

# ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Al_2O_3$ , ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, V И Ti, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 50–300 К

П.А. Попов, Д.А. Винник, С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов,  
Л.С. Машковцева, В.Д. Соломенник

Экспериментально исследована теплопроводность пяти образцов корунда с различными примесями: 0,15 ат. % V, 0,5 ат. % Ti, 1,0, 1,25 и 1,5 ат. % Cr. Для образца с примесью Ti теплопроводность оказалась характерной для кристалла с существенной дефектностью.

*Ключевые слова:* монокристаллы, корунд, теплопроводность, фононы.

## Введение

Кристаллы окиси алюминия  $Al_2O_3$  издавна являлись объектами исследования различных физических характеристик, в том числе теплопроводности. Кристаллическая матрица  $\alpha$ -модификации этого соединения относится к дитригонально-скаленоэдрическому классу симметрии 3m. Эти кристаллы очень хорошо проводят тепло, что, впрочем, предполагает высокую чувствительность теплопроводности к вносимым при легировании дефектам. А это обстоятельство, в свою очередь, обуславливает значительную вариабельность величин теплопроводности различающихся по составу и термообработке корундовых кристаллов даже при достаточно высоких температурах, например, комнатных [1]. Существующая теория не позволяет надежно рассчитывать такую кинетическую характеристику материала, как теплопроводность [2]. Поэтому экспериментально определенная температурная зависимость теплопроводности является полезной сертификационной характеристикой производимого кристаллического сырья, тесно связанной с его структурными особенностями.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование в широком интервале температур ряда выращенных в НИУ «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск) корундовых кристаллов с различным легирующим составом.

## Экспериментальная часть

Все кристаллы были выращены на основе  $Al_2O_3$  по методу Степанова на индукционных установках «Кристалл-3М» в аргоновой среде из молибдено-графитовой ростовой системы. Технология роста описана в работе [3]. В первом образце концентрация примеси ионов  $V^{5+}$  была оценена как 0,15 ат. %. Во втором усредненное по объему содержание ионов  $Ti^{4+}$  было оценено 0,5 ат. %. Три остальных образца содержали различное количество ионов  $Cr^{3+}$ : 1,0, 1,25 и 1,5 ат. %. Примесный состав определялся методом растровой электронной микроскопии. Длинные оси образцов совпадали с направлением кристаллографической оси *c*.

Теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока в интервале температур 50 – 300 К. Образцы представляли собой цилиндры длиной 40 мм с различными диаметрами (табл. 1). Расстояние между датчиками температуры составляло 20 мм. Техника измерений описана в работе [4]. Погрешность определения величины теплопроводности не превышала 5 %, воспроизводимость результатов была не хуже 3 %.

Таблица 1

Геометрические размеры исследуемых образцов

Легирующая примесь	V	Cr (1,0 %)	Cr (1,25 %)	Cr (1,5 %)	Ti
Диаметр, мм	3,9	3,9	3,5	5,3	3,6

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены графики зависимостей теплопроводности исследуемых образцов от значений температур. Численные значения теплопроводности представлены в табл. 2.

Как видно из графиков на рис. 1, для всех исследуемых образцов, за исключением Ti-содержащего, характерны высокие значения величины теплопроводности  $k$  и степени температурной зависимости теплопроводности. При описании  $k(T)$  степенной функцией  $T^n$  в области комнатной температуры показатель степени  $n$  становится существенно больше 1. Это можно объяснить тем обстоятельством, что исследованные температуры весьма далеки от достаточно высокого значения характеристической температуры кристалла  $Al_2O_3$ .

На рис. 2 приведен график температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  для образца рубина, содержащего 1 ат. % Cr. При расчетах  $l(T)$  использовались calorиметрические данные из справочника [5], а в качестве средней скорости распространения фононов, с учетом данных из [6], была принята величина  $v = 8$  км/с. Тот факт, что при температуре  $T = 300$  К значение  $l$  в четыре раза превосходит наибольший параметр  $c$  кристаллической ячейки  $Al_2O_3$ , позволяет кривой  $l(T)$  при указанной температуре круто снижаться по закону  $T^{-2,3}$  и, несмотря на продолжающийся значительный рост теплоемкости [5], по закону  $T^{-1,4}$  снижаться величине теплопроводности  $k(T)$ . В интервале 80–150 К значения  $l$  наиболее чувствительны к изменению температуры. В области 50–80 К снижение температуры приводит к замедлению роста функции  $l(T)$ , что, вероятно, связано с проявлением фононного рассеяния на примесях [7].

По абсолютной величине значения теплопроводности исследованных образцов занимают промежуточное положение среди широко варьирующихся соответствующих данных, полученных для кристаллов  $Al_2O_3$  другими авторами [8–10]. Вариации величин  $k$  в области комнатной температуры, вероятно, связаны с влиянием легирующих ионов, имеющих большие значения эффективного радиуса, чем изоморфно замещаемые  $Al^{3+}$ , на размеры кристаллической ячейки.

