

Попов Павел Аркадьевич

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ОКСИДОВ И ФТОРИДОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**



Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского»

Официальные оппоненты: **Рябочкина Полина Анатольевна**,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет
имени Н.П. Огарева»,
профессор кафедры общей физики института
физики и химии;

Балбашов Анатолий Михайлович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО "Национальный
исследовательский университет "МЭИ",
главный научный сотрудник кафедры физики
электротехнических материалов и компонентов
института электротехники;

Боритко Сергей Викторович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Научно-технологический центр
уникального приборостроения РАН,
заведующий лабораторией лазерной техники
отдела акустооптических информационных систем.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова Российской академии наук.**

Защита диссертации состоится «20» мая 2015 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 на базе ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана по адресу: г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5 и на сайтах www.bmstu.ru, <http://bmstu-kaluga.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Лоскутов Сергей Александрович

Актуальность темы

Высокая теплопроводность твердотельного материала является одним из важнейших условий функционирования активного лазерного элемента. Для получения необходимого комплекса генерационных и технологических характеристик лазерных кристаллов применяется легирование их ионами различных химических элементов. Однако легирование кристалла приводит обычно к снижению теплопроводности, особенно заметному при низких температурах. Эффект снижения зависит от вида легирующих ионов, степени их сходства с ионами замещаемыми. В случае гетеровалентного ионного замещения сильное снижение теплопроводности является ожидаемым, хотя и трудно поддающимся количественной оценке. Причина этих трудностей связана с объективной сложностью процессов теплопереноса в твердых телах, ограниченностью существующих теорий теплопроводности, а также сложным характером структурной перестройки кристалла при кластеризации примеси.

В рамках фононной модели теплопереноса величина теплопроводности диэлектрических монокристаллов определяется произведением теплоемкости единицы объема, средней скорости звука и средней длины свободного пробега фононов. Если первые две величины в достаточной мере поддаются априорной оценке, то длина пробега фононов весьма сильно и сложным образом зависит от структурных особенностей кристалла. Это делает величину теплопроводности нового материала трудно прогнозируемой. Поэтому экспериментальный метод определения теплопроводности является, безусловно, предпочтительным. С другой стороны, чувствительность теплопроводности, особенно в области низких температур и в случае малодефектных кристаллов, к проявлению различного рода механизмов фононного рассеяния позволяет применять методику экспериментального определения температурной зависимости теплопроводности в качестве весьма полезного инструментария для выявления структурных особенностей кристаллических материалов.

Кроме того, экспериментальные результаты исследования теплопроводности в широких температурных интервалах дают материал для развития пока весьма несовершенных теоретических представлений о процессах теплопереноса в твердых телах.

В значительной степени актуальность темы определяется также активностью технологических разработок и применения твердотельных материалов на основе фторидов, ванадатов, гранатов, кристаллов с нелинейными оптическими характеристиками и других исследуемых в настоящей работе кристаллов в качестве функциональных и конструкционных оптических материалов.

Целью работы являлось выявление зависимостей коэффициента теплопроводности твердотельных материалов от ряда параметров — температуры, химического состава, структуры и ее особенностей, термической обработки, — посредством получения и анализа экспериментальных данных.

Основными объектами исследования были монокристаллические, керамические и стеклообразные материалы фотоники, относящиеся в основном к оксидам и фторидам. Кристаллические материалы с различной симметрией решетки были представлены от кристаллов с минимальным количеством неконтролируемых примесей (матриц) до высококонцентрированных многокомпонентных

твердых растворов. Среди керамических материалов основное внимание уделено наноструктурированным оптически прозрачным керамикам.

Основные задачи, которые потребовалось решить для достижения поставленной цели:

- провести систематические измерения теплопроводности различных оптических материалов – кристаллов, стекол, керамики, принадлежащим к различным химическим классам веществ;

- провести исследования влияния изо- и гетеровалентного изоморфизма на теплопроводность, в т. ч. исследовать влияние таких факторов, как концентрация, размер и масса допантов;

- исследовать свойства обычных и лазерных керамики;

- провести исследования дополнительных характеристик материалов (теплоемкость, термическое расширение, плотность и т. д.);

- провести анализ полученных данных с помощью существующих теоретических представлений и структурных данных, выяснить влияние различных факторов на теплопроводность и сформулировать закономерности получения оптических материалов с высокими и низкими значениями коэффициента теплопроводности.

Научная новизна работы

1. В большей части экспериментальные результаты являются оригинальными. Впервые измерены характеристики целого ряда твердотельных материалов, представленных как легированными составами, так и матричными (фторид кадмия CdF_2 , кристаллы семейств KY_3F_{10} , $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, LiRF_4 , германоэлитин $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, α - и β -модификации бората бария BaB_2O_4 , александрит $\text{Al}_2\text{BeO}_4\text{:Cr}$, тетраборат стронция SrB_4O_7 , пирит FeS_2 и др.).

2. Существенно уточнены характеристики многих важных материалов, в т. ч. получены данные, позволяющие по-новому оценить известные материалы.

3. Впервые установлены основополагающие закономерности влияния гетеровалентного изоморфизма на теплопроводность, в т. ч. переход от кристаллического к стеклообразному поведению теплопроводности при увеличении концентрации гетеровалентных твердых растворов.

4. Впервые систематически исследованы концентрационные зависимости теплопроводности ряда твердых растворов различной природы.

5. Установлен факт повышения теплопроводности при упорядочении разупорядоченных фаз.

6. Впервые экспериментально исследована теплопроводность наноструктурированной фторидной оптической керамики.

Практическая ценность работы

1. Получен большой объем справочных данных, необходимых при конструировании оптических систем.

2. Разработаны способы управления теплопроводностью путем изоморфных замещений.

3. Определены принципы подбора лазерных материалов с высокой теплопроводностью для конструирования лазерных систем большой мощности.

4. Осуществлена переоценка многих материалов. Пример – установление факта высокой теплопроводности кристаллов ортованадатов РЗЭ, что позволило по-новому рассматривать их как перспективные лазерные материалы.

5. Близкие к рекордным высокие величины теплопроводности обнаружены у кристаллов александрита.

6. Перспективность оптической фторидной керамики подтверждена практической идентичностью ее и монокристаллических аналогов теплотеплопроводности.

7. Обнаружены материалы с исключительной характеристикой – теплопроводностью, постоянной в широких интервалах температур.

Достоверность результатов диссертационной работы определяется тщательной проработкой вопросов, связанных с выбором и характеристикой объектов исследования, градуировкой и поверкой измерительной аппаратуры, согласованностью результатов, полученных на различных установках с помощью различных методов исследования (статическая низкотемпературная и динамическая высокотемпературная теплопроводность, рентгеновские и dilatометрические измерения КТР и др.), а также воспроизводимостью экспериментальных данных и их соответствием имеющимся в литературе. Ряд результатов был подтвержден независимыми отечественными и зарубежными исследованиями.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность научных результатов, полученных при систематическом исследовании теплопроводности.

2. Характеристики чистых матриц различной структуры.

3. Закономерности изменения теплопроводности при изовалентных и гетеровалентных замещениях, в т. ч. переход к стеклообразному поведению теплопроводности в концентрированных гетеровалентных твердых растворах.

4. Концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов.

5. Повышение теплопроводности при упорядочении твердых растворов.

6. Принципы подбора лазерных материалов с высокими значениями коэффициента теплопроводности.

7. Принципы подбора низкотемпературных кристаллических теплоизолирующих материалов.

Представленные в диссертации исследования и разработки выполнены в рамках проекта РНП 2.1.1.7071 «Экспериментальное и теоретическое исследование физико-химических свойств тугоплавких боридов в широком интервале низких температур» по АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы»; проектов РНП 2.1.1./422 и РНП 2.1.1/10747 «Особенности электронной, фононной, магнитной подсистем редкоземельных соединений в температурной области 2-300 К»; гос. контракта 02.513.12.3029 «Нанокерамика на основе соединений с высоким светопропусканием в среднем ИК-диапазоне для когерентных и некогерентных источников излучения» и при поддержке гранта РФФИ-2008-08-03-12080-офи «Оптические наноструктурированные материалы на основе фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов»; тем. плана «Исследование теплопроводности наноструктурированных оптических материалов»; Гос. задания «Тепловые свойства новых термоэлектрических, полупроводниковых и оптических материалов»; проекта «Синтез и физические свойства термоэлектрических боридов» по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009 – 2013 гг.).

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и совещаниях: II Советско-Индийский симпозиум по росту и характеристике кристаллов (Москва, 14-19 октября 1991); IEEE International Frequency Control Symposium (San Francisco, USA, 31 may-2 June 1995); International Conference on High Power Laser Beams «HPLB-2006» (Nizhny Novgorod-Yaroslavl-N.Novgorod, Yuly, 3-8, 2006);

International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (Minsk, May 28-June 1, 2007); XII Всероссийская научная конференция студентов-физиков «ВНКСФ-12» (Новосибирск, 23-29 марта 2006); XIII Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 17-22 ноября 2008); Научная сессия МИФИ-2008 (Москва, 21-25 января 2008); Третий международный сибирский семинар «INTERSIBFLUORINE-2008» (Владивосток, 1-6 сентября 2008); 8-я Всероссийская конференция «Химия фтора» (Черноголовка, 25-29 ноября 2009); 14-th International Conference «Laser Optics 2010» (St.-Petersburg, June 28 – July 2, 2010); Laser Interaction with Matter International Symposium «LIMIS 2010» (Changchun, China, August 15-18th 2010); International Conference on Coherent and Nonlinear Optics «ICONO» The Lasers, Applications, and Technologies «LAT» (Kazan, august 23-26, 2010); V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах-ФАГРАН-2010» (Воронеж, 3-7 октября 2010); 11-я Международная конференция «Актуальные проблемы современной науки». Естественные науки (Самара, 16-18 ноября 2010); II Международный практический семинар «Оборудование и технологии роста кристаллов – ОТПК-2011» (Брянск, 25-26 мая 2011); International Conference on Lasers, Sources, and Related Photonic Devices, OSA (San Diego, California, USA 29 January-3 February 2012); семинар Института монокристаллов НАН Украины (Харьков, 29 ноября 2012), 8-th Laser Ceramics Symposium «LCS» (Нижний Новгород, 4-7 декабря 2012); семинар Центра лазерных технологий ИОФ РАН (Москва, 15 марта 2013); Международный симпозиум «Физика кристаллов-2013» (Москва, 28 октября-2 ноября 2013 г.); 13-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 7-10 октября 2014 г.).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в двух монографиях, в 69 статьях (из них 55 – в журналах, входящих в перечень ВАК РФ), 10 статьях в сборниках и трудах всероссийских и международных конференций и в тезисах докладов 18 всероссийских и международных конференций.

В процессе выполнения работы получен патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, девяти глав, заключения, списка литературы, приложения. Работа содержит 532 страницы машинописного текста, в том числе 310 рисунков, 33 таблицы в основном тексте и 68 таблиц в Приложении, список цитированной литературы из 622 наименований.

Личный вклад автора. Представленные в работе экспериментальные данные получены и обработаны автором или под его непосредственным руководством. Автором сформулированы основные идеи и принципы создания оптических материалов с высокими и низкими значениями коэффициента теплопроводности, определены направления поиска и пути решения научно-технической проблемы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении аргументирована актуальность выбранной темы. Формулируется цель работы и основные задачи, решаемые для ее достижения; перечислены научные результаты, вынесенные на защиту; показаны научная новизна исследования и его практическая ценность.

В первой главе сделан краткий обзор и анализ состояния теории теплопроводности, применяющейся методики измерений, структурных и физико-химических свойств объектов исследования.

Сделан вывод о том, что существующая теория теплопереноса в твердых телах не позволяет делать уверенные количественные прогнозы в случае не только сложных по составу и структуре легированных твердотельных материалов, но и наиболее простых объектов – кристаллических матриц диэлектриков.

Современные экспериментальные методики измерения теплопроводности позволяют с приемлемой точностью исследовать теплопроводность различных по природе твердотельных материалов с широким диапазоном характеристик в интервалах температур от порядка 1 К до температур плавления.

Рассмотренные основные структурные и физико-химические свойства кристаллов, наиболее подробно исследованных в работе (гранатов, ванадатов, фторидов) в различной степени могут способствовать анализу экспериментальных результатов исследования теплопроводности.

