

УДК 536.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.В. ЕГАНЫН^{1,2*}, Т.И. БУТАЕВА², Э.П. КОКАНЯН^{1,2}

¹Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван, Армения

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 2 мая 2017 г.)

Получено простое выражение для коэффициента теплопроводности кристаллов со структурой граната при высоких температурах, которое позволяет определить эту величину, если известна постоянная решетки или плотность этих кристаллов. Значения коэффициента теплопроводности кристаллов граната различного состава, рассчитанные по полученной формуле, находятся в хорошем согласии с экспериментально измеренными величинами.

1. Введение

Материалы со структурой граната (общая химическая формула $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$, пространственная группа $Ia\bar{3}d$ (O_h^{10}), элементарная ячейка – кубическая, содержит $Z = 8$ формульных единиц с общим числом ионов 160 [1]) широко используются в различных областях науки и техники и представляют особый интерес как в области лазерной физики [2, 3], так и физики высоких энергий [4]. Для выявления возможностей этих материалов важной задачей является определение их теплофизических характеристик, в частности, предварительная оценка коэффициента теплопроводности как можно более точным и в то же время простым методом. Для оценки коэффициента теплопроводности при высоких температурах в твёрдых диэлектриках (вне зависимости от класса и состава материала) нами было получено [5] обобщённое выражение, с использованием которого были рассчитаны коэффициенты теплопроводности ряда гексаалюминатов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Целью настоящей работы является получение формулы на основе преобразования общего выражения, которая позволит простым способом определить коэффициент теплопроводности материалов со структурой граната при температурах, близких к температуре Дебая.

2. Анализ методов оценки коэффициента теплопроводности кристаллов граната

Решёточная составляющая коэффициента теплопроводности k в твёрдых кристаллических диэлектриках часто представляется как [6]

$$k \sim \frac{\theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (1)$$

где θ – температура Дебая, T – абсолютная температура и γ – параметр Грюнайзена, который характеризует термическое давление со стороны колеблющихся атомов или ионов. Обычно, для данного класса соединений эмпирическим путем определяется коэффициент пропорциональности в соотношении (1).

Детальные исследования коэффициента теплопроводности различных кристаллов редкоземельных алюминиевых и галлиевых гранатов в области температур 2–300 К были проведены в работе [7]. В частности, для определения коэффициента теплопроводности этих соединений при температуре Дебая использовалась формула Лейбфрида–Шлемана (предполагается, что все фононы имеют одинаковую скорость)

$$k'_0 = 1.43 \times 10^{-8} M V_0^{1/3} \theta^2, \quad (2)$$

где k'_0 – коэффициент теплопроводности в Вт/смК, M – усреднённая молекулярная масса в г, V_0 – средний объём, занимаемый одним ионом в кристалле в $\text{\AA}^3$ и θ – температура Дебая в К. При этом оказалось, что рассчитанные таким образом значения коэффициента теплопроводности на порядок превышают экспериментально измеренные величины. Сравнение полученных k'_0 и измеренных k_0 значений этих материалов показало, что их отношение k_0 / k'_0 , определяемое как «фактор кристаллической сложности», примерно одинаково (0.08–0.114) для всех гранатов, в том числе природных и ферромагнитных $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В работе [7] был сделан вывод, что правую часть уравнения (2) необходимо умножить на безразмерный множитель ξ , величина которого варьируется от 0.08 до 0.114 в кристаллах граната. Поправочный множитель ξ был назван фактором оптической ветви колебаний решетки.

В работах [8, 9] для определения коэффициента теплопроводности k при 300 К было получено следующее феноменологическое выражение:

$$k = 4.7 + 2 \times 10^5 \frac{(a - a_0)\varepsilon}{a^3 \sqrt{M}}, \quad (3)$$

где $(a - a_0)$ – разность параметров ячейки рассматриваемого и гипотетического гранатов, молекулярная масса M измеряется в единицах атомной массы (а. е. м.), параметр решетки a измеряется в $\text{\AA}$, $\varepsilon = 1$ для галлиевых и $\varepsilon = 1.075$ для алюминиевых гранатов, а значение $k_0 = 4.7$ Вт/мК соответствует некоему гипотетическому кристаллу граната с параметром решетки $a_0 = 11 \text{\AA}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оценка коэффициента теплопроводности кристаллов граната при высоких температурах ($T > \theta$)

Для кристаллов со структурой граната скорости продольных (v_L) и поперечных (v_S) упругих волн, а также средняя скорость (v_m) распространения акустических волн определяется следующими уравнениями [10]:

$$\begin{aligned}v_L &= 240 \times M^{-1/3} - 1.2, \\v_S &= 160 \times M^{-1/3} - 1.55, \\ \frac{3}{v_m^3} &= \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_S^3}.\end{aligned}\tag{4}$$