В области низких температур наблюдается наибольшее расхождение кривых  $k(T)$ . Тот факт, что при  $T = 50$  К значение  $k$  для кристалла рубина с наибольшим содержанием хрома – 1,5 ат. % – оказалось выше, чем у кристалла с концентрацией 1,25 ат. %, можно объяснить различием в геометрических размерах образцов. Как показано в работе [10], в области температур  $T = 50$  К при исследовании теплопроводности корундовых кристаллов необходимо учитывать размерный эффект.

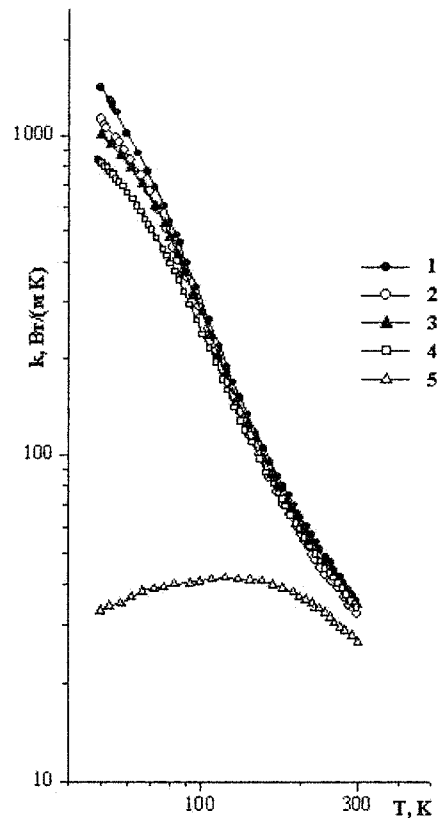


Рис. 1. Графики температурной зависимости теплопроводности монокристаллов  $Al_2O_3$  с различными легирующими примесями: 1 – 1% Cr; 2 – 1,5% Cr; 3 – 1,25% Cr; 4 – 0,15% V; 5 – 0,5% Ti

Таблица 2

Сглаженные значения теплопроводности

T, К	k, Вт/(м К)				
	V	Cr (1,0)	Cr (1,25)	Cr (1,5)	Ti
50	825	1411	1000	1120	33,1
60	662	1005	817	874	36,2
70	516	745	640	668	38,4
80	407	545	488	485	39,6
90	313	400	363	365	40,5
100	244	307	284	282	41,0
110	199	237	219	216	41,6
120	161	188	176	172	41,8
130	133	155	147	141	41,7
140	113	132	123	118	41,4
150	99,0	113	107	100	41,0
160	87,2	98,0	91,4	87,0	40,4
170	78,2	87,0	82,6	77,3	39,7
180	71,0	78,9	74,2	70,0	38,9
190	63,8	71,9	67,0	64,0	38,0
200	59,1	64,8	61,8	58,0	37,0
210	54,2	60,2	56,9	53,3	35,9

T, К	k, Вт/(м К)				
	V	Cr (1,0)	Cr (1,25)	Cr (1,5)	Ti
220	50,5	55,7	53,2	49,0	34,8
230	47,4	51,8	50,1	45,8	33,8
240	44,5	48,7	47,4	43,2	32,6
250	42,6	46,1	44,7	41,3	31,5
260	40,7	43,5	42,5	39,3	30,5
270	38,7	41,3	40,6	37,4	29,4
280	36,9	39,1	38,5	35,4	28,6
290	35,5	37,2	36,6	33,9	27,7
300	34,0	35,6	35,0	32,8	26,9

Малое количество ионов  $V^{3+}$  оказалось ответственным за существенно более низкую теплопроводность, чем у рубиновых кристаллов, в области самых низких исследованных температур. В статье [8] отмечалось проявление резонансного фоннного рассеяния в кристалле  $Al_2O_3$  на ионах  $V^{3+}$  при  $T = 53$  К. Более высокую теплопроводность, чем у нашего образца  $Al_2O_3:V^{3+}$ , можно связать с большим диаметром образца, исследованного в [8] (5 мм) и с меньшим содержанием в нем допанта (1115 ppm).

Для Ti-содержащего образца полученная кривая  $k(T)$  оказалась характерной не для монокристалла с простым химическим составом, а для высококонцентрированного твердого раствора. Малая высота и размытость по температуре максимума  $k(T)$  свидетельствует о дефектности структуры кристалла. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  для этого образца, тем не менее, в области комнатной температуры существенно сильнее  $T^{-1}$ .

Заметим, что по сравнению с  $Cr^{3+}$  ионы  $Ti^{3+}$ , также изоморфно замещающие в кристалле  $Al_2O_3$  ионы  $Al^{3+}$ , при существенно меньших количествах заметно повышают дефектность структуры корунда. Это связано с относительно малым значением коэффициента распределения титана в кристалле  $Al_2O_3$ . По-видимому, неоднородность распределения ионов  $Ti^{3+}$  в объеме исследованного образца и возникшие механические напряжения явились причиной существенного фоннного рассеяния в широкой температурной области.