Обзор результатов экспериментальных исследований теплопроводности выявил эпизодичность, недостаточность, ненадежность и сомнительный характер или полное отсутствие таких результатов в отношении различных исследуемых автором настоящей работы оптических материалов. Сделаны выводы об основных задачах собственных исследований.

Во второй главе описаны методики эксперимента.

Для получения температур ниже комнатных применялись жидкие азот и гелий. Температурная зависимость теплоемкости исследовалась на установке с периодическим вводом тепла УНТО и классическом адиабатическом калориметре фирмы ООО “Термэкс”. Погрешность определения теплоемкости не превышала $\pm 1\%$ и $\pm 0.5\%$ соответственно.

Для исследований теплового расширения применялась низкотемпературная камера и рентгеновские аппараты ДРОН-2 и ДРОН-3. Точность определения межплоскостных расстояний варьировалась в зависимости от значения угла дифракции и была не хуже $\pm 0.0002 \text{ \AA}$. Значения получаемых коэффициентов расширения варьировались в зависимости от степени используемых аппроксимирующих полиномов.

Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ исследовалась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервалах температур 6 – 300 К и 50 – 300 К. Измерения проводились на созданной автором установке. Погрешность определения величины теплопроводности в большинстве случаев не превышала $\pm 5\%$. Воспроизводимость результатов была не хуже $\pm 3\%$.

В области температур 298 – 673 К использовался прибор ИТЛ-400, позволяющий проводить измерения теплопроводности с погрешностью, не большей $\pm 10\%$.

Приводится основная информация о технологии синтеза исследованных оксидных и фторидных материалов. Современный уровень технологии выращивания гранатовых (ИОФРАН (Жариков Е.В., Загуменный А.И. и сотр.), НИИ «Полус» (Шестаков А.В. и сотр.), Москва; ELMA (Иванов И.А. и сотр.), г. Зеленоград; ВНИИМЭТ (Стрелов В.Н. и сотр.), г. Калуга) и ванадатных (ИОФ РАН, Загуменный А.И. и сотр.) кристаллов различного состава позволяет получать оксидные монокристаллы высокого структурного качества больших размеров.

Исследованные в работе различные по составу и структуре оксидные монокристаллы высокого качества изготовлены также в Институте неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск, Шлегель В.Н. и сотр.), Институте геоло-

гии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск, Кох А.Е. и сотр.), Южно-Уральском госуниверситете (г. Челябинск, Арчутов С.А., Винник Д.А. и сотр.), Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск, Зайцев А.И. и сотр.) и др. научно-технологических центрах.

Основная часть исследованных образцов фторидов была изготовлена в Научном центре лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН, Москва (руководитель В.З. Осико). Некоторые из монокристаллов были выращены в Институте кристаллографии РАН (ИК РАН, г. Москва, Каримов Д.Н. и сотр.) и Казанском госуниверситете (Семашко В.В. и сотр.). Фторидные оптические керамики были изготовленные методами горячего прессования и формования в ГОИ НИТИОМ и ЗАО ИЖПРОМ (г. С.-Петербург, Миронов И.А., Гарибин Е.А.).

Определение химического состава исследуемых материалов проводилось различными методами: искровой масс-спектрометрии, рентгеновского флуоресцентного микроанализа, рентгеновским дифрактометрическим и др. Количества неконтролируемых примесей в образцах были малосущественными. В приложении диссертации приведены таблицы химического состава некоторых образцов.

В первой части **третьей главы** представлены результаты экспериментального исследования температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ оксидных (двойной ванадат кальция-лития $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$, α -фаза бората бария BaB_2O_4 (BBO), триборат лития LiB_3O_5 (LBO), тетраборат стронция SrB_4O_7 (SBO), ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO, германозелитин), гексагаллат стронция $\text{SrGa}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (HGS)) и фторидных (фторид европия $\text{EuF}_{2.136}$, дифторид свинца PbF_2 , трифторид лантана LaF_3 , изовалентные твердые растворы $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ и $\text{Cd}_{0.32}\text{Pb}_{0.68}\text{F}_2$, гетеровалентные твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{3.30}$) оптических кристаллов. Никаких явных аномалий $C_p(T)$, свидетельствующих о наличии фазовых переходов в исследованных температурных интервалах, не выявлено. Однако, во всех случаях температурное поведение теплоемкости существенно отличается от дебаевского, что демонстрируется сложным характером рассчитанной из экспериментальной теплоемкости температурной зависимости характеристической температуры $\Theta_D(T)$.

Важным результатом оказалось идентичность температурных зависимостей теплоемкости α - и β -фаз BBO. Это требует нового подхода к рассмотрению представлений о фазовых переходах в этом соединении.

Показано, что внесение в состав кристалла с флюоритовой структурой редкоземельных ионов дает нелинейный вклад в теплоемкость. Однако отклонения от линейности невелики, что в случае подобных твердых растворов позволяет делать априорные оценки теплоемкости с определенной степенью приближения.

В случае изовалентного твердого раствора $\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{F}_2$ было обнаружено существенное отклонение поведения теплоемкости от аддитивного. Результаты сделанного расчета температурных зависимостей энтальпии и энтропии подтверждают статистический характер распределения катионов в кристаллах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$.

Полученные экспериментально данные по теплоемкости использовались для расчета температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов в ряде исследованных кристаллических материалов.

Во второй части **третьей главы** приводятся результаты исследования **теплового расширения** монокристаллических образцов замещенного гексагаллата

стронция $\text{SrGa}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{19}$ (HGS), трибората лития LiB_3O_5 (LBO), твердых растворов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) с дифторидами переходных и трифторидами РЗ металлов. Расчеты линейных коэффициентов расширения $\alpha(T)$ проводились на основе экспериментальных температурных зависимостей межплоскостных расстояний $d(T)$.

В случае кристалла LiB_3O_5 полученные результаты оказались существенно отличными от широко цитируемых литературных и были подтверждены независимыми исследованиями dilatометрическим методом.

Показано, что внесение во фторидные кристаллы с флюоритовой структурой как изо-, так и гетеровалентных ионов слабо влияет на тепловое расширение. Это свидетельствует о перспективности работ по созданию комбинированных (матрица – твердый раствор) структур, способных выдерживать тепловые нагрузки.

Сделаны основные выводы из рассмотренных в третьей главе вопросов.

Четвертая глава в основном посвящена теплопроводности кристаллов ортованадатов гадолиния GdVO_4 и иттрия YVO_4 .

Результаты исследования анизотропии кристалла GdVO_4 оказались неожиданными. Минимальную составляющую тензора k_{ij} во всем исследованном интервале температур демонстрирует косое для кристаллической решетки направление $\langle 110 \rangle$.

Однако, в кристаллической решетке GdVO_4 в направлении $\langle 110 \rangle$ ионы гадолиния и ванадия лежат в различных плоскостях; в этом направлении ионы гадолиния непосредственно взаимодействуют между собой, а ионы ванадия – между собой. Известно, что взаимодействие ионов с одинаковой массой в кристаллических веществах с одинаковой ковалентной связью характеризуется минимальным рассеянием тепловых фононов и, следовательно, максимальной теплопроводностью.

Кроме того, предположительно высокой теплопроводности в направлении $\langle 110 \rangle$ должно способствовать большое различие масс ионов гадолиния и ванадия (масса ионов Gd^{3+} в три раза больше массы ионов V^{5+}), вследствие чего тепловые фононы с низкой энергией распространяются в плоскости ионов гадолиния, а с высокой энергией – в плоскости ионов ванадия. Сильное различие масс ионов Gd^{3+} и V^{5+} способствует эффективному распространению тепловых фононов вдоль плоскостей, содержащих ионы с одинаковой массой, в то время как в других направлениях происходит сильное рассеяние фононов в результате взаимодействия ионов с различной массой.

Таким образом, экспериментальные результаты противоречат указанным априорным предположениям. Очевидно, что кроме указанных факторов проявляются другие, более существенные причины определенного экспериментально характера анизотропии $k(T)$ GdVO_4 .

Анизотропия кристалла YVO_4 более заметна. Причём если кривые $k(T)$ для GdVO_4 в исследованном температурном интервале пересекаются, то в случае YVO_4 графики $k(T)$ отстоят далеко друг от друга. Наблюдается чёткое убывание теплопроводности YVO_4 в ряду направлений $\langle 100 \rangle - \langle 001 \rangle - \langle 110 \rangle$. Причина большей анизотропии предположительно связана с указанным выше характерным для ортованадатов РЗ расположением ионов Y (Gd) и V в различных плоскостях в направлении $\langle 110 \rangle$.

Исследование влияния на теплопроводность ванадатов примесей показало, что практикуемые РЗ допанты Y, La, Nd, Tm, Ho проявляются как обычные (механические) дефекты-центры фононного рассеяния. Слабое влияние на теплопроводность YVO_4 и GdVO_4 ионов Sc, Cr свидетельствует о низкой эффек-

тивности возникающих точечных дефектов как центров фононного рассеяния. В области комнатной температуры влияние легирующих добавок связано в основном с изменением макроскопических параметров кристалла – плотности, теплоемкости единицы объема, упругих характеристик.

Сделан вывод о том, что главным фактором, определяющим влияние допантов на теплопроводность ванадатов для температур выше 200 К, является концентрация. В случае высоких значений концентраций примесей теплопроводность становится характерной для твердых растворов.

Установленным фактом является большая (за исключением направления $\langle 110 \rangle$) величина теплопроводности у YVO_4 , чем у более тяжелого $GdVO_4$. Это частично противоречит результатам экспериментального сравнения термических линз в данных соединениях, но соответствует результатам сделанных автором расчетов температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов.

Практически важным является установленное превосходство теплопроводности YVO_4 и $GdVO_4$ (вдоль определенных направлений) над считавшейся наивысшей среди некогда наиболее популярного лазерного материала – иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$.

В параграфе 4.4 сообщается об установленном стеклоподобном характере теплопроводности монокристаллов ванадатов с составом $Ca_9R(VO_4)_7$ ($R=P3\bar{9}$) и $Ca_{10}M(VO_4)_7$ ($M=K, Na$). Причиной такой особенности является значительная разупорядоченность структуры этих соединений. Выращенные кристаллы $Ca_9R(VO_4)_7$ характеризуются существенным отклонением стехиометрического соотношения Ca/R , в них возникают области, обогащенные $P3\bar{9}$, с размерами порядка 5 – 10 мкм. Они и являются источниками фононного рассеяния и причиной низкой теплопроводности этих соединений. Подобные механизмы имеют место и в кристаллах $Ca_{10}M(VO_4)_7$.

Сделаны основные выводы из рассмотренного в четвертой главе материала.

В пятой главе приведены результаты исследования теплопроводности различных по химическому составу, структуре и симметрии решетки оптических оксидных кристаллов.

В параграф 5.1. включены результаты исследования кристаллов со структурой граната, дополняющие кандидатскую диссертацию автора.

Рассмотрено влияние на теплопроводность активирования $P3\bar{9}$ кристаллов иттрий-алюминиевого граната ($YAlG$), тербий-галлиевого граната ($TbGaG$). Высокотемпературный отжиг хромсодержащих иттрий-скандий-галлиевых ($YScGaG$) и гадолиний-скандий-галлиевых ($GdScGaG$) гранатов не приводит к заметному изменению теплопроводности в интервале 50 – 300 К, так же несущественным оказалось изменение содержания анионных вакансий в кристалле $YScGaG$. Однако изменение зарядового состояния легирующих ионов хрома в случае кристалла гадолиний-галлиевого граната ($GdGaG$) сопровождается значительным изменением теплопроводности.

В параграфе 5.2 рассматриваются результаты исследования теплопроводности кристаллов боратов, существенно различающихся по составу и структуре. Общим их свойством является нелинейность оптических характеристик.

Ромбический кристалл трибората лития LiB_3O_5 (LBO) продемонстрировал четкую анизотропию теплопроводности. При комнатной температуре наибольшее значение коэффициента теплопроводности соответствует кристаллографическому направлению z – оси симметрии высшего порядка. Исследова-

ние теплопроводности двух ориентированных вдоль оси y образцов с различной степенью полосчатости не выявило существенных отличий от эталонного кристалла. Это же относится и к образцу, содержащему поперечно расположенную относительно оси x образца границу двойникования. Во всех случаях соответствующие различия не превосходили пределов воспроизводимости результатов $\pm 3\%$, определяющих возможности сравнения образцов на применяемой экспериментальной установке.