Эти величины связаны с температурой Дебая как [11]

$$\theta = \frac{h v_m}{k_B} \left[\frac{3m}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3},\tag{5}$$

где для кристаллов граната $m = 20$ (количество ионов в соединении или в молекуле), k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро и ρ плотность вещества. Как было отмечено выше, для оценки коэффициента теплопроводности твердых диэлектриков при высоких температурах нами было получено выражение [5]

$$k = \frac{10^{-5} P^{1/3} k_B^3 M \theta^3 V^{5/3}}{m^{7/3} n^{1/3} h^3 \gamma^2 T},\tag{6}$$

где P – коэффициент упаковки ($P = 0.74$), γ – параметр Грюнайзена (для кристаллов YAG – GdGaG $\gamma = 0.9$ –2 [7]), V – объем элементарной ячейки и $n = Zm$ – количество ионов в элементарной ячейке. Подставляя численные значения констант в уравнение (6) и учитывая, что элементарная ячейка кристаллов граната – куб, т. е. $V = a^3 \Rightarrow V^{5/3} = a^5$, получим, что при $T = \theta$

$$k \cong \frac{5 \times 10^{-13} M \theta^2 a^5}{\gamma^2}.\tag{7}$$

Подставляя в это уравнение соответствующие величины для кристалла YAG [7]: $M = 594$ г/моль, $\gamma = 0.9$, $\theta = 750$ К и $a = 12.009$ Å, получим $k_\theta = 52.4$ Вт/мК, величина которого почти совпадает со значением $k'_\theta = 52.7$ Вт/мК, полученным из уравнения (2).

Как видим, величины коэффициентов теплопроводности кристаллов граната k при $T = \theta$, рассчитанные как по (2), так и по (7), имеют весьма близкие значения. Если умножить (7) на фактор оптической ветви колебаний ξ для кристаллов граната по аналогии с работой [7], то формулу (7) можно представить как

$$k \cong 5 \times 10^{-13} M \theta^2 a^5 \xi / \gamma^2. \quad (8)$$

Из сравнения величин ξ/γ^2 для различных кристаллов граната следует, что среднее значение ξ/γ^2 удовлетворяет выражению $\xi/\gamma^2 \approx 1/\sqrt{n}$, где $n = 160$ – количество ионов в элементарной ячейке кристалла граната, а $1/\sqrt{n} = 0.0791$ характеризует вероятность участия одного иона в оптической ветви колебаний данной элементарной ячейки. В результате формула (8) примет более простой вид

$$k \cong 4 \times 10^{-14} M \theta^2 a^5. \quad (9)$$

Выражение (9) позволяет оценить коэффициент теплопроводности кристалла граната при температуре Дебая, зная величину параметра элементарной ячейки кристалла или его рентгеновскую плотность, определяемую как $\rho = 8M/(a^3 N_A)$. Температура Дебая для данного соединения, в свою очередь, может быть определена из уравнений (4) и (5). Таким образом, при температурах, близких к температуре Дебая, коэффициент теплопроводности может быть оценен с помощью выражения

$$k \cong 4 \times 10^{-14} M a^5 \theta^3 / T. \quad (10)$$

3.2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений коэффициента теплопроводности

Для кристаллов LuAG, YGG и GGG измеренные при температуре 300 К значения коэффициента теплопроводности $k = 9$ Вт/мК, а для YAG – $k = 10.3$ Вт/мК [7]. Для этих же кристаллов рассчитанные по формуле (10) значения k при температуре 300 К составляют соответственно 8.88, 8.97, 8.63 и 10.5 Вт/мК.

В табл.1 приведены значения параметра элементарной ячейки a [7], температура Дебая θ [7], рассчитанный по формуле (9) коэффициент теплопроводности k_0 при температуре Дебая для кристаллов граната различного состава и результаты экстраполяции до температуры Дебая измерений k_0^{ex} в области 3–300 К по данным работы [7].

