ВО ФТОРИДЕ КАЛЬЦИЯ

© 2006 П.А. Попов[1], Е.В. Черненок[1], П.П. Федоров[2], С.В. Кузнецов[2], В.А. Конюшкин[2], Т.Т. Басиев[2]

[1] Брянский государственный университет,
[2] Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН
Поступила в редакцию 10.10.06

Методом стационарного продольного теплового потока в интервале температур 50-300 К исследована теплопроводность образцов монокристаллов гетеровалентных твердых растворов $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ фторидов иттербия и празеодима во фториде кальция.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ фторидов редкоземельных элементов RF_3 в дифторидах MF_2 со структурой флюорита (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd) представляют собой классический пример гетеровалентного изоморфизма. Вхождение фторидов РЗЭ в решетку флюорита сопровождается образованием кластеров дефектов различных типов, что приводит к резкому изменению физико-химических свойств (повышенные механические характеристики, высокая фтор-ионная проводимость и т.д.) [1-3]. При этом, как показали предварительные исследования, теплопроводность падает с концентрацией [4]. В последние годы в связи с появлением мощной диодной накачки, возрос интерес к лазерным средам, содержащим ионы иттербия. Получена генерация на кристаллах твердого раствора $Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ [5]. Теплопроводность является важным технологическим параметром лазерных материалов. Высокая теплопроводность флюорита является преимуществом при создании мощных лазерных систем.

Целью данной работы является измерение теплопроводности монокристаллов флюорита и твердых растворов фторидов иттербия и празеодима во фториде кальция. Выбор редкоземельных ионов определяется тем, что они представляют иттриевую и цериевую подгруппы редкоземельных элементов, которые характеризуются различным дефектным строением твердых растворов на основе флюорита [1,6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена во фторирующей атмосфере (CF_4). Использовались многоячеистые графитовые тигли. Коэффициент распределения равен 0,87 и 0,89 для CaF_2-YbF_3 и CaF_2-PrF_3 соответственно. Скорость выращивания составляла 8-10 мм/ч при градиенте температуры около 50-65 град/см. Кристаллы CaF_2-YbF_3 и CaF_2-PrF_3 имеют бесцветную и зеленую окраску соответственно Ячеистая субструктура отмечена во всех кристаллах системы CaF_2-PrF_3 и при более 5 мол.% в системе CaF_2-YbF_3. Определение точного состава твердых растворов не проводилось и при построении графиков использовались номинальные величины.

Для экспериментального определения теплопроводности использовался абсолютный стационарный метод продольного теплового потока, аппаратура и методика измерений описаны в [7]. Расстояние между датчиками температуры для разных образцов составляло от 15 до 20 мм. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превосходила 6 %, воспроизводимость результатов была не хуже 3 %. Откачка паров азота из камеры теплостока позволила обеспечить температурный диапазон измерений 50-300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде графиков температурной зависимости k(T). При 300 К теплопроводность флюорита составляет 10,3 ± 0.5 Вт/м·К и резко возрастает с понижением температуры (k = 245 ± 7 Вт/м·К при 50 К). На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплопроводности.

Как можно видеть, введение фторидов редкоземельных элементов в решетку флюорита резко меняет температурную зависимость теплопроводнос-

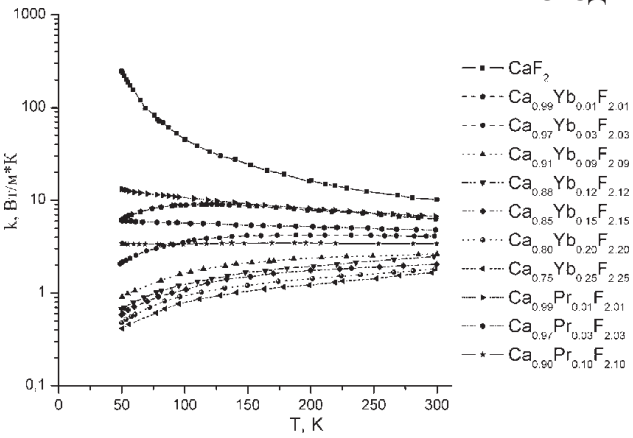

Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов CaF_2 и твердых растворов $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$.