Стабильными структурными модификациями бората бария BaB_2O_4 (ВВО) являются α -фаза (пр. гр. $R3c$), устойчивая от температуры плавления ($\sim 1095^\circ\text{C}$) до 925°C и β -фаза (пр. гр. $R3m$), устойчивая ниже указанной температуры.

Установленный вид анизотропии теплопроводности β -ВВО (Рисунок 1) не является очевидным. Дело в том, что структура этого кристалла состоит из почти плоских анионных групп $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ в виде колец, расположенных перпендикулярно полярной оси c . Эти кольца с сильными химическими связями между атомами связаны между собой вдоль оси c через катионы Ba^{2+} слабыми ионными связями Ва-О. Следствием такой анизотропии является на порядок большее значение коэффициента теплового расширения вдоль оси c , чем в плоскости, ей перпендикулярной. В связи с этим и соотношение величин теплопроводности можно было ожидать не в пользу оси c , т. е. противоположное экспериментально установленному.

Наличие свилей и поперечной двойниковой границы не повлияли на теплопроводность образцов α -ВВО.

Также невысокой теплопроводностью обладают кристаллы скандобората лантана $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (LSB). Предположительная дефектность структуры не маскирует сильную анизотропию кри-

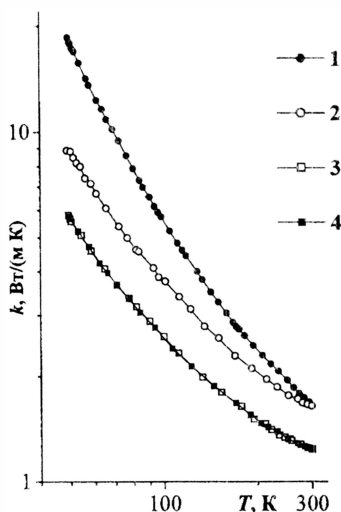


Рисунок 1. Теплопроводность монокристалла ВВО: 1 — ось z , α -фаза; 2 — ось z , 3 — ось x , 4 — ось y , β -фаза

сталла с четко выраженной спайностью.

Очень высокая теплопроводность обнаружена у кристаллической матрицы SrB_4O_7 (SBO), что не характерно для кристаллов с нелинейными оптическими характеристиками. Основным определяющим величину теплопроводности фактором является чрезвычайно высокие значения скорости звука в этом кристалле. С высокой теплопроводностью SBO коррелируют и высокие прочностные качества кристалла. Во всем исследованном температурном интервале самая низкая теплопроводность данного кристалла с ромбической решеткой имеет место вдоль оси b . Это объясняется тем, что при движении вдоль оси b фононы должны пересекать слои, образованные посредством как редких ковалентных связей бор — кислород — бор, так и ионных связей борокислородных слоев через ионы стронция.

В параграфе 5.3 сообщается о впервые полученных низкотемпературных данных по теплопроводности монокристалла германоэвлинита $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Наличие в составе кристалла такого тяжелого элемента, как висмут, предполагает высокую степень ангармоничности тепловых колебаний решетки, что коррелирует с невысокими значениями температуры плавления BGO (1313 K) и малой твердостью (5 единиц по Моосу). Определенная из калориметрических измерений дебаевская температура оказалась также невысокой (изменяется от 351 до 672 K в исследованном интервале температур 50 – 300 K). Ангармонизм колебаний связан с высокой эффективностью процессов фонон-фононного рассеяния. Логично также ожидать существенной доли оптических мод колебаний, вклад которых в теплопроводность обычно меньше, чем вклад акустических. Кроме того, характерным для структуры BGO типом дефектов предположительно является дефицит Bi_2O_3 . Совокупность указанных факторов делает поведение теплопроводности данного кристалла характерным для частично разупорядоченных сред. Для повышения теплопроводности синтезируемых кристаллов BGO может оказаться полезным проведение высокотемпературного ($T > 973$ K) отжига в атмосфере паров Bi_2O_3 .

В параграфе 5.4 выявлена слабая анизотропия теплопроводности кристалла парателлурита TeO_2 , обладающий тетрагональной симметрией решетки. Невысокую величину его теплопроводности можно лишь частично объяснить наличием в выращенном монокристалле газовых пузырьков в небольшом количестве. Также характерными для данного соединения являются области с повышенной плотностью дислокаций, малоугловые границы, включения примесей, области с заметной аномальной двуосностью, свили. На интенсивность фонон-фононного рассеяния в кристалле TeO_2 предположительно оказывает влияние аномально сильная упругая анизотропия, проявляющаяся в сдвиге, дефокусировке и фокусировке акустического пучка, а также изменение формы углового распределения акустической энергии в пучке.

Слабость фононной теплопередачи в TeO_2 коррелирует также с малой твердостью (3-4 по Моосу), невысокой температурой плавления (906 K). Слабость межионных связей определяет невысокие значения скоростей распространения звука, что в рамках фононной модели теплопереноса напрямую влияет на величину коэффициента теплопроводности.

Теплопроводность кристаллов ортосиликатов Y_2SiO_5 (YSO), Lu_2SiO_5 (LSO), $\text{Y}_x\text{Lu}_{2-x}\text{SiO}_5$ (LYSO), Sc_2SiO_5 оказалась невысокой. Это предъявляет достаточно жесткие требования к обеспечению отвода тепла от активных лазерных элементов. Интересно, что более высокое значение теплопроводности легкой иттриевой матрицы по сравнению с тяжелой лютециевой имеет место только при температурах ниже комнатной. То есть для рабочих температур активного элемента нужно иметь в виду возможное инверсное, в отношении обычных представлений, соотношение теплопроводностей иттриевых и лютециевых аналогов.

Теплопроводность кристалла форстерита Mg_2SiO_4 , оцениваемая из генерационных экспериментов, считалась очень низкой. Этим представлениям способствовало и то обстоятельство, что природные кристаллы этого соединения обычно представляют собой твердый раствор, вторая компонента которого – фаялит Fe_2SiO_4 . Кроме того, структурной особенностью этого семейства кристаллов является занятие только половины кристаллографических позиций катионами металла, причем преимущественно статистическое. Однако прямые измерения вы-

явили очень высокую теплопроводность синтезированных кристаллов Mg_2SiO_4 , несмотря на наличие существенного количества легирующих примесей и/или отклонение от стехиометрии.

Как показано в параграфе 5.7, широкая вариабельность величины теплопроводности монокристаллических образцов фианитов $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$, связана с различным содержанием стабилизирующей добавки Y_2O_3 и соответствующим разнообразием модификаций кристаллической решетки. Характерные для подобных соединений дефекты кристаллической структуры (кислородные вакансии, система двойникования, наличие различных фаз) определяют слабость температурной зависимости теплопроводности и невысокую величину последней. Практически важным результатом является тот факт, что теплопроводность кристаллов $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ все же значительно превосходит соответствующую величину для керамических аналогов, используемых в качестве теплоизоляционных материалов.

Различные виды структурной разупорядоченности определяют низкую теплопроводность замещенного гексагаллата стронция $\text{SrGa}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$, пьезоэлектриков семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

Напротив, кристаллы **александрита** $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ обладают чрезвычайно высокой теплопроводностью. Высокая температура плавления (1870°C) Al_2BeO_4 коррелирует с высоким значением характеристической температуры Θ_D . Это, с одной стороны, определяет невысокую молярную теплоемкость C_μ , а с другой — оставляет величину средней длины свободного пробега фононов l в области $T < \Theta_D$ еще достаточно высокой. Учитывая существенно различную степень температурных зависимостей C_μ и l , можно второй эффект считать преобладающим. Малая плотность (3.71 г/см^3) и высокая твердость (8.5 по Моосу) александрита коррелируют с высоким значением скорости звука v . Приведенные факторы делают высокую теплопроводность этой кристаллической матрицы ожидаемой.

Высокая теплопроводность **корундовых** кристаллов с матрицей Al_2O_3 не является новостью. Однако она же определяет высокую чувствительность теплопроводности таких кристаллов к различного рода легирующим добавкам и широкую вариабельность величины теплопроводности даже в области комнатных температур. Выявлена слабая анизотропия теплопроводности этих кристаллов. Установлено существенное снижение теплопроводности при легировании Al_2O_3 ионами Cr^{3+} и Ti^{3+} . Этот эффект объясняется значительной деформацией кристаллического поля при внесении указанных допантов, коэффициент распределения которых значительно отличается от единицы, и соответствующим фонон-дефектным рассеянием.

Также чрезвычайно высокой теплопроводностью, обладают кристаллы, имеющие коммерческое обозначение **YbCrSO**, производства ИОФ РАН (Загуменный А.И. и сотр.), что свидетельствует о перспективности данной кристаллической матрицы в качестве лазерного материала.

Сделаны основные выводы из рассмотренных в пятой главе вопросов.

В **шестой главе** приведены результаты исследования теплопроводности непрозрачных в оптическом диапазоне твердотельных материалов с различной степенью структурной упорядоченности.

В случае β -бора низкотемпературные значения теплопроводности превосходят все известные для бора соответствующие величины, что свидетельствует о высоком совершенстве структуры выращенного монокристалла.

Переход к **гексаборидам** LaB_6 и SmB_6 сопровождается чрезвычайным усложнением температурной зависимости теплопроводности. В качестве ос-

новной причины этого, а также значительного разнообразия экспериментальных результатов разных авторов по теплопроводности (заявляемых монокристаллическими) образцов подобных соединений предлагается существование в каркасных борных системах нескольких неэквивалентных устойчивых положений равновесия РЗ иона. Результатом этого является фонон-дефектное рассеяние, интенсивность которого должна быть селективной в отношении температуры и варьироваться вместе с качеством выращиваемых кристаллов.

Обнаружена также корреляция между температурными зависимостями средней длины свободного пробега фононов в кристалле SmB_6 и его коэффициентом теплового расширения.

Рассчитанная из стеклоподобной теплопроводности температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле **полиборида диспрозия DyB_6** демонстрирует наличие в нем дальнего порядка при некоторых нарушениях ближнего.

Очень высокая решеточная теплопроводность выявлена у природных кристаллов **пирита FeS_2** , что кардинально отличает это соединение от близкого по составу пирротина Fe_{1-x}S .

В п. 6.3 сообщается о влиянии особенностей высокотемпературного отжига, использующегося при изготовлении **ситаллов**. Повышение температуры вторичного отжига сопровождается увеличением степени кристаллизации исходного активированного оксидами эрбия и иттербия литиевоалюмосиликатного стекла и соответствующим повышением величины теплопроводности. Однако во всех случаях поведение теплопроводности остается стеклоподобным, что соответствует стеклокристаллическому состоянию вещества.

Теплопроводность оптически непрозрачных **керамик на основе Al_2O_3** (поликор, сапфирит и др.) очень высока, но значительно уступает монокристаллической. Последнее естественным образом связано с рассеянием тепловых потоков на границах кристаллических зерен с симметрией ниже кубической и в аморфной прослойке.

Очень высокая теплопроводность керамик **нитрида алюминия AlN** приближается к монокристаллической по мере повышения качества изготовления. Температурная зависимость теплопроводности этих керамик отличается слабостью.

Сделаны основные выводы из рассмотренных в шестой главе вопросов.

В седьмой – основной главе диссертации приводятся результаты исследования **теплопроводности** различных по составу и структуре оптических **фторидных материалов**, представленных монокристаллическими образцами.

В параграфах 7.1-7.3 изложены результаты, касающиеся теплопроводности кристаллов **дифторидов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$)**, имеющих одинаковую флюоритовую структуру.

Установлено, что величина теплопроводности убывает в ряду CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 - CdF_2 . Неожиданным оказался тот факт, что величина теплопроводности значительно более легкого, чем BaF_2 , кристалла CdF_2 оказалась во всем исследованном температурном интервале существенно более низкой.

Проведенный из экспериментальных данных по теплопроводности и теплоемкости расчет температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ показал, что значения $l(T)$ для CdF_2 оказались существенно ниже, чем у других матриц MF_2 во всем исследованном интервале температур. Учитывая отсутствие в образце CdF_2 значительного количества примесей, приходится предпо-

жить проявление особенностей процессов фонов-фононного рассеяния в этом кристалле либо характерной для данного соединения дефектности структуры.

Были установлены существенные различия в характере полученных кривых $\kappa(T)$ для монокристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 от рассчитанных другими авторами из теоретических представлений о температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости. Как показывает опыт, даже в случае сравнительно мало вари-бельной в зависимости от состава кристалла теплоемкости теория дает часто далекие от действительности результаты. А при рассмотрении такой чувствитель-ной к различного рода факторам характеристики, как теплопроводность, несо-мненный приоритет принадлежит эксперименту.

