

УДК 536.413

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А.В. ЕГАНЫАН^{1,2*}, Э.П. КОКАНЫАН^{1,2}, К.Л. ОВАНЕСЯН²,
Т.И. БУТАЕВА², Л.Э. ОВСЕПЯН¹

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

²Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 7 марта 2018 г.)

Получены простые выражения для коэффициентов теплового расширения редкоземельных гранатов, которые позволили оценить их величину в широкой области температур в случаях, когда известны либо значение параметра элементарной ячейки кристаллической решетки, либо плотность вещества при 300 К. Получено также выражение, устанавливающее взаимосвязь между коэффициентами теплового расширения и теплопроводности редкоземельных гранатов. Показано, что для гранатов различного состава расчетные значения, полученные с использованием данных выражений, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами.

1. Введение

Редкоземельные гранаты описываются общей химической формулой $\{RE_3\}[A_2](D_3)O_{12}$, принадлежат к пространственной группе $Ia\bar{3}d - O_h^{10}$ [1], имеют кубическую элементарную ячейку, содержащую 160 ионов, где редкоземельные ионы (RE) и иттрий преимущественно занимают додекаэдрические, A = Al, Ga, Sc занимают преимущественно октаэдрические а D = Al, Ga... – тетраэдрические позиции. Благодаря своим уникальным физическим свойствам и возможности широкого и успешного использования в различных научных и технических приложениях (лазерная физика [2], физика высоких энергий [3] и др.) эти соединения уже на протяжении многих лет находятся в центре постоянного внимания исследователей.

Вследствие того, что при изменении температуры меняется параметр элементарной ячейки, что в свою очередь влияет практически на все физические величины и характеристики соединения, изучение теплофизических свойств в широком интервале температур представляется важной задачей с точки зрения

выявления возможностей и свойств соединений, в частности, кристаллов со структурой граната.

Целью настоящей работы было получение выражений для определения коэффициентов теплового расширения и установления взаимосвязи между коэффициентами теплового расширения и теплопроводности редкоземельных гранатов.

2. Оценка коэффициента теплового расширения и его связь с коэффициентом теплопроводности

Как показано в работе [4], в соответствии с концепцией Френкеля для твердых тел с молярным объемом V' имеет место выражение

$$\alpha E \cong \frac{R}{2V'} = \text{const}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга, R – газовая постоянная и α – линейный коэффициент теплового расширения.

Известно, что в случае твердотельных кристаллических диэлектриков выполняется так называемое правило Баркера [5]

$$\alpha^2 E = \text{const}. \quad (2)$$

С другой стороны авторами работы [6] было показано, что α можно представить в виде

$$\alpha = c \frac{M}{m\rho}, \quad (3)$$

где c – постоянная величина, M – молекулярная масса данного соединения, m – число ионов в формульной единице граната. Величина $\omega = M/(m\rho)$ называется параметром структурной рыхлости.

Если преобразовать выражение (3) с учетом того, что в структурной формуле гранатов число ионов $m = 20$, а также использовать известное выражение для определения рентгеновской плотности гранатов

$$\rho = \frac{8M}{VN_A}, \quad (4)$$

то получим

$$\alpha = c_1 V. \quad (5)$$

Здесь c_1 – постоянная величина и объем элементарной ячейки $V = a^3$, где a – параметр элементарной ячейки.

Проведя для определения константы c_1 из выражения (5) преобразование в соответствии с моделью Френкеля (т. е. заменяя молярный объем объемом элементарной ячейки), получим

$$\frac{\alpha}{V} = \frac{2}{R\sqrt[3]{N_A}} c', \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро.

Характеризующую вещество новую постоянную c' из выражения (6), которая, согласно работе [7], связана с параметром Грюнайзена, можно представить следующим образом:

$$c' = \frac{v_L}{v_s} = \sqrt{\frac{2(1-\mu)}{(1-2\mu)}}, \quad (7)$$

где v_L и v_s – скорости распространения продольной и поперечной акустических волн, соответственно, а μ – коэффициент Пуассона. Проведенный в работах [8–10] подробный анализ многочисленных данных по исследованию редкоземельных гранатов различного состава показывает, что среднее значение $\langle c' \rangle = \left\langle \frac{v_L}{v_s} \right\rangle \cong 1.75$. Соответственно выражение (6) можно представить в виде

$$\alpha \cong \frac{2}{R\sqrt[3]{N_A}} \frac{v_L}{v_s} V \cong 5 \times 10^{-9} V, \quad (8)$$

где V имеет размерность $\text{\AA}^3$, а численный коэффициент, равный 5×10^{-9} , имеет размерность $\text{\AA}^{-3} \text{K}^{-1}$.

Следовательно, при температурах, близких к температуре Дебая α можно представить в виде

$$\alpha \cong 5 \times 10^{-9} V (T/\vartheta), \quad (9)$$

где ϑ – температура Дебая.