Представленные в табл.1 данные показывают, что средняя разность между k_0 и k_0^{ex} составляет 0.43 Вт/мК. Отметим, что в литературе результаты измерений коэффициента теплопроводности одного и того же граната при одной и той же температуре часто различаются. Например, в работе [9] для YAG при 300 К приводятся значения коэффициента теплопроводности 10.3, 12.47 и 13 Вт/мК и эта неоднозначность объясняется различием качества исследуемых образцов. При высоких температурах (700 К) для кристаллов GdGG, YGG и

Табл. 1. Параметры элементарной ячейки, температура Дебая, рассчитанные коэффициенты теплопроводности некоторых кристаллов граната и результаты экстраполяции измерений

Кристалл	a , Å	θ , К	k_{θ} , Вт/мК	k_{θ}^{ex} , Вт/мК
YAG	12.009	750 (700 [9])	5.24 (4.5)	4.2
GdAG	12.1116	640	5.21	4.5
LuAG	11.917	620	4.8	4.3
YGG	12.2837	585	4.8	4.6
GdGG	12.3763	520	5	5.1
YbGG	12.2014	520	4.8	3.9
YFeG	12.38	565	4.3	3.8

YbGG в работе [12] приведены экспериментальные значения 6, 6.3 и 5.8 Вт/мК, соответственно, (ошибка не превышает 4–5%), а в работе [13] для GdGG при 700 К $k = 3.7$ Вт/мК (ошибка измерений составляла 2%). Расчеты по формуле (10) для гранатов GdGG, YGG и YbGG при 700 К дают значения коэффициента теплопроводности 3.714, 3.84 и 3.57 Вт/мК, соответственно. Можно заметить, что результаты наших расчетов совпадают с экспериментальными данными для GdGG, приведенными в работе [13], отличаются от данных работы [12] с одновременным совпадением тенденции уменьшения коэффициента теплопроводности при уменьшении параметра элементарной ячейки в ряду Gd–Y–Yb-галлиевых гранатов.

4. Заключение

Для кристаллов со структурой граната на основе обобщённого выражения для коэффициента теплопроводности твердых диэлектриков получены простые соотношения, позволяющие оценить эту величину как при температуре Дебая, так и при температурах, близких к температуре Дебая.

Основываясь на исследованиях коэффициента теплопроводности кристаллов со структурой граната различного состава и на сравнении измеренных и рассчитанных значений соответствующих величин, показано, что оценки по полученным выражениям, в основном, хорошо согласуются с результатами эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень, В.Б. Фетисов.** Расчет и прогнозирование свойств оксидов. Москва, Наука, 1983.
2. **А.А. Каминский, Т.И. Бутаева, А.М. Кеворков, В.Ф. Федоров, А.Г. Петросян, М.М. Гриценко.** Изв. АН СССР, Сер. Неорганические материалы, **12**, 1508 (1976).
3. **A. Brenier, Y. Guyot, H. Canibano, C. Boulon, A. Rodenas, D. Jaque, A. Eganyan, A. Petrosyan.** J. Opt. Soc. Am. B, **23**, 676 (2006).
4. **A.G. Petrosyan, H.R. Asatryan, K.L. Hovhannesyan, A.V. Yeganyan, M.V. Derdzyan, S.P. Feofilov, R.S. Sargsyan.** Materials Chem. Phys. C, **185**, 39 (2017).
5. **A.V. Yeganyan, A.S. Kuzanyan, V. Stathopoulos.** Известия НАН Армении, Физика, **49**, 4, 278 (2014).
6. **Р. Берман.** Теплопроводность твердых тел. Москва, Мир, 1979.
7. **G.A. Slack, D.W. Oliver.** Phys. Rev. B, **4**, 592 (1971).
8. **П.А. Попов.** Теплопроводность лазерных кристаллов со структурой граната в интервале температур 6–300 К. Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07, Москва, 1993.
9. **П.А. Попов.** Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов. Дис. док. физ.-мат. наук: 01.04.07, Москва, 2015.
10. **В.Ф. Китаева, Е.В. Жариков, И.Л. Чистый.** Свойства кристаллов со структурой граната. Препринт ФИАН, **146**, Москва, 1984.
11. **X. Chen, Y. Zhao, W. Huang, H. Ma, B. Zou, Y. Wang, X. Cao.** J. Europ. Ceramic Society, **31**, 2285 (2011).
12. **Г.И. Петрунин, В.Г. Попов, М.И. Тимошечкин.** Теплофизика высоких температур, **27**, 1097, 1989.
13. **Д.Б. Кочиев, Б.Е. Зиновьев, И.А. Иванов.** Теплофизика высоких температур, **28**, 1013, 1990.

DETERMINATION OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT OF CRYSTALS WITH THE GARNET STRUCTURE AT HIGH TEMPERATURES

A.V. YEGANYAN, T.I. BUTAEVA, E.P. KOKANYAN

The simple expression for thermal conductivity of crystals with the garnet structure at high temperatures is obtained, which allows to determine this quantity if the lattice constant or density of these crystals is known. The thermal conductivity coefficients for the garnet crystals of different compositions calculated from the obtained formula are in good agreement with the experimentally measured values.