Проведен анализ сравнения собственных результатов исследования теплопро-водности нелегированных кристаллов дифторидов Ca, Sr, Ba и Cd и результатов других авторов. Предлагается объяснение обнаруженных расхождений, в том числе различный уровень исходной дефектной структуры кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

Из ряда лантаноидов европий обладает максимальной способностью к су-ществованию в двухвалентном состоянии в соединениях с фтором. Исследовал-ся монокристаллический образец $\text{EuF}_{2.136}$, в котором содержалось 13.6 мол. % EuF_3 . То есть по сути он представлял собой гетеровалентный твердый раствор. Установленный стеклоподобный характер теплопроводности этого кристалла, очевидно, связан с кластеризацией дефектов вокруг ионов Eu^{3+} .

В параграфе 7.5 сведены результаты исследования теплопроводности би-нарных твердых растворов со структурой флюорита.

Ряд исследованных изовалентных твердых растворов начинается с соста-вов $\text{M}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$). В отличие от описанных далее случаев гетерова-лентного ионного замещения, изовалентное замещение проявилось (Рисунок 2)

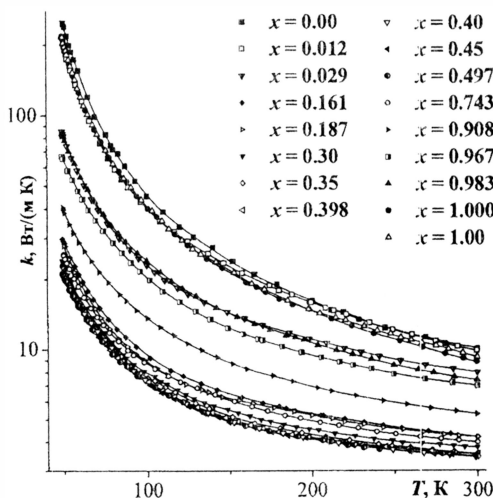


Рисунок 2. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$

обычным для точечных дефек-тов структуры образом, а имен-но снижением величины тепло-проводности и степени ее тем-пературной зависимости, убы-вающей с ростом температуры.

Изовалентное ионное за-мещение сопровождается фо-нонным рассеянием на размер-ных дефектах и «дефектах масс» при статистическом за-нятии эквивалентных катион-ных позиций флюоритовой структуры существенно разли-чающимися по массе и радиу-сам ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} .

Установленные суще-ственные различия теплопро-водности в области комнатной температуры предполагают различия в макроскопических характеристиках сравниваемых

кристаллов, таких как параметр решетки, плотность, скорость звука.

Важно отметить, что результаты измерения теплопроводности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ антибатно коррелируют с известными данными по микротвердости H_μ этих растворов.

Концентрационная зависимость теплопроводности $k(x)$ твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ (Рисунок 3) характеризуется плоским «дном» и крутыми «стенками». В связи с данной особенностью попытки описать ее во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$ простой функциональной зависимостью, в том числе предложенной в работе (A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals / R. Gaumé [et al.] // Appl. Phys. Lett. Browse. Vol. 83, Iss. 7. P. 1355-1358), успеха не принесли.

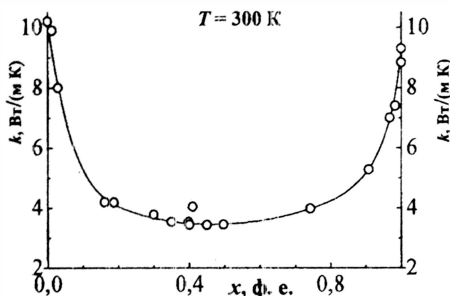


Рисунок 3. Концентрационная зависимость теплопроводности твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$

Анализ публикаций о структурных особенностях $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ не выявил никаких признаков нарушения статистического характера распределения катионов в этих кристаллах.

Можно отметить также, что данные твердые растворы обладают средней по величине теплопроводностью. А это, с учетом улучшения комплекса некоторых других физических и технологических характеристик, делает их перспективными материалами оптоэлектроники.

Далее приводятся результаты исследования теплопроводности изовалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{M}' = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Sr}$) с небольшим содержанием 3d-переходных металлов.

Обращает на себя внимание значительность эффекта изменения теплопроводности CaF_2 и SrF_2 при внесении примесей Mn и Co, несмотря на изовалентный характер ионного замещения. Различия величины теплопроводности слабоконцентрированных твердых растворов и крайних составов оказалось существенным во всем исследованном температурном интервале.

Концентрационные зависимости теплопроводности $k(x)$ в первом приближении мало отличаются от полученных (см. ниже) зависимостей $k(x)$ для гетероизовалентных твердых растворов типа $\text{Me}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}$).

Полученные результаты позволяют сделать предположение о существенном фонон-дефектном рассеянии в исследованных слабоконцентрированных твердых растворах. Основными факторами, определяющими такое рассеяние, являются, по-видимому, различия ионных радиусов Mn^{2+} и Co^{2+} и замещаемых Ca^{2+} и Sr^{2+} . Эффект снижения теплопроводности при легировании и указанные различия ионных радиусов коррелируют с узостью области существования данных твердых растворов (малыми величинами максимальных концентраций).

Еще один из исследованных изовалентных твердых растворов — $\text{Pb}_{0.68}\text{Cd}_{0.32}\text{F}_2$ — продемонстрировал стеклоподобное поведение теплопроводности. Поскольку проведенные калориметрические эксперименты не выявили

особенностей теплоемкости этого соединения, приходится признать наличие интенсивного фононного рассеяния, характерного для обладающей слабыми межионными связями кристаллической структуры. Фонон-дефектное рассеяние определяется расщеплением катионных позиций, наличием вакансий в анионном мотиве, междоузельных фтор-ионов, а также кластеров, отвечающих фрагментам тетрагонального соединения Pb_2CdF_6 .

В пунктах 7.5.4-7.5.19 рассматривается теплопроводность бинарных гетеровалентных твердых растворов со структурой флюорита.

Легирование иттербием фторидных кристаллов в последнее время широко практикуется в связи с появившимися эффективными системами диодной накачки и преимуществами Yb^{3+} перед традиционно применявшимися допантами Nd^{3+} . Как показали исследования гетеровалентных твердых растворов $Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x}$, $Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ и $Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x}$, во всех случаях наблюдается кардинальное снижение теплопроводности при увеличении содержания x легирующей примеси. А при достаточно больших значениях x кривые $k(T)$ становятся возрастающими, что характерно не для монокристаллов, а для разупорядоченных сред – стекол.

В качестве объяснения такого поведения теплопроводности гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ предлагается образование кластеро-ассоциатов дефектов вокруг трехвалентных ионов Yb во флюоритовой структуре, для которой характерны двухвалентные катионы, и фононное рассеяние на этих кластерах. Рассеяние фононов становится чрезвычайно эффективным в случае большого содержания трифторида YbF_3 и соответствующего взаимного враща- (перколяции) довольно крупных кластеров. В результате температурная зависимость теплопроводности концентрированных твердых растворов становится стеклоподобной.

Сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности $k(x)$ гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) для интервала концентраций x трифторида иттербия от 0 до 6 мол. % ($0 \leq x \leq 0.06$) выявило следующее (Рисунок 4).

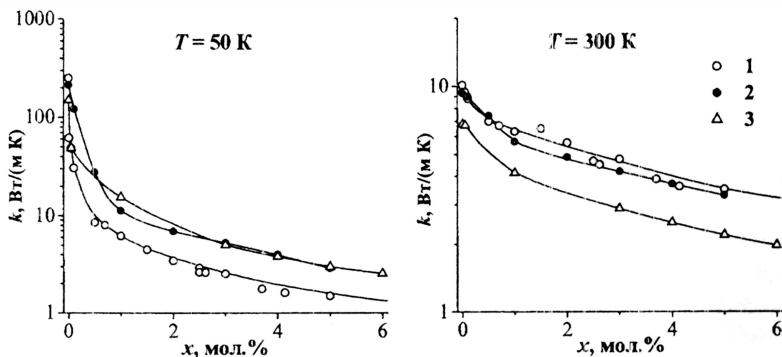


Рисунок 4. Сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности твердых растворов $M_{1-x}Yb_xF_{2+x}$: 1 - $M = Ca$; 2 - $M = Sr$; 3 - $M = Ba$

В области $T = 50$ К значительно ниже других расположена кривая $k(x)$ для кальциевого кристалла. Абстрагируясь от сложного характера гетеровалентного ионного замещения и образования, возможно, различных по структуре и эффективности рассеяния фононов, кластеров дефектов, можно ожидать, что процессы рассеяния тепловых фононов должны быть эффективнее в случае большого различия масс тяжелых замещающих (Yb^{3+}) и замещаемых (M^{2+}) ионов. То есть рассеяние в случае кальциевого кристалла должно быть эффективнее, чем в случае тяжелого бариевого. А наличие более разнообразной кластерной структуры твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ по сравнению с кальциевым и стронциевым аналогами может являться дополнительным снижающим теплопроводность фактором. И это, возможно, объясняет тот факт, что кривая $k(x)$ для $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2-x}$ для $x > 2$ мол. % располагается при $T = 50$ К не выше остальных графиков.

Для концентраций более 1 мол. % степени зависимостей $k(x)$ для сравниваемых растворов мало различаются. А в области концентраций $x < 0.5$ мол. % при $T = 50$ К в случае $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2-x}$ наблюдается самое сильное снижение величины теплопроводности $k(x)$.

При комнатной же температуре относительное расположение кривых $k(x)$ становится характерным для сравниваемых кристаллических матриц. За исключением области самых малых концентраций $x < 0.5$ мол. %, где теплопроводности кальциевого и стронциевого кристаллов практически одинаковы, кривые $k(x)$ расположились в убывающем в отношении k порядке $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x} - \text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x} - \text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$, как и для матричных кристаллов ($\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{BaF}_2$). Это можно объяснить тем известным обстоятельством, что влияние примесных дефектов на теплопроводность с ростом температуры ослабевает. И, по-видимому, в области комнатной температуры процессы фонон-дефектного рассеяния не играют доминирующей роли в теплопереносе, и в основном величину теплопроводности определяют значения макроскопических параметров кристалла – средней скорости звука, теплоемкости, а также связанные с ними процессы фонон-фононного рассеяния.

В пунктах 7.5.8-7.5.19 приводятся результаты исследования теплопроводности гетеровалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$; $\text{R} -$ отличные от Yb РЗЭ).

Влияние сравнительно легких ионов иттрия на теплопроводность флюорита оказалось также весьма существенным. Обращают на себя внимание качественные различия в характере температурной зависимости теплопроводности образца с относительно малым содержанием примеси YF_3 (1 мол.%) и кристаллов CaF_2 , содержащих 5 и более мол. % YF_3 . В первом случае кривая $k(T)$ имеет вид, характерный для диэлектрических монокристаллов, обладающих значительным количеством структурных дефектов – во всем исследованном температурном интервале является убывающей с ростом температуры. Однако степень температурной зависимости $k(T)$ очень низка.

Для остальных же исследованных образцов флюорита, содержащих 5 и более мол. % YF_3 , графики $k(T)$ являются слабо возрастающими с ростом температуры. Наибольшая степень температурной зависимости наблюдается при са-

мых низких температурах. Величина теплопроводности этих растворов в области $T = 300$ К не превосходит 4 Вт/(м К) .

Проведенные автором измерения не подтвердили наличия резонансного фононного рассеяния в растворе с $x = 0.01$ ф.е.: температурной аномалии на кривой $k(T)$, обнаруженной в работе (Могилевский Б.М., Тумпурова В.Ф., Чудновский А.Ф. Теплопроводность и структурные характеристики кристаллов CaF_2 с примесью NaF и YF_3 // Инженерно-физический журнал. 1974. Т. 27, № 2. С. 287-295), выявлено не было. Учитывая чувствительность теплопроводности флюоритовых кристаллов к наличию некоторых видов примесей, можно предположить, что теоретические обоснования авторов (Там же) установленной ими аномалии $k(T)$ относятся не к наличию ионов иттрия, а к другим дефектам исследованного образца.