Таким образом, правило Баркера для гранатов приобретает вид

$$\alpha^2 E \cong 22 \text{ Па К}^{-2}. \quad (10)$$

Выражение (10) устанавливает для гранатов связь между двумя важными термомеханическими характеристиками вещества и дает возможность при заданной температуре, зная величину модуля Юнга, оценить коэффициент теплового расширения, и наоборот.

В работе [11] было показано, что коэффициент теплопроводности гранатов можно оценить, используя выражения

$$k \cong 4 \times 10^{-14} Ma^5 \vartheta^2, \quad (11)$$

$$k \cong 4 \times 10^{-14} Ma^5 \frac{\vartheta^3}{T}. \quad (12)$$

Используя формулы (8) и (11), можно получить выражение, устанавливающее

связь между коэффициентами теплового расширения α и теплопроводности k

$$\frac{k}{\alpha M \vartheta^2 a^2} \cong 8 \times 10^{-6}. \quad (13)$$

В выражении (13) коэффициент теплопроводности k измеряется в Вт/мК, коэффициент теплового расширения α измеряется в K^{-1} , молекулярная масса соединения M в г/моль, температура Дебая ϑ в К, а постоянная элементарной ячейки a в Å.

Выражение (13) устанавливает для соединений со структурой граната взаимосвязь между двумя важными термофизическими характеристиками вещества – коэффициентами теплового расширения и теплопроводности, и делает возможным определение их значений при температуре Дебая в случае, если известны химический состав граната и значение параметра элементарной ячейки его кристаллической решетки.

Проведем оценку значений коэффициента теплового расширения с использованием выражения (8) и сравним их со значениями, полученными в результате экспериментальных измерений. В работе [1] приведены значения параметров элементарных ячеек a для ряда гранатов: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (12.004 Å), $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (11.982 Å), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (11.909 Å). Подставляя значения объемов элементарных ячеек ($V = a^3$) этих гранатов в выражение (8), получим их расчетные средние значения коэффициентов теплового линейного расширения α при температурах близких к температуре Дебая, которые равны $8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, соответственно. Сравнение полученных значений с результатами измерений α , проведенных в работе [8] для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) с точностью $\pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, показало, что для этих трех редкоземельных алюминиевых гранатов значения, рассчитанные с использованием выражения (8), находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Исходя из вышеприведенных рассуждений можно сделать вывод, что зависимость параметра элементарной ячейки редкоземельных гранатов от температуры в области $270 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}$ может быть описана следующим приближенным выражением:

$$a \cong 6 \times 10^{-5} T + a_0, \quad (14)$$

где a_0 и a параметры элементарной ячейки при $T = 300 \text{ K}$ и при заданной температуре T , соответственно. В выражении (14) параметр ячейки измеряется в Å, а температура – в К.

В работе [9] приводятся измеренные при 300 К параметры элементарных ячеек для гранатов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, имеющие значения 12.29, 12.44, 12.34 и 12.48 Å, соответственно. Расчет по формуле (8) дает для

них следующие значения линейного коэффициента теплового расширения α : $9.28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), $9.63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$), $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и $9.72 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$). Однако в указанной работе нет экспериментальных данных по линейным коэффициентам теплового расширения этих гранатов.

Измерения зависимости параметра элементарной ячейки от температуры для некоторых редкоземельных галлиевых, железистых и алюминиевых гранатов были проведены в работе [12] с точностью измерений температуры $\pm 5 \text{ K}$ и параметра решетки $\pm 0.003 \text{ \AA}$. В табл.1 приведены значения параметров элементарных ячеек (a_{exp}), температуры измерений, а также рассчитанные по формуле (14) параметры ячеек (a_{cal}) для этих же температур.

Табл.1. Экспериментальные и рассчитанные параметры элементарных ячеек для некоторых редкоземельных гранатов

Соединение	Температура, К	a_{exp} , $\text{\AA}$ [12]	a_{cal} , $\text{\AA}$	$\Delta a = a_{\text{exp}} - a_{\text{cal}}$, $\text{\AA}$
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	901	12.454	12.430	0.024
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	817	12.537	12.520	0.017
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	900	12.44	12.429	0.011
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	935	12.339	12.330	0.009
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	873	12.065	12.060	0.005

Как видно из таблицы, для всех гранатов рассчитанные значения параметров элементарных ячеек меньше, чем измеренные, однако для алюминиевых гранатов эта разница минимальна. Наибольший разброс между измеренными и рассчитанными значениями параметров элементарных ячеек наблюдается для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Причина может заключаться в том, что величина параметра элементарной ячейки существенно зависит от величины радиуса иона в октаэдрическом кислородном окружении. Например, согласно работе [13], для кристаллов $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$ зависимость плотности от температуры в области $0\text{--}500^\circ\text{C}$ имеет вид

$$\rho_T = 5.9586 - 6.77 \times 10^{-5} T. \quad (15)$$

Так как зависимость между плотностью и параметром элементарной ячейки гранатов определяется формулой (4), то для галлиевых гранатов численный коэффициент в выражении (14) будет несколько больше, чем в случае алюминиевых гранатов, и зависимость параметра элементарной ячейки от температуры в этом случае будет иметь вид

$$a \cong 6.77 \times 10^{-5} T + a_0. \quad (16)$$

Для гранатов данного химического состава использование выражения (14) позволяет определять постоянную решетки либо объем элементарной ячейки при любом произвольном значении температуры в вышеуказанной температурной области. Последующая подстановка этих значений в формулу (8) дает возможность оценить коэффициент теплового расширения при этой же температуре. Полученные в результате данного исследования выражения позволяют простым способом быстро оценить определенные теплофизические величины для гранатов, что может быть полезным при прогнозировании возможности практического использования этих материалов для решения конкретных научных либо технических задач.