**Заключение**

Как показывают экспериментальные результаты, допаны  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ti^{3+}$  имеют различное влияние на значения величины теплопроводности  $k(T)$ . Следует подчеркнуть, что значения теплопроводностей для ванадиевых и хромовых корундов находятся в пределе допустимого. Также следует отметить, что поскольку теплопроводность Ti-содержащих образцов проявляет нетривиальный характер, то они должны стать объектом дальнейших исследований. Возможно, в случае применения метода Степанова для выращивания качественных Ti-содержащих кристаллов требуются его модификации.

**Литература**

1. Теплопроводность твердых тел: Справочник / под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
2. Берман, Р. Теплопроводность твердых тел / Р. Берман. – М.: Мир, 1979. – 286 с.
3. Разработка ростовых систем для выращивания монокристаллов хризоберилла и лейкосапфира, а также их окрашенных разновидностей методом Степанова / Д.А. Винник,

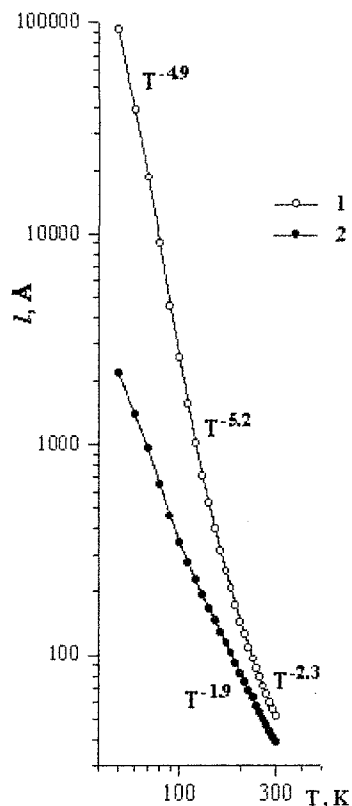


Рис. 2. Графики температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов в образцах монокристаллов  $Al_2O_3$ , содержащих примеси: 1 – 1 % Cr; 2 – 0,5 % Ti

С.А. Арчугов, Г.Г. Михайлов, С.М. Лукавый // Сборник трудов VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2006. – 510 с.

4. Sirota, N.N. The Thermal Conductivity of Monocrystalline Gallium Garnets Doped with Rare-Earth Elements and Chromium in the Range 6–300 K / N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov // Cryst. Res. Technol. – 1992. – V. 27, № 4. – P. 535–543.

5. Landolt–Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6 Auflage. Band II. Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. Teil 4. Kalorische Zustandsgrößen. Berlin, Germany: Springer-Verlag. – 1961. – 863 S.

6. Ultrasonic Transducer Materials / ed. by O.E. Mattiat. – N.-Y.: Plenum Press. – 1971. – 185 p.

7. Оскотский, В.С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность // В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. – Л.: Наука, 1972. – 159 с.

8. De Göer, A.M. Etude dions des metaux de transition dan  $Al_2O_3$  a l'aide de mesures de conductivite thermique a basses temperatures / A.M. De Göer // J. de Physique. – 1969. – V. 30. – P. 389–400.

9. Slack, G.A. Thermal Conductivity of  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgAl_2O_4$ , and  $Fe_3O_4$  Crystals from 3 to 300 K / G.A. Slack // Physical Review. – 1962. – V. 126. – Issue 2. – P. 427–441.

10. Berman, R. Thermal conduction in artificial sapphire crystals at law temperatures / E.L. Foster, J.M. Ziman // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. The Royal Society. – 1955. – P. 130.

Поступила в редакцию 9 ноября 2010 г.

## TERMAL CONDUCTIVITY OF MONOCRYSTALS $Al_2O_3$ DOPED WITH Cr, V AND Ti IN THE TEMPERATURE RANGE 50–300 K

Thermal conductivity of corundum samples with different admixtures: 0,15 at. % V, 0,5 at. % Ti, 1,0, 1,25 and 1,5 at. % Cr was analysed. Thermal conductivity of a crystal with Ti admixture was one for crystal with significant structure imperfection.

*Keywords:* monocrystals, corundum, thermal conductivity, phonons.

**Popov Pavel Arkadyevich** is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics, Bryansk State University.

**Попов Павел Аркадьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Брянский государственный университет.

**Vinnik Denis Aleksandrovich** is Cand. Sc. (Technical), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Винник Денис Александрович** – кандидат технических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.  
e-mail: denwin@rambler.ru

**Archugov Sergei Aleksandrovich** is Cand. Sc. (Technical), the leading electrical engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Арчугов Сергей Александрович** – кандидат технических наук, ведущий инженер-электронщик, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Mikhailov Gennady Georgievich** is Dr. Sc. (Technical), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, South Ural State University.

**Михайлов Геннадий Георгиевич** – доктор технических наук, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Mashkovtseva Liubov Sergeevna** is Engineer, Department of Physical Chemistry, South Ural State University

**Машковцева Любовь Сергеевна** – инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Solomennik Victor Dmitrievich** is Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics, Bryansk State University.

**Соломенник Виктор Дмитриевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей физики, Брянский государственный университет.