Влияние ионов Pr^{3+} на теплопроводность CaF_2 оказалось тоже весьма существенным, хотя и более слабым, чем ионов Y^{3+} и Yb^{3+} . Более того, имеется принципиальное различие в оказываемых этими элементами эффектах. В исследованном диапазоне концентраций PrF_3 не зафиксировано типичного стеклоподобного поведения кривых $k(T)$. Хотя для растворов с концентрациями трифторида 3 и 10 мол. % графики температурной зависимости не типичны и для кристаллического состояния вещества. Зависимости $k(T)$ для этих двух составов очень близки к линейным. Угловой коэффициент dk/dT для кристалла $\text{Ca}_{0.97}\text{Pr}_{0.03}\text{F}_{2.03}$ составляет величину, близкую к $-0.005 \text{ Вт/(м К}^2\text{)}$. Для сравнения: в случае матрицы CaF_2 в области комнатной температуры $dk/dT \approx -0.04 \text{ Вт/(м К}^2\text{)}$.

В случае же максимального для исследованных образцов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ содержания PrF_3 , составляющего $x = 0.10$ ф.е. (10 мол. %), экспериментальные точки $k(T)$ во всем исследованном температурном интервале не выходят из 2%-ной полосы $3.40 \pm 0.06 \text{ Вт/(м К)}$. Такую стабильность теплопроводности, исходя из основ теории теплопереноса в диэлектрических монокристаллах, можно связать со взаимной компенсацией роста теплоемкости $C(T)$ и снижения длины свободного пробега фононов $l(T)$ при увеличении температуры. Другими словами, температурные зависимости $C(T)$ и $l(T)$ в случае указанного образца с точностью до постоянного множителя являются взаимно обратными функциями. Установленная независимость теплопроводности кристалла от температуры в столь широком температурном интервале является сравнительно редким явлением. И состав $\text{CaF}_{2-10 \text{ мол. \% PrF}_3}$ можно рекомендовать как эталон материала с постоянным по температуре значением теплопроводности. Подобной характеристикой, как оказалось, обладает и кристалл твердого раствора $\text{Sr}_{0.72}\text{Ce}_{0.28}\text{F}_{2.28}$. Значение его коэффициента теплопроводности составляет характерную для стеклообразного материала величину 1.5 Вт/(м К) в широком интервале температур 80 – 500 К.

Результаты измерений теплопроводности монокристаллических образцов гетеровалентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ приведены в этом же параграфе. Были исследованы образцы с содержанием церия x , равным 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.16, 0.19 и 0.20 ф.е.

Было выявлено, что теплопроводность образца состава $x = 0.01$, изготовленного 20 лет назад, оказалась существенно выше, чем у свежизготовленного аналога. В качестве объяснения предлагается то, что в кристалле гетеровалентного твердого раствора, обладающего внутренними напряжениями, с течением времени при комнатной температуре должны проходить релаксационные процессы. Снижение внутренней энергии кристалла сопровождается снижением степени разупорядоченности гетеровалентной структуры и соответствующим повышением (восстановлением) величины теплопроводности.

Концентрационные зависимости теплопроводности $k(x)$ твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ для $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ оказались практически одинаковыми, что связано с общим типом кластерообразования. Для этих составов характерно преобладание крупных тетраэдрических кластеров R_4F_{23} .

В широкой температурной области 50 – 673 К исследована теплопроводность монокристаллических твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$. Для этих твердых растворов характерно наличие гексамерных кластеров R_6F_{37} .

Практическое совпадение результатов измерений теплопроводности для систем с эрбием и тулием связано с близостью как геометрических параметров соседей по ряду РЗЭ (ионные радиусы катионов, параметры решетки твердых растворов), так и их масс.

Влияние массы легирующей добавки отчетливо проявляется при сравнении с результатами измерений теплопроводности твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (Рисунок 5). Иттрий очень близок по размерному фактору к эрбию и тулию, но отличается от них по массе почти в 2 раза. Соответственно, теплопроводности иттриевых растворов существенно выше.

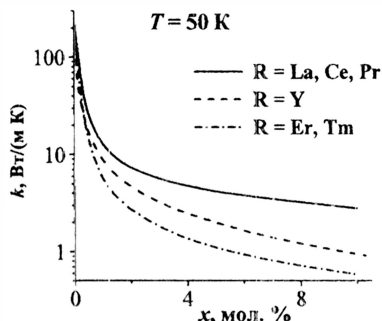


Рисунок 5. Концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Ни на графиках температурных зависимостей теплопроводности $k(T)$, ни на рассматриваемых кривых $k(x)$ каких-либо локальных аномалий не наблюдается. То есть в исследованном температурном интервале существенным образом не проявляется резонансное фононное рассеяние, связанное с возможными низкоэнергетичными (до $\approx 200 \text{ см}^{-1}$) электронными переходами. Поэтому логично предположить, что основной причиной обнаруженных различий за-

висимостей $k(x)$ является различие видов кластеров, преобладающих в структуре этих двух систем твердых растворов. Фононное рассеяние на более крупных кластерах более эффективно, чем на меньших. Соответственно и величины теп-

теплопроводности сравниваемых систем твердых растворов различаются – очень сильно при низких температурах, где фононное рассеяние гораздо более существенно, и меньше при более высоких температурах.

Концентрационная зависимость теплопроводности $k(x)$ твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ для исследованного интервала $x = 0.01 - 0.04$ ф.е. при $T = 300$ К вполне удовлетворительно аппроксимируется линейной функцией.

Как показано в пункте 7.5.12, практически одинаковыми являются концентрационные зависимости теплопроводности твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ для близких по размерному фактору $\text{R} = \text{La, Ce, Nd, Gd}$.

Более слабая зависимость $k(x)$ обнаружена у твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ с другим характерным набором кластеров дефектов.

В пунктах 7.5.15-7.5.18 рассмотрено влияние малого количества РЗ примеси (составляющего 1 мол. % в шихте) на теплопроводность фторидов Ca, Sr и Ba. Установлено, что в случае твердых растворов $\text{Ca}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ кривые $k(T)$ в низкотемпературной области они четко делятся на две группы. Растворы, содержащие Nd, La, Ce, Pr и Y (группа № 1) во всем исследованном температурном интервале демонстрируют обычное для монокристаллов убывание теплопроводности с ростом температуры. У кристаллов же с Tb, Tm, Lu, Ho, Dy, Yb и Er (группа № 2) графики $k(T)$ имеют широкие максимумы. Локализация этих максимумов в области выше $T = 100$ К не позволяет приписать их к обычным низкотемпературным максимумам $k(T)$, характерным для малодефектных диэлектрических монокристаллов.

Одной из возможных причин различия полученных зависимостей $k(T)$ может являться резонансное фононное рассеяние на парамагнитных электронных уровнях частично заполненных 4f-оболочек редкоземельных ионов, расщепленных кристаллическим полем на ΔE в пределах от 0 до ≈ 200 см⁻¹. Из устройства электронных оболочек лантаноидов следует, что такие ионы, как La^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , а также Y^{3+} , не могут проявлять этого эффекта. Напротив, указанное расщепление в кристаллах часто демонстрируют такие ионы, как Er^{3+} , Tb^{3+} и др.

У твердых растворов $\text{Sr}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ деление в низкотемпературной области на указанные две группы оказалось менее выраженным, а у растворов $\text{Ba}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ – еще менее заметным (все зависимости $k(T)$ – убывающие).

Сравнение матриц дифторидов Ca, Sr Ba по отношению к кластерообразованию (см. в качестве примера Рисунок 6) показывает, что доминирующее при низких температурах фононное рассеяние определяет превосходство теплопроводности твердых растворов $\text{Ba}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$, в которых имеют место наименьшие различия масс замещающих R^{3+} и замещаемых Ba^{2+} ионов. При повышении температуры до комнатной влияние фонон-дефектного рассеяния перестает быть доминирующим, что определяет традиционное соотношение теплопроводностей в ряду матриц CaF_2 - SrF_2 - BaF_2 .

Разнообразие полученных результатов по теплопроводности кристаллов, различающихся только по виду легирующего редкоземельного элемента, потребовало проведение поисков зависимостей величины теплопроводности от параметров, характеризующих РЗЭ.

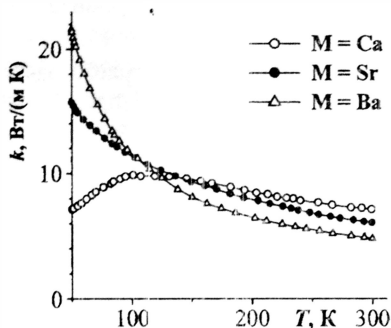


Рисунок 6. Сравнение теплопроводностей $M_{0.99}R_{0.01}F_{2.01}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Lu$)

Анализ зависимости теплопроводности твердых растворов $M_{0.99}R_{0.01}F_{2.01}$ от ионного радиуса легирующего РЗ элемента показал, что можно выделить две группы лантаноидов, известных по отношению к кластерообразованию различного типа («иттриевая» и «цериевая»).

При рассмотрении зависимостей теплопроводности растворов $M_{0.99}R_{0.01}F_{2.01}$ от массы легирующего РЗЭ было обнаружено, что для всех трех матриц в случае легкого иттрия точки $k(M)$ явно выпадают из

убывающей зависимости. Последнее свидетельствует в пользу того, что в данном случае основная причина корреляций теплопроводности и вида легирующего РЗЭ связана не с его массой, а с геометрическим фактором, определяющим устройство и характеристики кластерных образований.

В завершающем параграф 7.5 пункте 7.5.19 показано, что легирование дифторида кадмия РЗ ионами вносит эффект, в первом приближении схожий со снижением теплопроводности в случае подобного легирования дифторидов Ca, Sr и Ba.

Параграф 7.6 посвящен теплопроводности монокристаллических **тройных растворов** фторидов различного состава.

Влияние двойного легирования РЗ ионами дифторида Sr прослежено при исследовании твердых растворов $Sr_{1-x-y}La_xPr_yF_{2+x+y}$ и $Sr_{1-x-y}La_xNd_yF_{2+x+y}$.

Выявленная относительная слабость концентрационной зависимости теплопроводности твердых растворов $Sr_{0.995-x}La_xPr_{0.005}F_{2.005+x}$ объясняется тем, что в случае наименьшего содержания x ионов La в кристалле все же присутствует 0.5 мол. % Pr. Поэтому в данном случае кривые $k(x)$ можно рассматривать как лишившиеся наиболее крутых участков от 0 до 0.5 мол. % по оси абсцисс.

На примере образцов дифторида стронция, содержащих одинаковое — $x = 1$ мол. % — суммарное количество легирующих РЗ элементов ($Sr_{0.99}La_{0.01}F_{2.01}$, $Sr_{0.99}La_{0.003}Pr_{0.007}F_{2.01}$, $Sr_{0.99}La_{0.005}Pr_{0.005}F_{2.01}$ и $Sr_{0.99}Pr_{0.01}F_{2.01}$) сделан вывод о том, что комбинированное легирование различными РЗИ приводит вследствие усложнения кластерной структуры к обогащению спектра фонон-дефектного рассеяния в кристалле. Об этом же свидетельствует и не поддающийся интерполяции с учетом экспериментальной погрешности вид полученных концентрационных зависимостей теплопроводности $k(x+y)$ растворов $Sr_{1-x-y}La_xNd_yF_{2+x+y}$, более высокая теплопроводность $Sr_{0.99}La_{0.01}F_{2.01}$ по сравнению с $Sr_{0.99}La_{0.005}Nd_{0.005}F_{2.01}$, убывание теплопроводности в ряду составов $Sr_{0.98}La_{0.02}F_{2.02} - Sr_{0.98}La_{0.015}Nd_{0.005}F_{2.02} - Sr_{0.99}La_{0.015}Pr_{0.005}F_{2.02}$.

Теплопроводность **тройных изогетеровалентных** твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ рассматривается в пункте 7.6.2. Было установлено, что величина теплопроводности пяти образцов тройных твердых растворов систем $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, отвечающих составам седловинных точек, — $\text{Ca}_{0.57}\text{Sr}_{0.33}\text{Tm}_{0.10}\text{F}_{2.100}$, $\text{Ca}_{0.56}\text{Sr}_{0.32}\text{Ho}_{0.12}\text{F}_{2.12}$, $\text{Ca}_{0.56}\text{Sr}_{0.325}\text{Er}_{0.115}\text{F}_{2.115}$, $\text{Ca}_{0.56}\text{Sr}_{0.26}\text{Sm}_{0.18}\text{F}_{2.18}$ и $\text{Ca}_{0.56}\text{Sr}_{0.295}\text{Tb}_{0.145}\text{F}_{2.145}$ — во всем исследованном температурном интервале варьируется в узких пределах — от 1.0 до 1.8 Вт/(м К). Сделан вывод о том, что в случае таких сложных растворов попытки вариаций составов могут быть полезными в плане получения необходимых генерационных характеристик без серьезных отрицательных последствий для теплопроводности.