3. Заключение

Получено простое выражение для оценки коэффициентов теплового расширения редкоземельных гранатов в широком интервале температур ($270 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}$), дающее возможность определения величины этих коэффициентов по параметру элементарной ячейки граната соответствующего состава или рентгеновской плотности этого соединения при комнатной температуре.

Для редкоземельных гранатов определен вид правила Баркера, а также выражение, устанавливающее связь между коэффициентами теплового расширения и теплопроводности в температурной области, близкой к температуре Дебая. Получены выражения для определения температурных зависимостей параметров элементарной ячейки редкоземельных гранатов в температурной области $270 \text{ K} \leq T \leq 1600 \text{ K}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень, В.Б. Фетисов. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. Москва, Наука, 1983.
2. A. Brenier, Y. Guyot, H. Canibano, C. Boulon, A. Rodenas, D. Jaque, A. Eganyan, A. Petrosyan. J. Opt. Soc. Am. B, **23**, 676 (2006).
3. A.G. Petrosyan, H.R. Asatryan, K.L. Hovhannesyan, A.V. Yeganyan, M.V. Derdzian, S.P. Feofilov, R.S. Sargsyan. Materials Chem. Phys. C, **185**, 39 (2017).
4. Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Ленинград, Москва, ОГИЗ, 1948.
5. R.E. Barker. J. Appl. Phys., **34**, 107 (1963).
6. В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. Санкт-Петербург, Наука, 2006.
7. Д.С. Сандитов, Б.С. Садыков. ФТТ, **56**, 970 (2014).
8. К.Л. Ованесян, А.Г. Петросян, Г.О. Ширинян, А.А. Аветисян. Неорг. матер. **17**, 459 (1981).
9. V.F. Kitaeva, E.V. Zharikov, I.L. Chisty. Phys. Stat. Sol. (a), **92**, 475 (1985).

10. **Е.В. Жариков, В.Ф. Китаева, В.Ю. Федорович.** ФТТ, **31**, 217 (1989).
11. **А.В. Еганян, Т.И. Бутаева, Э.П. Коканян.** Изв. НАН Армении, Физика, **52**, 522 (2017).
12. **S. Geller, G.P. Espinosa, P.B. Cradall.** J. Appl. Cryst., **2**, 86 (1969).
13. **H. Yu, K. Wu, B. Yao, H. Zhang, Z. Wang, J. Wang, Y. Zhang, Z. Wei, Z. Zhang, X. Zhang, M. Jiang.** IEEE J. Quantum Electron., **46**, 1689 (2010).

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՆՌՆԱՔԱՐԵՐԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՃԱԿՄԱՆ
ԳՈՐԾԱԿԻՑՆԵՐԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ ԼԱՅՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Է.Պ. ԿՈԿԱՆՅԱՆ, Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ,
Տ.Ի. ԲՈՒՏԱԵՎԱ, Լ.Է. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Հազվագյուտ հողային նոնաքարերի ջերմային ընդարձակման գործակցի որոշման համար ստացվել է պարզ արտահայտություն, ինչը հնարավորություն է տալիս լայն ջերմաստիճանային տիրույթում գնահատելու այդ մեծությունը, եթե հայտնի է բյուրեղական ցանցի տարրական բջջի հաստատունի արժեքը կամ նյութի խտությունը $T = 300$ K ջերմաստիճանում: Ստացվել է նաև հազվագյուտ հողային նոնաքարերի ջերմային ընդարձակման և ջերմահաղորդականության գործակիցների միջև կապը բնութագրող արտահայտություն: Ցույց է տրված, որ տարբեր կազմությամբ նոնաքարերի համար ստացված արտահայտություններով հաշվարկները լավ համապատասխանության մեջ են չափումների արդյունքների հետ:

ESTIMATION OF HEAT EXPANSION COEFFICIENTS OF RARE-EARTH GARNETS IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

A.V. YEGANYAN, E.P. KOKANYAN, K.L. HOVHANNESYAN,
T.I. BUTAEVA, L.E. HOVSEPYAN

Simple expressions were obtained for expansion coefficients of the rare-earth garnets which allow to estimate their values in a wide temperature range in cases, when the lattice unit cell parameter or the density of the material are known at 300 K. The expression giving relationship between thermal expansion and thermal conductivity coefficients for the rare-earth garnets have also been obtained. It is shown that the calculated values using these expressions are in good agreement with available experimental data for garnets of different composition.