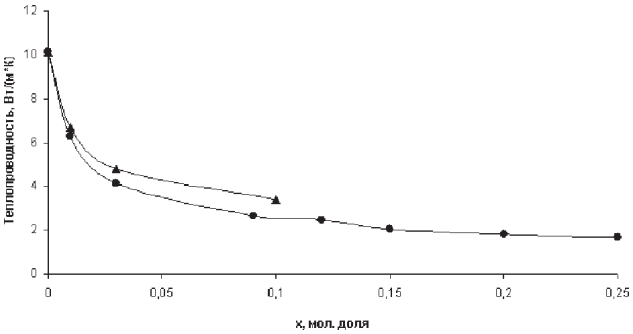

Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ при 300 К (кружочки – R=Yb, треугольники – R=Pr).

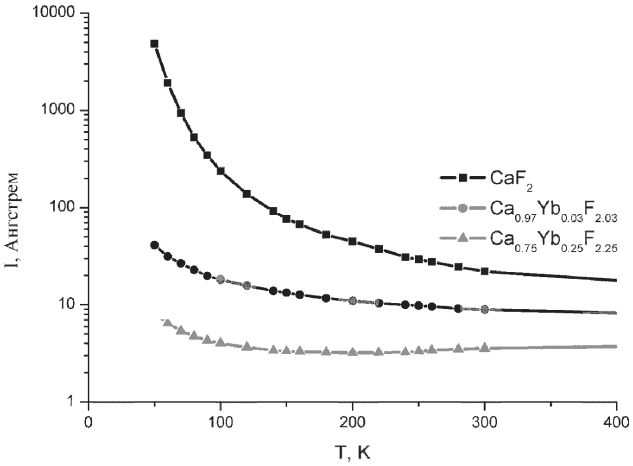

Рис. 3. Зависимость длины пробега фононов от температуры.

ти. Для твердых растворов с иттербием имеет место переход к стеклообразному поведению материала, несмотря на то, что исследовали кристаллы. Стеклообразное поведение гетеровалентных твердых растворов отмечалось неоднократно. Гетеровалентные твердые растворы демонстрируют наличие дальнего порядка при отсутствии ближнего. Для таких гетеровалентных твердых растворов предложено использовать термин антистекла [8].

Большая часть образцов демонстрировала аномальную температурную зависимость теплопроводности, которая монотонно возрастала с повышением температуры, такое поведение резко контрастирует с поведением кристаллических тел и характерно для стекол. В системе CaF_2-YbF_3 имеется максимум на кривой теплопроводности, который лежит между 1 и 3 мол. % YbF_3 и означает переход от кристаллического к аморфного поведению.

Иттербий и празеодим влияют на теплопроводности по-разному. По-видимому, это связано с различными типами кластерообразования дефектов в этих системах.

Оценка длины пробега фононов проводилась по формуле Дебая (рис. 3). Полученные величины для концентрированных твердых растворов сопоставимы с размерами элементарных ячеек. Это свидетельствует о т.н. «прорастании» кластеров в решетке и наногетерогенности соответствующих твердых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fedorov P.P.* // Butll. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 349-381.

2. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides. // Barcelona. 2000. P. 1. 530 p.

3. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268-S291.

4. *Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Арутюнян С.Р., Додокин А.П., Федоров П.П., Соболев Б.П., Карпова Б.* // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1235-1237.

5. *Ito M., Goutauder Ch., Guyot Y., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G.* // J.Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1501-1524.

6. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* // Solid State Ionics, 1990. V. 37. P. 125-137.

7. *Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 4. P. 535-543.

8. *Федоров П.П.* Нанофазные материалы: фторидные стекла и антистекла. // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 346-349.