Проведено сравнение теплопроводностей разнородного по составу ряда растворов $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. В качестве основных факторов, определяющих неширокое разнообразие полученных значений теплопроводности, предлагается (в порядке приоритетности): 1) количество РЗИ, 2) соотношение количеств легкого Са и более тяжелого Sr, 3) разнообразие кластерной структуры для различных РЗЭ.

Объектами исследования системы **тройных изогетеровалентных** твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ являлись монокристаллические образцы конгруэнтно-плавящихся составов седловинного типа. Разнообразие составов кристаллов определило разнообразие результатов. Основным фактором, определяющим поведение теплопроводности, и в этом случае является количество трехвалентного лантаноида. С другой стороны, существенный разброс точек $k(x)$ относительно аппроксимирующей кривой и результаты сравнения $k(T)$ для выбранных из ряда составов свидетельствуют о качественно различном проявлении различающихся по строению, размерам и симметрии кластеров вокруг трехвалентных ионов РЗЭ.

Проведенное сравнение **тройных** твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $(\text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ показало, что преимущество матрицы CaF_2 (в плане теплопроводности) перед BaF_2 при таком сильном усложнении состава теряется, причем именно из-за противоположного массового эффекта — легкости Са по отношению к замещающим Sr и РЗЭ. Особенно явно это прослеживается в области низких температур. При повышении температуры до комнатной значения $k(T)$ кальциевых и бариевых кристаллов сближаются, и предсказания соотношения $k(T)$ несколько иных по составу кристаллов становятся рискованными.

Влияние на теплопроводность стронция было выявлено посредством сравнения **двойных и тройных** твердых растворов $(\text{M}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Для сравнения использовались двойные и тройные аналоги — близкие по составу кристаллы. Относительная слабость влияния Sr на теплопроводность объясняется двумя факторами: 1) изначально имеющимися в кристаллах эффективными центрами фонон-дефектного рассеяния — кластерами вокруг РЗЭ; 2) в случае кальциевых кристаллов — с меньшим различием массы Sr и замещающего РЗЭ, чем при замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{РЗЭ}$.

Четвертой твердый раствор $\text{Ca}_{0.6595}\text{Na}_{0.1375}\text{Ho}_{0.003}\text{Yb}_{0.20}\text{F}_{2.0655}$ закономерно демонстрирует стеклоподобное поведение теплопроводности, которая, однако, превосходит теплопроводность более простого по составу бинарного раствора $\text{CeF}_3\text{-BaF}_2$ (50/50 мол. %).

Даже при отсутствии легирования кристаллические материалы могут иметь характерные особенности структуры, которые в рамках фононной модели теплопереноса рассматриваются как дефекты – центры фононного рассеяния. В связи с этим матричные кристаллы с различной степенью упорядоченности должны проявлять различный характер температурной зависимости теплопроводности. В параграфе 7.9 рассматривается теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF_3 , где $\text{M} = \text{Li, Na}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$. В этих системах дефекты, возникающие при замещении щелочных катионов на редкоземельные, упорядочены.

В соединениях LiRF_4 имеет место упорядочение катионов по позициям исходной гранецентрированной кубической решетки, вследствие чего структура становится тетрагональной (пр. гр. $I4_1/a$), и параметр решетки удваивается вдоль оси четвертого порядка c . Исследование 15-ти образцов различного химического состава данной системы показало четкую связь степени упорядоченности структуры и теплопроводности. Легирование РЗ ионами кристаллов LiRF_4 , где $\text{R} = \text{Y}$ (замещение легких ионов Y^{3+} на тяжелые РЗИ), закономерно значительно снижает теплопроводность. Если же $\text{R} = \text{Yb}$ или $\text{R} = \text{Lu}$, а также в случаях твердых растворов $\text{LiYb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_4$ и $\text{LiLu}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_4$, соответствующий эффект гораздо менее существенен, как и вариабельность k в зависимости от легирующего элемента. Установлено, что различия характеристик основных (матричных) катионов является фактором менее значимым, чем разнородность ионов внутри подрешеток – занимающих эквивалентные кристаллографические позиции.

Кубические соединения KY_3F_{10} (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) имеют удвоенный по сравнению с ячейкой флюорита параметр элементарной ячейки. Слабость температурной зависимости и невысокие значения их теплопроводности свидетельствует о частичной разупорядоченности структуры данного типа кристаллов.

В случае кристаллов семейства $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NYF) наличие многочисленных и разнообразных дефектов в структуре делает их теплопроводность стеклоподобной.

В параграфе 7.9 приведены подробный анализ и объяснение полученных результатов по теплопроводности кристаллов семейства MF-RF_3 . Показано, что величина теплопроводности этих кристаллов убывает с ростом степени разупорядоченности их структуры. Даны рекомендации относительно возможных способов увеличения теплопроводности самых разупорядоченных из них – кристаллов типа NYF.

Анализ полученных результатов исследования кристаллических и керамических образцов с тисонитовой структурой на основе LaF_3 (параграф 7.10) выявил отсутствие аномалий теплопроводности, приписываемым этим соединениям. Сделан вывод о необходимости пересмотра существующих представлений (Алиев А.Э., Криворотов В.Ф., Хабибулаев Л.К. Теплоемкость и теплопроводность суперионных проводников в суперионной фазе // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 9. С. 1548-1553) о роли двухуровневых термоактивационных

систем в теплофизических процессах, происходящих в суперионных проводниках в суперионной фазе.

Важным результатом исследования **гамма-облученных** (с дозой облучения от 2×10^6 рад до 2×10^9 рад) кристаллов фтористого лития LiF оказался тот факт, что образование в них соответствующих центров окраски понижает теплопроводность незначительно, особенно при комнатной температуре. Она остается весьма высокой. Этот результат важен в плане возможности использования LiF с центрами окраски в качестве материала для изготовления активных лазерных элементов.

Поскольку радиационные дефекты являются термически неустойчивыми, представляет интерес проведенные исследования влияния **высокотемпературного отжига** на теплопроводность предварительно **γ -облученных** монокристаллов LiF (2×10^6 рад, 2×10^8 рад) и CaF_2 (1×10^7 рад). В результате отжига величина теплопроводности обоих образцов LiF восстановилась почти до предшествующей облучению. Подобное было обнаружено и для кристалла NaF. В случае кристалла CaF_2 отжиг не привел к увеличению теплопроводности. Предполагается, что различия в поведении трех фторидных составов связаны с особенностями методик выращивания монокристаллов и различной способностью LiF, NaF и CaF_2 к диффузии ионов фтора и гидроксильных групп.

Сосуществование в кристалле CaF_2 **анионных вакансий и электронов**, наличие **наноразмерных частиц кальция** в теплопроводности проявляется слабо в низкотемпературной области. Это же относится к записанным в кристалле CaF_2 продольным и поперечным в отношении направления теплового потока **голографическим** слоям. Сделано заключение о малой эффективности дефектов и их группировок в слоях как центров фононного рассеяния.

Сделаны основные выводы из рассмотренного в седьмой главе материала.

Глава 8 диссертации посвящена теплопроводности оптических фторидных керамик и стекол.

В случае керамических материалов с обычными – порядка микрометров – размерами кристаллитов типичным является снижение теплопроводности относительно монокристаллических образцов того же состава. В случае керамик состава Al_2O_3 автором была обнаружена убывающая зависимость величины теплопроводности от размеров кристаллических зерен.

Важным отправным результатом было экспериментальное установление идентичности температурной зависимости теплопроводности наноструктурированной, прозрачной в оптическом диапазоне керамики и монокристалла с одинаковым химическим составом CaF_2 . Во всем исследованном температурном интервале 50 – 300 К экспериментальные точки $k(T)$ как для синтезированной в ИОФ РАН, так и для природной нанокерамики Суранского месторождения, лежат практически на одной кривой, полученной для монокристаллического образца.

Подобные результаты получены для оптических керамик, соответствующим матричным составам BaF_2 , LiF, NaF.

Практически значимым было установление возможности получения на основе гетеровалентных твердых растворов фторидов нанокерамических материалов с теплопроводностью, не уступающей монокристаллическим аналогам. Это относится к керамикам состава $\text{Ca}_{0.97}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.03}$,

$\text{Ba}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{F}_{2.01}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Yb}_y\text{F}_2$. Наиболее подробно исследован ряд керамических образцов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$.

Различий в поведении теплопроводности керамик, изготовленных методами горячего прессования и горячего формования, в исследованных температурных областях (выше $T = 50$ К) не установлено.

В области температур выше комнатной исследована теплопроводность семи образцов различных фторидных оптически прозрачных стекол, а также природного стекла обсидиан (типичного черного цвета).

Было установлено, что их теплопроводность не достигает соответствующих величин для плавленого кварца и варьируется во всем исследованном температурном интервале в узких пределах – от 0.8 Вт/(м К) до 1.6 Вт/(м К). С другой стороны, при высоких температурах теплопроводность исследованных стекол превосходит теплопроводность монокристаллического концентрированного гетеровалентного твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$. Это говорит о неоднозначности определения степени упорядоченности обладающих дальним порядком подобных твердых растворов и имеющих элементы ближнего порядка стекол.

В главе 9 проведен анализ различных аспектов полученных экспериментальных результатов.

На примере влияния химического состава на теплопроводность фторидных материалов – стекол и антистекол (гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке), проиллюстрирован принцип эквивалентности источников беспорядка Ю.Д. Третьякова.

Показано, что собственные и известные автору попытки применения теории Каллауэя (Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures // Phys. Rev. 1959. Vol. 113, № 4. P. 1046-1051) для аппроксимации данных по температурной зависимости теплопроводности дают набор параметров, содержащий хотя бы один, не соответствующий принятым теоретическим представлениям.

Проанализированы причины безуспешности применения «простой модели» теплопроводности, предложенной в работе (Gaumé R., Viana B., Vivien D., Roger J.-P., Fournier D. A simple model for the prediction of thermal conductivity in pure and doped insulating crystals // Appl. Phys. Lett. Browse. Vol. 83, Iss. 7. P. 1355-1358), в случае как гетеро-, так и изовалентных твердых растворов. Напротив, классическое приближение А.В. Иоффе и А.Ф. Иоффе для концентрационной зависимости теплопроводности в случае кристаллов твердых растворов $\text{Gd}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ дает приемлемые результаты.

Предложены феноменологические выражения для концентрационных зависимостей теплопроводности твердых растворов некоторых оксидных и фторидных соединений.

Проанализированы результаты экстраполяции рассчитанных из экспериментально определенных теплопроводности и теплоемкости температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов в область температуры плавления для различных кристаллов. Диапазон полученных значений $l_{\min}$ составил от средних междоузельных расстояний l_0 до величин, составляющих несколько параметров элементарной ячейки (см. Рисунок 7).

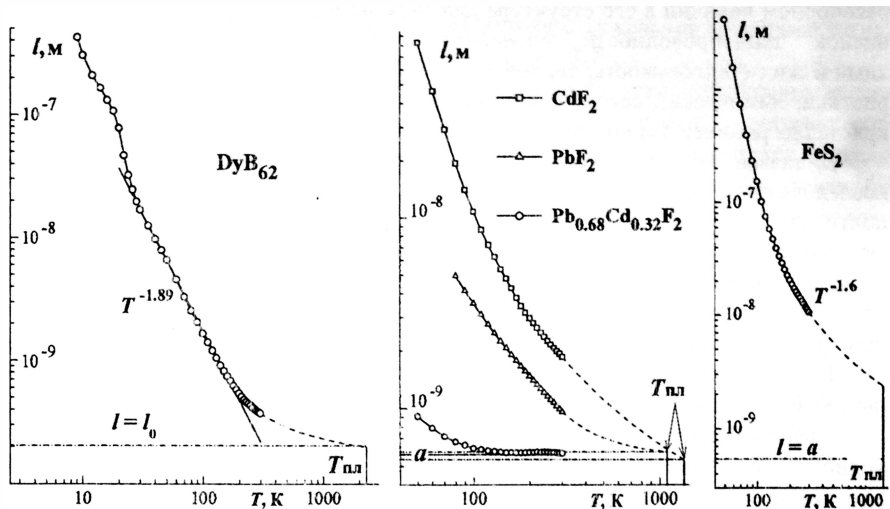


Рисунок 7. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в различных кристаллах с экстраполяцией в область температуры плавления

В заключении приводятся основные результаты и выводы.

Получен значительный объем экспериментальных данных по температурной зависимости теплопроводности оптических материалов на основе неорганических оксидных и фторидных соединений. Часть объектов является материалами, непрозрачными в видимом диапазоне и/или соединениями с B, Se, N. Общее количество исследованных образцов (количество экспериментальных кривых $k(T)$) составило более 600. Экспериментально исследованы также температурные зависимости теплоемкости и теплового расширения ряда оксидных и фторидных оптических кристаллов.

Объекты исследования широко варьируются по катионному составу, количеству основных компонент, симметрии и типу кристаллической решетки, по степени структурной упорядоченности. Значительная часть полученных данных является оригинальной. В результате создана база экспериментальных данных, позволяющая, благодаря внутренним взаимосвязям, во многих случаях прогнозировать поведение теплопроводности новых разрабатываемых твердотельных материалов. В Приложении диссертации приводятся табулированные данные, которые могут использоваться в качестве справочного материала для технологических изысканий и практических расчетов.

Однако, на основании полученных данных можно констатировать, что априорные оценки теплопроводности новых оптических материалов, существенно отличающихся от экспериментально исследованных, следует признать рискованными. Это связано со сложной зависимостью теплопроводности от большого числа факторов. Например, высокая твердость не является фактором, однозначно определяющим высокую теплопроводность материала даже при

беспорном наличии в его структуре дальнего порядка. Надежность априорных оценок теплопроводности определяется полнотой комплекса физико-химических (теплоемкость, тепловое расширение, плотность, упругие характеристики, химический состав с учетом валентности и распределения ионов по кристаллографическим позициям и др.) и структурных характеристик материала.

Диапазон экспериментально определенных значений теплопроводности исследованных материалов при $T = 300$ К составил от менее чем 1 Вт/(м К) до почти 200 Вт/(м К) . Выявленная температурная зависимость коэффициента теплопроводности $k(T)$ в области комнатной температуры варьируется от очень сильной убывающей до слабой возрастающей. Ее необходимо учитывать при сертификации материала и оценке параметров активных лазерных элементов при рабочих температурах.

Большинство из исследованных объектов представляли собой твердые растворы. Обобщим закономерности, выявленные в ходе исследования таких материалов.

При *изовалентном* изоморфизме изотермические зависимости теплопроводности от концентрации отображаются чащеобразными кривыми – добавление второго компонента к матрице в обоих случаях приводит к понижению теплопроводности вследствие рассеяния фононов на катионных дефектах, обусловленных различиями замещающих и замещаемых катионов по размеру и массе. Минимальная теплопроводность наблюдается для составов с концентрацией, близкой к средней.

Предложены феноменологические выражения для концентрационных зависимостей теплопроводности изовалентных твердых растворов.

При *гетеровалентном* изоморфизме с переменным числом ионов в элементарной ячейке точечные дефекты, образующиеся в кристаллах, ассоциируют с образованием различных сложных дефектов (кластеров), размер которых, вместе с релаксированной областью матрицы, составляет несколько нанометров. В целом такие кристаллы при достаточно высокой концентрации второго компонента можно рассматривать как наноккомпозит. Кластеры дефектов являются гораздо более эффективными рассеивающими центрами фононов, чем единичные атомы. Падение теплопроводности с концентрацией при гетеровалентном легировании значительно более существенное, чем при изовалентном, особенно в области низких температур. Систематически наблюдается переход к стеклообразному температурному поведению теплопроводности (монотонному возрастанию ее с температурой), необычный для кристаллических материалов.

Выявлена корреляция концентрационных зависимостей теплопроводности флюоритовых твердых растворов с данными об их дефектной структуре. Кластеры R_4F_{23} , ввиду их меньших размеров и массы, оказывают меньшее рассеивающее действие на фононы, чем кластеры R_6F_{37} . Сменой преобладающего типа кластеров в ряду твердых растворов $\text{Ca}_{0.99}\text{R}_{0.01}\text{F}_{2.01}$ естественно объясняется скачок теплопроводности при переходе от цериевой подгруппы РЗЭ к иттриевой, сопровождающийся также изменением типа температурной зависимости теплопроводности. Соответствующий переход для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ хорошо известен из структурных данных.

В случае одинаковых кластеров и близких геометрических параметров на первый план выходит масса (сравнение иттрия с тяжелыми аналогами по иттриевой подгруппе РЗЭ в твердых растворах $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$).

Выявляется корреляция полученных данных по теплопроводности с другими физическими параметрами твердых растворов, а именно – микротвердостью и особенно – фтор-ионной проводимостью, по которой имеется большой массив данных. Аналогично выглядят изотермы, аналогичным (и определяющим) образом сказывается дефектная структура исследуемых образцов твердых растворов. Только знак эффекта – обратный.

При разработке материалов для лазеров высокой мощности, где важной характеристикой является высокая теплопроводность, помимо выбора матрицы с высокой теплопроводностью необходимо использовать минимально возможную концентрацию легирующей добавки, причем, по возможности используя изовалентный изоморфизм; использование многокомпонентных систем недопустимо.

Важным результатом работы является выявление и многократное подтверждение идентичности теплопроводности разрабатываемой в РФ наноструктурированной оптической фторидной керамики различного состава и монокристаллических аналогов. Различий в поведении теплопроводности керамик, изготовленных методами горячего прессования и горячего формования в исследованных температурных областях (выше $T = 50 \text{ K}$) не установлено.

Перечислены факторы, снижающие теплопроводность:

1. Ионное замещение в матричном составе.
2. Легирование.
3. Усложнение характера легирования – солегирование.
4. Различия валентности, размеров и масс замещающих и замещаемых ионов.
5. Одновременное включение в состав ионов различной валентности.
6. Узкая область существования твердого раствора (малая максимальная концентрация примеси).
7. Отклонение коэффициента распределения ионов примеси от 1.
8. Существование нескольких неэквивалентных устойчивых положений равновесия иона.
9. Наличие посторонних кристаллических фаз.
10. Усложнение матричного состава соединения, переход к многокомпонентным составам и составам, кратным в отношении квазимолекулярных анионов.
11. Наличие механических напряжений в кристалле.
12. Отклонение состава кристалла от стехиометрического.
13. Пористость керамики.
14. Низкая симметрия кристаллической решетки, отсутствие центра симметрии.

Определены также пути и способы увеличения теплопроводности:

1. Выбор матричного состава кристалла, поиски новых матриц.
2. Выбор кристаллического направления оси активного лазерного элемента в случае анизотропного материала.

3. Минимизация содержания легирующих примесей при условии достижения необходимого комплекса генерационных и технологических характеристик кристалла.

4. Выбор оптимального соотношения компонент в случае концентрированных твердых растворов.

5. Упорядочение твердого раствора.

6. Выбор вида легирующих химических элементов с учетом валентности, ионного радиуса и массы.

7. Выбор области рабочих температур активного элемента в случае сильной температурной зависимости теплопроводности лазерного материала.

8. Термическая обработка (высокотемпературный отжиг) с учетом состава газовой атмосферы.

Одним из результатов выполнения работы является актуализация новых интересных вопросов, естественным образом возникших при решении задач исследования. Это, например, вопрос о влиянии на теплопроводность незаполненных кристаллографических позиций в структуре матрицы (форстерит, витлокитоподобные ванадаты и др.). Интересными и перспективными в плане управления теплопроводностью представляются детальные и систематические исследования возможностей упорядочения структуры и релаксирования гетеро-валентных твердых растворов.

Решенные при выполнении работы задачи и полученные результаты уточняют и расширяют имеющиеся теоретические представления о процессах теплопередачи. Однако на сегодняшний день экспериментальные методы определения теплопроводности новых материалов продолжают иметь бесспорный приоритет.

Автор выражает свою признательность целому ряду коллег и сотрудников за участие и помощь в проведении исследований. Особо автор благодарен Моисееву Н.В. и Матовникову А.В. за калориметрические измерения, Сидорову А.А. за проведение рентгеновских исследований (и/или помощь при их проведении), Поповой Е.А. за оформление рукописи. Трудно переоценить участие в работе профессора Федорова П.П.

Основные публикации автора по теме диссертации:

1. Анизотропия теплопроводности гадолиний галлиевого граната в диапазоне температур 6 – 300 К / П.А. Попов, А.В. Антонов, И.А. Иванов, А.А. Сидоров // Физика твёрдого тела. 1989. Т. 31, № 10. С. 287-289 (0,2/0,1 п.л.).

2. Теплопроводность и термические свойства замещённого гексагаллата стронция $\text{SrGa}_{11}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{19}$ в интервале температур 5 – 300 К / Н.Н. Сирота, П.А. Попов, А.А. Сидоров, В.И. Кутуков, Н.В. Моисеев, Г.В. Егоров, В.Р. Генрихсон, В.Ф. Клепцин, В.И. Стрелов // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321, № 1. С. 91-94 (0,3/0,2 п.л.).

3. Thermal conductivity of rare-earth scandium garnets and their solid solutions / P.A. Popov, N.N. Sirota, E.V. Zharikov, A.I. Zagumennyi, I.A. Ivanov, G.B. Lutts // Laser Physics. 1991. Vol. 1, № 4. P. 466-469 (0,3/0,2 п.л.).

4. Сирота Н.Н., Попов П.А., Иванов И.А. Теплопроводность и длина свободного пробега фононов в некоторых галлиевых гранатах // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317, № 5. С. 1119-1123 (0,3/0,2 п.л.).

5. 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. Моисеев, Г.В. Егоров, В.И. Стрелов, В.А. Пугачев // Физика твёрдого тела. 1992. Т. 34, № 1. С. 210-214 (0,3/0,1 п.л.).
6. Теплопроводность соактивированных хромом гадолиний-скандий-алюминиевых гранатов / П.А. Попов, Н.Н. Сирота, Е.В. Жариков, А.И. Загуменный, Г.Б. Лутц // Физика твёрдого тела. 1992. Т. 34, № 3. С. 3599-3602 (0,3/0,2 п.л.).
7. Сирота Н.Н., Попов П.А., Иванова И.А. Теплопроводность и средняя длина свободного пробега фононов в монокристалле калиций-галлий-германиевого граната // Физика твёрдого тела. 1992. Т. 34, № 3. С. 279-280 (0,13/0,1 п.л.).
8. Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A. The thermal conductivity of monocrystalline gallium garnets doped with rare-earth elements and chromium in the range 6 – 300°K // Cryst. Res. Technol. 1992. Vol. 27, № 4. P. 533-543 (0,7/0,5 п.л.).
9. Thermal conductivity of laser Crystals on Base of YAG and YSAG / A.I. Zagumeimyi, G.B. Lutts, P.A. Popov, N.N. Sirota, I.A. Shcherbacov // Laser Physics. 1993. Vol. 3, P. 1064-1065 (0,13/0,1 п.л.).
10. GdVO₄ – новая среда для твёрдотельных лазеров: некоторые оптические и тепловые характеристики кристаллов, легированных Nd³⁺, Tm³⁺, Er³⁺ / П.А. Студеникин, А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, П.А. Попов, И.А. Щербаков // Квантовая электроника. 1995. Т. 22, № 12. С. 1199-1202 (0,3/0,1 п.л.).
11. Теплоёмкость и теплопроводность силикогаллата лантана / П.А. Попов, Г.В. Егоров, Ю.В. Писаревский, С.Н. Иванов, П.А. Сенющенко, Б.В. Милль // Физика твёрдого тела. 1996. Т. 38, № 1. С. 317-320 (0,3/0,1 п.л.).
12. Теплофизические свойства керамического нитрида алюминия / С.Н. Иванов, П.А. Попов, Г.В. Егоров, А.А. Сидоров, Б.И. Корнев, Л.М. Жукова, В.П. Рябов // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 1. С. 93-96 (0,3/0,1 п.л.).
13. Теплопроводность кристалла GdVO₄: Tm³⁺ и генерационные характеристики микрочип-лазера на его основе / А.И. Загуменный, Ю.Д. Заварцев, П.А. Студеникин, В.И. Власов, И.А. Щербаков, Х. Висс, В. Лютти, Х.П. Вебер, П.А. Попов // Квантовая электроника. 1999. Т. 27, № 1. С. 16-18 (0,2/0,1 п.л.).
14. Теплопроводность оптической керамики CaF₂ / П.А. Попов, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, А.Н. Смирнов, П.Л. Смолянский, П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Докл. РАН. 2007. Т. 412, № 2. С. 185-187 (0,2/0,1 п.л.).
15. Исследование теплопроводности гексаборидов лантана LaB₆ и самария SmB₆ в интервале температур 6 – 300 К / П.А. Попов, В.В. Новиков, А.А. Сидоров, Е.В. Максименко // Неорган. материалы. 2007. Т. 43, № 11. С. 1324-1328 (0,3/0,2 п.л.).
16. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x} / П.А. Попов, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Докл. РАН. 2008. Т. 421, № 2. С. 183-185 (0,2/0,1 п.л.).
17. Теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов / А.И. Загуменный, П.А. Попов, Ф. Зерроук, Ю.Д. Заварцев, С.А. Кутовой, И.А. Щербаков // Квантовая электроника. 2008. Т. 38, № 3. С. 227-232 (0,4/0,3 п.л.).
18. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x} / П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Докл. РАН. 2008. Т. 421, № 5. С. 614-616 (0,2/0,1 п.л.).

19. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ / П.А. Попов, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Докл. РАН. 2008. Т. 419, № 5. С. 615-617 (0,2/0,1 п.л.).
20. Теплопроводность γ -облученных монокристаллов LiF / Т.Т. Басиев, В.А. Конюшкин, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, П.А. Попов, П.П. Федоров // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34, № 16. С. 48-52 (0,3/0,2 п.л.).
21. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF_3 , где $\text{M}=\text{Li, Na}$; $\text{R}=\text{PЗЭ}$ / П.А. Попов, П.П. Федоров, В.В. Семашко, С.Л. Кораблева, М.А. Марисов, Е.В. Гордеев, В.М. Рейтеров, В.В. Осико // Докл. РАН. 2009. Т. 426, № 1. С. 32-35 (0,3/0,1 п.л.).
22. Теплопроводность легированных хромом монокристаллов александрита / Д.А. Винник, П.А. Попов, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов // Докл. РАН. 2009. Т. 428, № 4. С. 469-470 (0,13/0,1 п.л.).
23. Теплофизические параметры кристалла LBO / С.Г. Гречин, А.В. Зуев, А.Е. Кох, Н.В. Моисеев, П.А. Попов, А.А. Сидоров, А.С. Фокин // Квантовая электроника. 2010. Т. 40, № 6. С. 509-512 (0,3/0,1 п.л.).
24. Теплопроводность, теплоемкость и термодинамические функции монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / П.А. Попов, Н.В. Моисеев, В.Н. Шлегель, Н.В. Иванникова // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 9. С. 1729-1731 (0,2/0,1 п.л.).
25. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. Теплопроводность монокристаллов со структурой флюорита: фторид кадмия // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 3. С. 469-473 (0,3/0,2 п.л.).
26. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. Переход от кристаллического к стеклообразному поведению теплопроводности в тройных твердых растворах из фторидов бария, стронция и РЗЭ // Неорганические материалы. 2010. Т. 45, № 5. С. 621-625 (0,3/0,2 п.л.).
27. Теплопроводность и теплоемкость монокристаллов α - и β - BaB_2O_4 / П.А. Попов, Н.В. Моисеев, А.Е. Кох, К.А. Кох // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 2. С. 205-209 (0,3/0,1 п.л.).
28. Теплопроводность монокристаллов Al_2O_3 , легированных Cr , V и Ti , в интервале температур 50 – 300 К / П.А. Попов, В.Д. Соломенник, Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, Л.С. Машковцева // Вестник Южно-Уральского государственного университета, 2011. Вып. 4, № 10(227). С. 102-105 (0,3/0,1 п.л.).
29. Thermal conductivity of pure and Cr^{3+} and Ti^{3+} doped Al_2O_3 crystals in 50 – 300 K temperature range / P.A. Popov, V.D. Solomennik, P.B. Belyaev, L.A. Litvinov, V.M. Puzikov // Functional Materials. 2011. Vol. 18, № 4. P. 476-480 (0,3/0,1 п.л.).
30. Теплопроводность монокристаллических и керамических образцов на основе LaF_3 / П.А. Попов, Н.В. Моисеев, А.В. Филимонова, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, Т.Т. Басиев, В.В. Осико, А.Н. Смирнов, И.А. Миронов // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 3. С. 361-366 (0,4/0,2 п.л.).
31. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в интервале температур 50 – 300 К / П.А. Попов, В.Д. Соломенник, Е.Е. Ломонова, М.А. Борик, В.А. Мызина // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, № 3. С. 615-618 (0,3/0,1 п.л.).
32. Теплопроводность и тепловое расширение кристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 / П.А. Попов, В.Д. Соломенник, А.И. Зайцев, А.В. Замков, М.В. Горев // Докл. РАН. 2012. Т. 442, № 4. С. 462-464 (0,2/0,1 п.л.).

33. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$ / П.А. Попов, П.П. Федоров, В.М. Рейтеров, И.А. Миронов, Е.А. Гарибин, В.В. Осико // Докл. РАН. 2012. Т. 443, № 3. С. 304-306 (0,2/0,1 п.л.).
34. Теплопроводность оптической керамики твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ / П.А. Попов, П.П. Федоров, Е.А. Гарибин, А.Н. Смирнов, П.Е. Гусев // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, № 5. С. 588-591 (0,3/0,1 п.л.).
35. $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ laser ceramics / M.Sh. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, S.V. Kouznetsov, M.A. Krutov, I.A. Mironov, V.V. Osiko, P.A. Popov // Opt. Materials. 2013. Vol. 35, Iss. 3. P. 444-450 (0,4/0,1 п.л.).
36. Термодинамические свойства гетеровалентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ / Н.В. Моисеев, П.А. Попов, П.П. Федоров, Е.А. Гарибин, В.М. Рейтеров // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 3. С. 333-336 (0,3/0,1 п.л.).
37. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Теплопроводность кристалла пирита FeS_2 в интервале температур 50 – 300 К // Кристаллография. 2013. Т. 58, № 2. С. 314-316 (0,2/0,1 п.л.).
38. Попов П.А., Лугинина А.А., Федоров П.П. Теплопроводность монокристаллов изовалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Co}$) // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 4. С. 445-448 (0,3/0,2 п.л.).
39. Тепловое расширение твердых растворов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) с дифторидами переходных и трифторидами РЗ металлов / А.А. Сидоров, П.А. Попов, С.В. Аксенов, А.И. Бегунов, П.П. Федоров // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 5. С. 554-556 (0,2/0,1 п.л.).
40. Федоров П.П., Попов П.А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4, № 1. С. 148-159 (0,8/0,3 п.л.).
41. Progress in fluoride laser ceramics / M.E. Doroshenko, A.A. Demidenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, H. Jelinkova, V.A. Konyshkin, M.A. Krutov, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, P.A. Popov, Jan Shulc // Phys. Status Solidi C. 2013. Vol. 10, № 5. P. 952-957 (0,4/0,1 п.л.).
42. Влияние ячеистой субструктуры на теплопроводность гетеровалентных твердых растворов фторидов / П.А. Попов, В.А. Конюшкин, Т.Т. Накладов, С.В. Кузнецов, С.А. Скробов // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 1. С. 91-93 (0,2/0,1 п.л.).
43. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. Теплопроводность кристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. 2014. Т. 456, № 1. С. 32-35 (0,3/0,2 п.л.).
44. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0,679}\text{Cd}_{0,321}\text{F}_2$ / П.А. Попов, А.В. Матовников, Н.В. Моисеев, И.И. Бучинская, Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин, Е.А. Сульянова, Б.П. Соболев, М.А. Крутов // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 1. С. 128-132 (0,3/0,1 п.л.).
45. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ / П.А. Попов, Н.В. Моисеев, Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин, Е.А. Сульянова, Б.П. Соболев, В.А. Конюшкин, П.П. Федоров // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 1. С. 133-139 (0,4/0,1 п.л.).
46. Поликристаллический лазерный материал: патент 2431910 РФ / Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, А.А. Демиденко, А.Н. Смирнов, И.А. Миронов, К.В. Дукельский, Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, В.В. Осико, П.А. Попов, П.П. Федоров заявл. 06.05.10; опубл. 20.10.2011. Бюлл. № 29.
47. Попов П.А. Теплопроводность оптических оксидных кристаллов. Брянск: Ладомир, 2010. 152 с. (9,5/9,5 п.л.).

48. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск; Группа компаний «Десяточка», 2012. 210 с. (13/10 п.л.).
49. New Strong Piezoelectric $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ with Temperature Compensation Cuts / Yu.V. Pisarevsky, P.A. Senushencov, B.V. Mill, P.A. Popov // Proc. 1995 IEEE Int. Frequency Control Symposium. 31 may-2 June 1995, San Francisco, California, USA. Ed. John R. Vig. P. 653-656 (0,3/0,1 п.л.).
50. GdVO_4 crystals with Nd^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} ions for diode pumped microchip laser / A.I. Zagumennyi, Yu.D. Zavartsev, P.A. Studenikin, I.A. Shcherbacov, A.F. Umyskov, P.A. Popov, V.B. Ufimtsev // Solid State laser: Proc. SPIE The Int. Society for Optical Engineering. San Jose, California, USA, 1996. Vol. 2698. P. 182-192 (0,7/0,1 п.л.).
51. Terbium gallium garnet for high average power Faraday isolators: Modern aspects of growing and characterization / I.A. Ivanov, A.M. Bulkanov, E.A. Khazanov, I.B. Mukhin, O.V. Palashov, V.B. Tsvetkov, P.A. Popov // High Power Laser Beams: Proc. of Int. Conf. Nizhny Novgorod-Yaroslavl-N. Novgorod, 2006. P. 76-77 (0,13/0,03 п.л.).
52. Growing, thermalphysic and spectroscopic characterization of Yb^{3+} : $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$ and Yb^{3+} : LiLuF_4 laser crystals / A.S. Yasukevich, A.V. Mandrik, N.V. Kuleshov, E.Yu. Gordeev, S.L. Korableva, A.K. Naumov, V.V. Semashko, P.A. Popov // Summary on ICONO-LAT. Minsk, 2007. 481P.LO1-30 (0,06/0,01 п.л.).
53. High efficient diode pumped mixed vanadate crystal $\text{Nd}:\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4$ laser / Yu.D. Zavartsev, A.I. Zagumennyi, Yu.L. Kalachev, S.A. Kutovoi, V.A. Mikhailov, V.V. Podreshetnikov, P.A. Popov, I.A. Shcherbakov // Advanced Lasers and Systems: Proc. SPIE 6731 Int. Conf. on Lasers, Applications, and Technologies 2007. Minsk, Belarus, 2007. Vol. 1. P. 6731-61 (9 pages) (0,6/0,1 п.л.).
54. Теплопроводность неорганических фторидов / П.А. Попов, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев // Современные неорганические фториды: Труды третьего междуна. сибирского семинара "INTERSIBFLUORINE – 2008". Владивосток, 2008. С. 96-100 (0,3/0,2 п.л.).
55. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность оптических фторидных материалов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах -ФАГРАН-2010: Сб. матер. V Всерос. конф. Воронеж, 2010. Т. 2. С. 594-595 (0,13/0,1 п.л.).
56. Synthesis and Research of Fluoride Laser Nanoceramics / P.P. Fedorov, V.V. Osiko, S.V. Kuznetsov, E.A. Garibin, A.N. Smirnov, P.A. Popov // 7-th Ceramics Symposium: Intern. Symp. on Transparent ceramics for Photonic Applications: Proc. Intern. Symp. Singapore, 2011. P. 23-24 (0,13/0,02 п.л.).
57. Spectroscopic and oscillation properties of Pr^{3+} ions in $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$ solid solutions / M. Doroshenko, T. Basiev, V. Konyushkin, A. Papashvili, O. Alimov, V. Osiko, P. Popov, G. Huber, F. Reichert, M. Fechner // Lasers, Sources, and Related Photonic Devices: Proc. conf. OSA Technical Digest. Rancho Bernardo Inn, San Diego, California, USA, 2012. paper AT4A.21. (3 pages) (0,2/0,02 п.л.).
58. Попов П.А. Теплопроводность твердотельных оптических материалов на основе неорганических оксидов и фторидов // Сборник трудов 13-й Междуна. научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». 2014. С. 105-109 (0,3/0,3 п.л.).